

* 文章编号:2096-398X(2017)05-0001-04

复合涂层改善对位芳纶纸亲水性能的研究

赵永生^{1,2}, 司联蒙¹, 陆赵情¹, 党婉斌¹

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 轻化工程国家级实验教学示范中心 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘 要:利用一种多巴胺(DA)/正硅酸乙酯(TEOS)复合涂层,通过沉积的方法改善对位芳纶纸的表面惰性,提高其亲水性能.采用原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)观察其表面形貌,发现处理后的纸页表面变得更加粗糙,且表面有细小颗粒的生成,之后利用能谱仪(EDS)、热重分析仪(TGA)对纸页的元素分布及热稳定性进行表征和分析,进一步证明复合涂层的成功涂覆.最后经过动态吸收接触角测量发现,其接触角由未处理时的 96.80°变为 39.98°,亲水性能显著提高.

关键词:对位芳纶纸;复合涂层;亲水性能
中图分类号:TQ242⁺.73 **文献标志码:**A

Study on improving the hydrophilic properties of para-aramid paper by hybrid coating

ZHAO Yong-sheng^{1,2}, SI Lian-meng¹, LU Zhao-qing¹, DANG Wan-bing¹

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Paper-marking Technology and Specialty Paper, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract:In this paper, a hybrid coating containing dopamine (DA)/tetraethyl orthosilicate (TEOS) was fabricated to improve the surface inertness of para-aramid paper and its hydrophilicity by deposition. Atomic Force Microscope (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to observe the apparent morphology of the coated para-aramid paper. It was found that the surface of the treated paper became rougher along with a small number of particles. Then the Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and Thermogravimetric Analyzer (TGA) were used to characterize the element distribution and thermal stability of the paper indicating successful coating of the hybrid coating onto the paper. Finally, the dynamic absorption contact angle measurement was carried out. The contact angle decreased from 96.80° to 39.98°, demonstrating a significantly improved hydrophilic performance.

Key words:para-aramid paper; hybrid coating; hydrophilicity

* 收稿日期:2017-08-15
基金项目:华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(201727); 陕西科技大学自然科学基金预研基金项目(2016GBJ-07)
作者简介:赵永生(1988—),男,甘肃兰州人,副教授,博士,研究方向:高性能纤维纸基功能材料

0 引言

对位芳纶纸(也称对位芳纶纸基材料)是以对位芳纶短切纤维和对位芳纶沉析纤维为原料,经过现代湿法造纸工艺和热压成型技术得到的一种高性能片状纸基复合材料^[1]. 因其具有优异的机械性能、介电性能、耐高温性能、良好的化学稳定性和轻量化等特点^[2-5],被广泛应用于高温绝缘、蜂窝结构、轻质结构、高性能电子器材等领域,尤其是在高铁、通信、航天航空、国防军事等高科技领域有着举足轻重的地位.

尽管对位芳纶纸的机械、化学等性能优异,但是由于其原料中的短切纤维分子链排列取向度高,结晶度高,表面光滑,比表面积小,缺少化学活性基团^[6,7]等,致使对位芳纶纸表面呈惰性、浸润性差,与其他基体制备的复合材料的界面粘结性差,严重限制了芳纶复合材料的性能和应用,因此有必要对芳纶纸的表面进行一定的改性处理.

目前,许多学者尝试多种方法处理芳纶纤维,流行的处理方法包括采用混酸刻蚀增加表面羧基含量^[8],表面离子化^[9],等离子体处理^[10],表面氟化处理等^[11]. 但是,这些方法对于纤维表面都有一定程度的损伤甚至破坏,对纤维的性能产生不良影响. 因此,本文采用一种绿色且温和的处理方法来改善芳纶纸表面亲水性及综合性能.

采用多巴胺(DA)/正硅酸乙酯^[12](TEOS)协同反应在对位芳纶纸的表面构筑复合涂层,通过简单的沉积法在纸页表面引入大量的活性基团. 本实验将纸页浸渍于 DA/TEOS 混合溶液中,DA 会在溶解氧的条件下发生自聚合于纸页表面形成聚多巴胺薄层,这种薄层表面含有大量的活性基团,为纸页表面二次功能化提供良好的平台^[13-16],之后再引入正硅酸乙酯(TEOS). 整个处理过程操作简单、无毒、可控. 通过这种方法处理的对位芳纶纸,不仅改善了纸页表面惰性的问题,而且显著提高了纸页的亲水性能,拓宽了其在复合材料领域的应用.

1 实验部分

1.1 实验原料及药品

对位芳纶短切纤维(简称短切纤维),长度 4~6 mm,直径 10 μm ,分子量 14~15 万,由河北硅谷化工有限公司提供;对位芳纶沉析纤维(简称沉析纤维),分子量 12~13 万,日本帝人公司提供;聚氧化乙烯(PEO),相对分子量约为 300~400 万,日本助友精化株式会社提供;十二烷基苯磺酸钠(LAS)、多巴胺(DA)、四乙氧基硅烷(TEOS)、乙醇(分析纯)、三羟甲基氨基甲烷. 以上试剂均有国

内某公司提供.

1.2 实验仪器

990270 纤维疏解机,瑞典 Lorentzen & Wetter 生产;DT10-200 纸页成形器,咸阳通达轻工设备有限公司生产;SPA400-SPI3800N 原子力显微镜(AFM),美国 Agilent 公司生产;VEGA 3 SBH 扫描电子显微镜(SEM)+能谱仪(EDS),捷克 TESCAN 公司生产;VERTEX 70 傅里叶红外光谱仪(FT-IR),德国 Bruker 公司;TGA Q500 热重分析仪(TG),美国 TA 公司生产;DAT1100 动态吸收接触角测试仪,瑞典 FIBRO 公司生产.

1.3 实验内容

1.3.1 对位芳纶纸的抄造

用浓度为 1.2×10^{-3} mol/L 的 LAS 溶液,在温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下对短切纤维清洗 30 min,以除去表面的上浆剂或油渍,然后洗净、烘干备用. 之后再将其与经过 PFI 磨浆处理的沉析纤维按比例为 3:7 混合,加入 0.3% 的 PEO(浓度为 0.05%)作为分散剂(相对绝干纤维),利用纤维疏解机分散成悬浮液,最后经过成形、压榨和干燥得到定量为 45 g/m^2 的对位芳纶纸.

1.3.2 对位芳纶纸的改性

A 溶液:2.0 g/L 的 DA 水溶液,加入三羟甲基氨基甲烷调节溶液 pH 值至 8.5;B 溶液:25 mL 乙醇溶液中加入 0.9 g TEOS 搅拌均匀.

将 A 和 B 溶液混合均匀,纸页置于混合溶液在室温条件下处理 24 h,待反应结束后用去离子水和乙醇反复多次清洗,最后于真空干燥箱内在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 4 h,得到表面涂覆有复合涂层的芳纶纸.

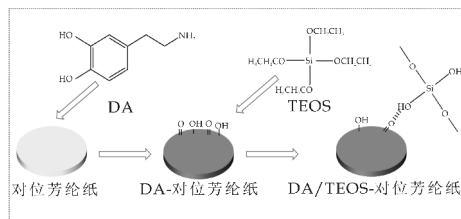


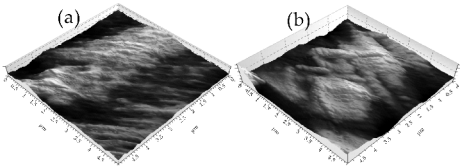
图 1 复合涂层处理对位芳纶纸的原理图

2 结果与讨论

2.1 复合涂层处理对对位芳纶纸表面形貌的影响

图 2 为复合涂层处理前后对位芳纶纸表面状况. 从图 2(a)中可以看出未经复合涂层处理的纸页表面凹凸不平,比较粗糙,其 RMS 值为 20.9 nm;而图 2(b)中经过复合涂层处理的纸页 RMS 值为 50.3 nm,表面变得更加粗糙. 对比图 2 中的(a)、(b)可以看出,(a)表面主要是一些较小的凸起,而(b)的表面是一些较大的凸起,原因可能是

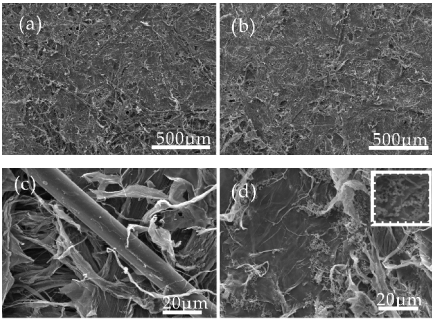
复合涂层附于纸页表面,使得小的凸起变大,表面变得更加粗糙.为了进一步验证复合涂层是否成功的涂覆于纸页表面,利用扫描电镜进一步观察及分析.



(a) 未经复合涂层处理的对位芳纶纸(RMS=20.9 nm)
(b) 复合涂层处理后的对位芳纶纸(RMS=50.3 nm)

图 2 复合涂层处理前后的对位芳纶纸原子力显微镜图

图 3 为复合涂层处理前后对位芳纶纸的 SEM 图.从图 3(a)中可以看出,未经复合涂层处理的对位芳纶纸表面棒状的长纤维即短切纤维,清晰可见.图 3(b)中经过复合涂层处理的对位芳纶纸表面短切纤维相对比较模糊,原因是复合涂层涂覆于纸页表面,在其表面形成了薄层,对纤维具有一定的遮挡作用,使得纤维难以被观察到,导致图 3(b)中纸页表面的短切纤维相对模糊.为了进一步观察复合涂层处理前后纸页表面的变化情况,将图 3 中的(a)、(b)进行放大得到了(c)、(d).从图 3(d)中可以看出,经过复合涂层处理的纸页表面出现了许多絮状小颗粒,而这些物质并未在图 3(c)中出现,猜测可能是复合涂层中的 TEOS,为了证明该物质,对纸页的表面元素进行了表征及分析.



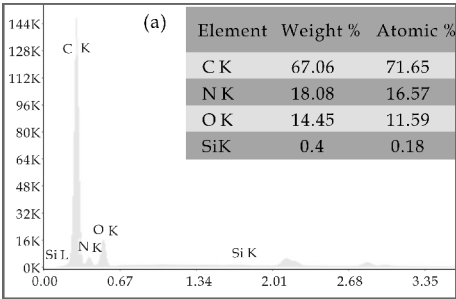
(a) 未经复合涂层处理的对位芳纶纸(×150) (b) 复合涂层处理后的对位芳纶纸(×150) (c) 未经复合涂层处理的对位芳纶纸(×2 500) (d) 复合涂层处理后的对位芳纶纸(×2 500)

图 3 复合涂层处理前后的对位芳纶纸扫描电镜图

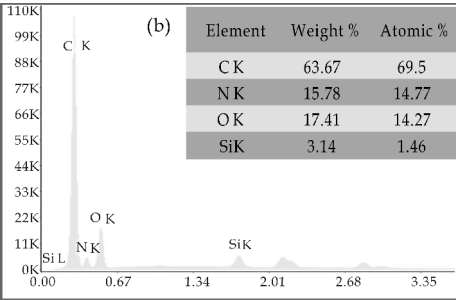
2.2 复合涂层处理对对位芳纶纸表面元素的影响

图 4 为复合涂层处理前后对位芳纶纸表面元素及分布情况.对比图 4(a)、(b)可以看出,复合涂层处理后的纸页中氧元素及硅元素含量升高,而碳元素及氮元素含量降低.原因是复合涂层中的 DA 中氧的含量高于芳纶纤维^[17],使得纸页表面的氧元素含量增加,碳含量降低,而硅元素主要来源于

TEOS 中的硅.另外氮元素来源包括多巴胺和芳纶纤维,由于 TEOS 不含氮元素,使得处理后纸页中氮元素的含量有轻微下降.这也进一步证明了 DA/TEOS 复合涂层成功涂覆.



(a) 未经复合涂层处理的对位芳纶纸

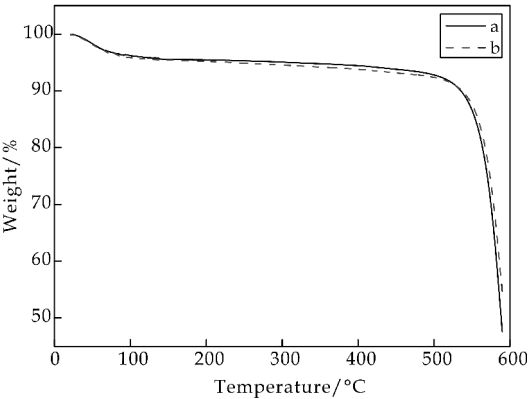


(b) 复合涂层处理后的对位芳纶纸

图 4 复合涂层处理前后对位芳纶纸的 EDS 图

2.3 复合涂层处理前后对对位芳纶纸热稳定性能的影响

大多数的复合涂层都会降低基体的耐温性能,而对位芳纶纸要求有较高的耐温性能,因此我们有必要对复合涂层处理后的对位芳纶纸耐温性能进行研究.图 5 为复合涂层处理前后对位芳纶纸的 TG 图.



a: 未经复合涂层处理的对位芳纶纸; b: 复合涂层处理后的对位芳纶纸

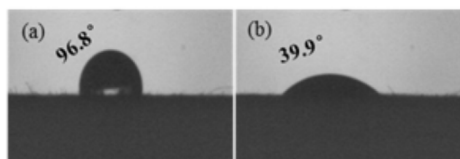
图 5 复合涂层处理前后对位芳纶纸的热重曲线图

从图 5 中可以看出,温度超过 200 °C 后,复合

涂层处理纸页的热重曲线稍低于未处理的纸页,这是由于聚多巴胺在此温度下开始分解^[18],当温度超过 500 ℃ 后,经过处理纸页的热重曲线又会稍高于未处理纸页,这是因为芳纶纤维开始发生分解^[18],而处理纸页中的 TEOS 有着更高的分解温度,故而损失的重量低于未处理的纸页。这也证明了 DA/TEOS 成功涂覆于纸页表面上。同时我们也会发现,复合涂层处理后纸页的 TG 曲线基本一致,重量损失差异非常微小,由此可以看出该复合涂层基本不会影响纸页的热稳定性能,保持了对位芳纶纸原有的耐高温性能。

2.4 复合涂层处理对对位芳纶纸亲水性能的影响

图 6 为复合涂层处理前后对芳纶纸亲水性能的影响。从图 6(a)中可以看出,未经复合涂层处理的纸页由于表面活性基团少、呈惰性、浸润性差等原因,其动态吸收接触角为 96.8°,呈现出疏水的状态。图 6(b)经过复合涂层处理的纸页,其动态吸收接触角为 39.9°,亲水性能显著提高,这是由于复合涂层处理后的纸页表面被引入了大量的活性基团所导致的。



(a) 未经复合涂层处理的对位芳纶纸

(b) 复合涂层处理后的对位芳纶纸

图 6 复合涂层处理前后对位芳纶纸动态吸收接触角图

3 结论

(1) 利用多巴胺强的黏附性及碱性条件下氧化自聚作用处理芳纶纸,搭建二次功能化平台,再引入 TEOS 基团以提高对位芳纶纸的亲水性能,是一种非常有效的方法。

(2) 经过 DA/TEOS 复合涂层处理后的对位芳纶纸其动态吸收接触角由未处理的 96.80°变为 39.98°,亲水性能显著提高。同时该涂层不会损失纸页的热稳定性能。

参考文献

- [1] Zhao H, Zhang M, Zhang S, et al. Influence of fiber characteristics and manufacturing process on the structure and properties of aramid paper[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(2): 134-139.
- [2] 陆赵情,江明,张美云,等. 对位芳纶沉析纤维对芳纶纸基材料结构和性能的影响[J]. 中国造纸, 2014, 33(8): 21-25.
- [3] 唐爱民,李德贵,赵珊,等. 对位芳纶纸浸渍增强作用的

研究[J]. 中国造纸, 2015, 34(8): 7-12.

- [4] Lu Z, Jiang M, Zhang M, et al. Characteristics of PPTA chipped fiber/fibrid and their properties for sheet making[J]. Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF), 2016, 11(1): 1-8.
- [5] Zhao H, Zhu Y, Sha L. Study of the relationship between characteristics of aramid fibrids and mechanical property of aramid paper using DSC[J]. e-Polymers, 2014, 14(2): 139-144.
- [6] Gu R, Yu J, Hu C, et al. Surface treatment of para-aramid fiber by argon dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(24): 10 168-10 174.
- [7] Deng T, Zhang G, Dai F, et al. Mild surface modification of para-aramid fiber by dilute sulfuric acid under microwave irradiation[J]. Textile Research Journal, 2017, 87(7): 799-806.
- [8] Castro-Muñiz A, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, et al. Activated carbon fibers with a high content of surface functional groups by phosphoric acid activation of PPTA[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 361(1): 307-315.
- [9] Xing L, Liu L, Huang Y, et al. Enhanced interfacial properties of domestic aramid fiber-12 via high energy gamma ray irradiation[J]. Composites Part B Engineering, 2015, 69: 50-57.
- [10] Jia C, Chen P, Wang Q, et al. The effect of atmospheric pressure air plasma discharge power on adhesive properties of aramid fibers[J]. Polymer Composites, 2016, 37(2): 620-626.
- [11] Cheng Z, Wu P, Li B, et al. Surface chain cleavage behavior of PBIA fiber induced by direct fluorination[J]. Applied Surface Science, 2016, 384: 480-486.
- [12] Wang Z, Jiang X, Cheng X, et al. Mussel-inspired hybrid coatings that transform membrane hydrophobicity into high hydrophilicity and underwater superoleophobicity for oil-in-water emulsion separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 18(7): 9 534-9 545.
- [13] 徐又一,蒋金泓,朱利平,等. 多巴胺的自聚-附着行为与膜表面功能化[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(3): 32-38.
- [14] Chai D, Xie Z, Wang Y, et al. Molecular dynamics investigation of the adhesion mechanism acting between dopamine and the surface of dopamine-processed aramid fibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 20(6): 17 974-17 984.
- [15] 鲁学峰,郝智,罗筑,等. 多巴胺处理芳纶对增强天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(11): 75-80.
- [16] Jiang J, Zhu L, Zhu L, et al. Surface characteristics of a self-polymerized dopamine coating deposited on hydrophobic polymer films[J]. Langmuir, 2011, 27(23): 14 180-14 187.
- [17] 李源,萨日娜,严岩,等. 对位芳纶纤维的多巴胺仿生修饰及硅烷偶联剂二次功能化[J]. 橡胶工业, 2016, 63(1): 5-12.
- [18] 董庆亮. 多巴胺改性芳纶纤维及其复合材料界面性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)05-0005-05

HZSM-5 催化作用下纤维二糖的热裂解规律

王文亮^{1,2}, 韩俊¹, 时宇杰¹, 李新平^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学), 陕西 西安 710021)

摘要:以纤维素水解产物-纤维二糖为研究对象,采用热重红外法(TG-FTIR)和热解气质联用法(Py-GC/MS)考察了纤维二糖在 HZSM-5 催化剂作用下的热裂解特性及产物生成规律. TG-FTIR 结果表明, HZSM-5 能够降低纤维二糖的热裂解反应温度和残炭率,提高其热裂解效率. Py-GC/MS 结果表明,糖类和呋喃类化合物是纤维二糖热裂解的主要产物, HZSM-5 催化作用使得糖类化合物相对峰面积从 52.63%降低到了 32.78%,呋喃类化合物的相对峰面积提高了 58%, HZSM-5 的芳构化作用促进了纤维二糖热裂解生成了芳香族化合物.

关键词:纤维二糖; 纤维素; 热裂解; HZSM-5

中图分类号:TK6 **文献标志码:**A

Catalytic pyrolysis of cellobiose using HZSM-5

WANG Wen-liang^{1,2}, HAN Jun¹, SHI Yu-jie¹, LI Xin-ping^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education (Shaanxi University of Science & Technology), Xi'an 710021, China)

Abstract: The characteristics and product formation of catalytic pyrolysis of cellobiose with HZSM-5 were investigated by using thermogravimetric analyzer/fourier transform infrared spectrometer (TG-FTIR) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). Results showed that the catalyst of HZSM-5 could decrease the pyrolysis temperature and residual carbon and increase the pyrolysis efficiency of cellobiose. Saccharides and furans were the main products of cellobiose pyrolysis. Under catalysis of HZSM-5, the relative area of saccharides decreased from 52.63% to 32.78%, while the relative area of furans increased by 58%. The aromatics were observed due to the aromatization of HZSM-5.

Key words: cellobiose; cellulose; pyrolysis; HZSM-5

0 引言

纤维素是木质生物质的的重要组成部分,纤维素的热裂解规律很大程度上影响着木质生物质整体的热裂解行为. 近年来纤维素热裂解制取高附加值化学品如左旋葡聚糖、乙醇醛、5-羟甲基糠醛以及糠醛等成为了纤维素利用的重要研究方向,关于纤维素热裂解过程及产物的生成机理方面的研究也成为了众多学者关注的焦点. 张智博等^[1]发现以 SBA-15 为载体制备的固体磷酸催化剂能够抑制纤维素热解形成左旋葡萄糖等产物,并大幅促进左旋葡萄糖酮的生成. 黄金宝等^[2]采用密度泛函理论对

* 收稿日期:2017-08-23

基金项目:国家自然科学基金项目(31370578);陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-31)

作者简介:王文亮(1989—),男,山西平遥人,讲师,博士,研究方向:木质生物质热裂解炼制及产物高值利用

纤维二糖热裂解研究发现,纤维二糖最有可能通过协同反应经一个四元环结构的过渡态直接生成一个左旋葡聚糖和一个吡喃葡萄糖.有研究^[3,4]利用密度泛函理论对纤维素单体和二聚体模型物的热力学性质进行了研究,发现纤维素单体热解更有利于发生开环反应而形成乙醇醛、1-羟基-2-丙酮、CO 等小分子产物,纤维素二聚体模型物糖苷键和侧链 C—C 键的均裂相对于 C—OH 键和 O—H 键均裂在热力学上更优. HZSM-5 分子筛催化剂由于在化学组成、晶体结构及物化性质方面的独特性,使得其在纤维素及其结构单元的热化学转化方面显示出了优异的催化性能^[5,6].

然而,目前关于纤维素模型物热裂解方面的研究多使用葡萄糖结构单元作为研究对象,对于纤维二糖的热裂解研究多集中在理论计算方面.纤维二糖作为纤维素大分子的基本重复单元,是由两分子吡喃型葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键连接而成的二糖,纤维二糖相比于葡萄糖单体含有分子间的一个糖苷键,因此对其进行热裂解可以更加清晰的认识纤维素热裂解特性和产物生成规律.本研究以纤维素二聚体-纤维二糖为研究对象,利用 TG-FTIR 和 Py-GC/MS 考察其在 HZSM-5 催化剂作用下的热裂解特性及产物生成规律,从而为明晰纤维素整体的催化热裂解行为提供理论依据.

1 实验部分

1.1 主要原料及样品制备

纤维二糖,购自国药集团化学试剂有限公司, BR 级, CAS 号: 528-50-7; HZSM-5 催化剂,购自辽宁海泰科技发展有限公司,比表面积 $\geq 250 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 $\geq 0.18 \text{ mL/g}$.

HZSM-5 在氮气保护气氛下、800 °C 温度下在马弗炉中灼烧 2 h;将灼烧过的 HZSM-5 与纤维二糖以 5 : 1 (w/w) 比例混合,在研钵中充分混合研磨后,储存备用.

1.2 实验仪器与方法

TG-FTIR 型号: NETZSCH STA449F3 型同步热分析仪, Bruker TENSOR 27 傅里叶红外光谱仪. 以高纯氮气(99.999%)为载气,流量为 50 mL/min,整个试验过程采用程序线性升温方式,升温速率为 10 °C/min,升温区间从 30 °C ~ 800 °C;联用实验中,傅里叶红外光谱仪气相波数为 4 000 ~ 600 cm^{-1} ,扫描 4 次/s,分辨率 1 cm^{-1} .

Py-GC/MS 型号: CDS 5150 裂解仪, GCMS-QP2010Plus 气相色谱-质谱联用仪, EI 源, DM-5 (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), NIST08 质谱库.

Py 条件:升温速率 20 °C/ms,裂解温度 600 °C,裂解时间 10 s;GC 条件:进样口温度 250 °C,载气为 He,载气流速 1.0 mL/min,分流比 100 : 1,升温程序为 50 °C 恒温 5 min, 10 °C/min 升温至 250 °C,恒温 15 min;MS 条件:接口温度 250 °C,离子源温度 200 °C, EI 源电子能量 70 eV,扫描范围(40 ~ 450) u.

2 结果与讨论

2.1 热失重特性

图 1 为纤维二糖在 HZSM-5 催化剂作用下的热失重规律.从图 1 中可知,纤维二糖的主要热失重温度集中在 250 °C ~ 340 °C,最大失重速率温度为 303 °C,热解终温 800 °C 时残炭率为 14.07 wt%;在 HZSM-5 催化作用下,其主要热失重温度集中在 238 °C ~ 315 °C,最大失重速率温度明显降低(247 °C),残炭率相比未催化降低了约 60%,为 5.76 wt%,说明 HZSM-5 有助于降低纤维二糖的热裂解反应温度,提高热裂解效率.从 TG 曲线中同样可以看出,催化作用使得纤维二糖在 100 °C ~ 200 °C 范围内即表现出一定的失重(失重量约 15 wt%),这主要由于 HZSM-5 催化剂在热重程序升温过程中促进了纤维二糖的快速升温,使得其更容易发生解聚、玻璃化转化和重组,导致侧链一些官能团脱除生成了少量的羧酸类、醛类等物质^[7].在热失重后期(500 °C ~ 800 °C), HZSM-5 作用下纤维二糖仍继续失重(失重量约 8.53 wt%),此阶段失重主要与吸附在 HZSM-5 上的焦油状大分子物质高温下进一步分解成小分子如 CO_2 、CO 有关.

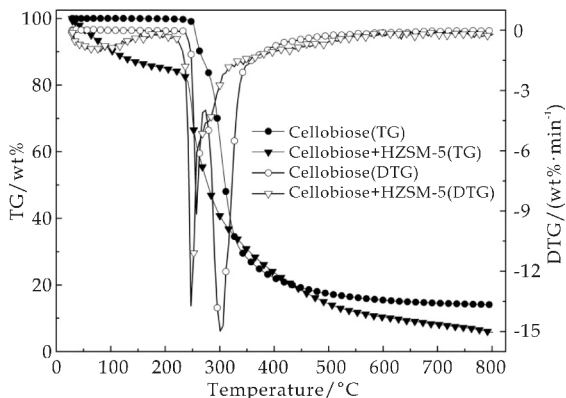


图 1 纤维二糖的热重和热失重曲线

2.2 热失重产物红外特性

图 2 中反映了热重释放出的蒸气随波数和时间变化的三维红外谱图.从图 2 可以看出,纤维二糖在整个热失重过程中均有明显的峰析出,而在 HZSM-5 催化作用下,红外吸收峰主要集中在 65 min 左右,说明催化作用使得物质的释放更加集

中,有助于减少热裂解析出产物的种类.

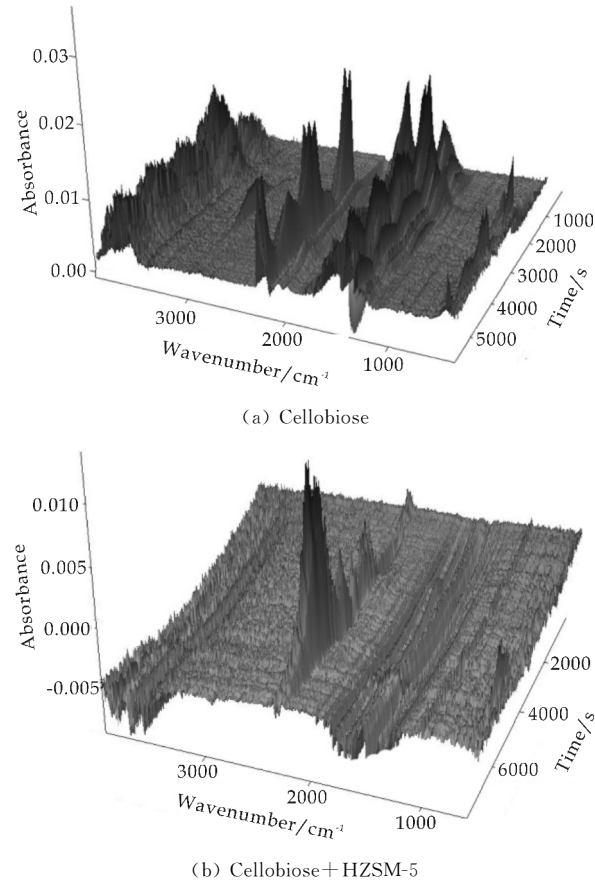


图 2 纤维二糖热裂解三维红外谱图

图 3 为最大热失重速率处对应的纤维二糖红外二维谱图. 从图 3 可知,在波数 $3\,822\sim3\,467\text{ cm}^{-1}$ 处观察到了明显的水蒸气析出峰,主要由于纤维二糖结构单元上的部分羟基以水分形成脱除; $2\,393\sim2\,247\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,239\sim2\,134\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应于 CO_2 和 CO 的特征峰, CO_2 主要是纤维二糖糖苷键断裂后发生二次反应生成的, CO 为不稳定羧基在较高温度下通过重整和异构化反应断裂生成^[8]; $1\,797\sim1\,588\text{ cm}^{-1}$ 处主要表现为 $\text{C}=\text{O}$ 等的伸缩振动,对应于醛类、酸类等物质的析出;在 $1\,584\sim1\,425\text{ cm}^{-1}$ 范围内观察到了芳环、杂环振动以及 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 的伸缩振动,这主要与芳香烃类、呋喃环以及醚类等物质的产生有关. 从图 3 中还可以发现, HZSM-5 催化剂作用下芳环以及杂环振动的峰强度相对较强,说明催化作用促进了芳环类化合物以及呋喃类等杂环化合物的产生.

2.3 热裂解产物组成及分布

对催化前后纤维二糖快速热裂解蒸气进行气质联用分析,获得了总离子流图如图 4 所示;利用 NIST 08 质谱库对产物成分进行检索和归类分析,结果见表 1 所示. 由图 4 可以看出,纤维二糖在 HZSM-5 催化前后的热裂解产物主要成分在 50

min 内基本分离完全. 催化作用导致总离子流谱图峰丰度发生了明显的变化,尤其是以左旋葡聚糖为代表的峰丰度大幅度降低. 从表 1 中也可以看出,催化作用下糖类化合物相对峰面积从 52.63%降低到了 32.78%,说明 HZSM-5 有助于糖类化合物的热裂解转化.

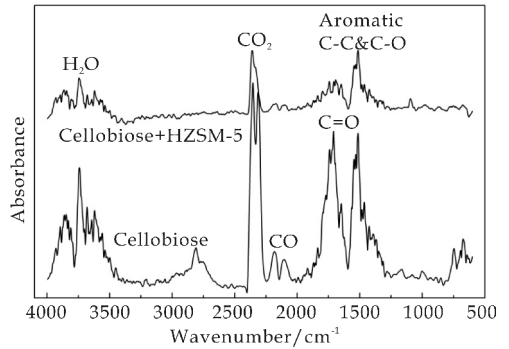


图 3 纤维二糖热裂解蒸气二维红外谱图

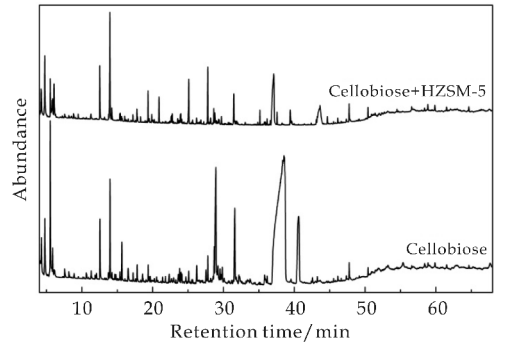


图 4 纤维二糖热裂解总离子流图

由表 1 可知,纤维二糖热裂解产物主要由糖类、呋喃类、醛类、酮类、醇类、酯类和羧酸类组成. 左旋葡聚糖是纤维二糖热裂解的主要产物,主要是通过糖苷键断裂生成吡喃型葡萄糖单元,然后 C_6 上的羟基与 C_1 上的氧自由基发生缩合反应生成了左旋葡聚糖^[9,10]; HZSM-5 催化作用下左旋葡聚糖相对峰面积从 37.41%减少到 24.09%,这可能与催化作用促进左旋葡聚糖进一步通过 C_3 和 C_4 羟基的脱水作用生成左旋葡聚糖酮有关^[11,12].

同时从表 1 还可以看出, HZSM-5 催化作用下检测到了包括苯酚、3-苯基-1-丙炔等在内的芳香族化合物,主要是由于纤维二糖在催化作用下通过逆羟醛缩合、Groβ 断裂、脱水等反应降解为分子量较小的含氧化合物如脱水糖、呋喃等,这些物质进入到催化剂孔隙结构中,通过酸性位点活性中心催化转化为芳香烃、水、 CO 、 CO_2 等物质^[13]; 酚类化合物的生成是由芳香烃在 HZSM-5 催化剂作用下与水蒸气发生反应产生的^[14].

从表 1 中还可以发现,呋喃类化合物也是纤维二糖热裂解生成的主要产物,以 5-羟甲基糠醛为代表的呋喃类产物由吡喃型葡萄糖单元分解而成,

主要过程是吡喃型葡萄糖开环形成链式葡萄糖,然后再经过异构反应、一系列脱水最终形成^[15];而在 HZSM-5 作用下,5-羟甲基糠醛相对峰面积大幅度降低,可能发生二次裂解转化为 2-甲基呋喃或开环生成了小分子直链产物如乙醛、乙酸和 2,3-二甲基戊醇等. HZSM-5 催化后呋喃类产物的相对峰面积明显提高,相比未催化提高了 58%,尤其是 3-糠醛的相对峰面积增加了 3 倍多,并且催化后形成了新的呋喃类物质如 2-甲基呋喃(3.83%)等. 催

化后醛类、酮类相对峰面积大幅度减少(约减少 50%),这主要与催化作用下逆羟醛缩合产物在催化质子酸活性中心进一步转化有关^[11]. 醇类和酯类化合物相对峰面积分别从 9.55%和 1.02%增加到了 12.16%和 8.70%,主要表现为 2,3-二甲基戊醇和 4-戊烯-1-乙酸酯物质相对峰面积的大幅度增加,主要由于 HZSM-5 催化作用下纤维二糖糖苷键断裂中间产物葡萄糖单元或呋喃类开环、重组形成了较多的醇类和酯类物质.

表 1 纤维二糖热裂解产物组分构成

保留时间/min	化合物	相对峰面积/%	
		纤维二糖	纤维二糖+ HZSM-5
	Saccharides	52.63	32.78
25.098	Levogluosenone	0.52	5.17
28.746	1,4:3,6-Dianhydro- α -d-glucopyranose	1.34	1.43
37.375	Levogluosan	37.41	24.09
41.434	1,6-Anhydro- β -d-glucofuranose	13.36	2.09
	Furans	18.91	29.88
6.066	2-Methylfuran		3.83
12.554	(S)-(-)-5-(Hydroxymethyl)-2(5H)furanone	2.40	4.92
13.978	3-Furaldehyde	4.50	13.57
14.794	2-Furanmethanol	0.13	
15.369	2-Propylfuran	0.22	0.46
15.422	5-Methyl-2(3H)-furanone		0.56
17.228	2-Acetylfuran	0.30	0.56
18.286	5-Methyl-2(5H)-furanone		0.43
19.352	5-Methyl furfural	0.56	2.58
23.903	2,2'-Methylenedifuran		0.72
24.010	Methyl pyromucate	0.61	0.82
24.146	Furaneol	0.30	
28.959	5-Hydroxymethylfurfural	9.89	1.44
	Aldehydes	12.39	6.04
4.245	Acetaldehyde		2.30
4.328	Butanedial	1.32	
4.700	Acrolein	0.22	
4.822	Methylglyoxal	3.06	
5.585	Glycolaldehyde	7.26	3.75
11.858	Propanal	0.12	
13.742	dl-Glyceraldehyd	0.42	
	Ketones	4.11	2.76
6.167	1-Hydroxy-2-butanone		0.48
11.337	Acetol	0.38	
14.239	2-Cyclopentene-1,4-dione	0.40	1.33
16.530	1,3-Dihydroxyacetone	0.59	
17.817	1,2-Cyclopentanedione	0.75	0.94
21.810	3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	0.36	
22.333	Dimethyldioxolone	0.42	
27.650	3,5-Dihydroxy-2-methyl-4-pyrone	0.61	
29.619	Tetrahydro-4,4-dimethyl-2H-pyran-2-one	0.60	
	Alcohols	9.55	12.16
15.653	1,3-Dioxolane-4-methanol	1.73	

续表 1

保留时间/min	化合物	相对峰面积/%	
		纤维二糖	纤维二糖+HZSM-5
27.791	2,3-Dimethylpentanol	1.00	6.30
29.902	Grandidentol	0.64	0.70
31.598	3-Heptanol	5.65	3.35
36.172	1-Undecanol	0.22	0.47
46.147	1-Tetradecanol		0.45
50.429	Nonadecanol	0.31	0.89
	Esters	1.02	8.70
4.764	4-Pentenyl acetate		7.29
5.926	Vinyl acrylate	1.02	1.41
	Carboxylic acids	1.38	4.19
5.800	Acetic acid	0.33	2.48
29.650	Cyclohexanecarboxylic acid	0.38	
47.756	Hexadecanoic acid	0.67	1.71
	Aromatics	0.00	3.49
13.784	m-Cresol		0.39
19.871	Phenol		0.56
22.769	3-Phenyl-1-propyne		1.92
44.686	4-Propylbenzaldehyde		0.63

3 结论

纤维二糖在 HZSM-5 催化剂作用下热裂解行为及产物均发生了较大的变化. HZSM-5 使得纤维二糖最大失重速率温度明显降低,残炭率降低了约 60%. 糖类(左旋葡聚糖等)和呋喃类化合物(5-羟甲基糠醛等)是纤维二糖热裂解的主要产物, HZSM-5 催化作用使得糖类化合物相对峰面积从 52.63%降低到了 32.78%,呋喃类产物的相对峰面积相比未催化提高了 58%;醇类和酯类化合物相对峰面积分别从 9.55%和 1.02%增加到了 12.16%和 8.70%;在 HZSM-5 催化作用下检测到了包括苯酚、3-苯基-1-丙炔等在内的芳香族化合物,主要与纤维二糖热裂解中间产物在 HZSM-5 催化剂酸性位点活性中心转化有关.

参考文献

[1] 张智博,董长青,叶小宁,等. 利用固体磷酸催化热解纤维素制备左旋葡萄糖酮[J]. 化工学报,2014,65(3):912-920.

[2] 黄金宝,刘朝,魏顺安,等. 纤维素热解形成左旋葡聚糖机理的理论研究[J]. 燃料化学学报,2011,39(8):590-594.

[3] 黄金宝,刘朝,魏顺安. 纤维素单体热解机理的热力学研究[J]. 化学学报,2009,67(18):2081-2086.

[4] 蒋原野,于海珠,傅尧. 纤维素二聚体模型物热裂解的热力学性质研究[J]. 化学学报,2013,71(12):1611-1619.

[5] Wang H, Lv J, Zhu X L, et al. Efficient hydrolytic hydrogenation of cellulose on mesoporous HZSM-5 supported Ru catalysts[J]. Topics in Catalysis, 2015, 58 (10-11):

623-632.

[6] Kim B S, Kim Y M, Lee H W, et al. Catalytic copyrolysis of cellulose and thermoplastics over HZSM-5 and HY[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 1354-1363.

[7] Collard F X, Blin J, Bensakhria A, et al. Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 95(5):213-226.

[8] 白小元,车德勇,蒋文强,等. 纤维素热解的 TG-FTIR 分析[J]. 可再生能源,2015,33(10):1582-1588.

[9] 张阳,胡斌,陆强,等. 纤维素快速热解生成左旋葡聚糖的机理研究进展[J]. 生物质化学工程,2014,48(3):53-59.

[10] 董晓晨,叶小宁,张智博,等. 纤维素/生物质热解生成脱水糖衍生物的机理以及选择性制备技术研究进展[J]. 化工进展,2016,35(5):1387-1395.

[11] Lu Q, Ye X N, Zhang Z B, et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose and biomass to produce levoglucosenone using magnetic $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ [J]. Bioresource Technology, 2014, 171(1):10-15.

[12] 陆强,朱锡锋. 利用固体超强酸催化热解纤维素制备左旋葡萄糖酮[J]. 燃料化学学报,2011,39(6):425-431.

[13] Carlson T R, Jae J, Lin Y C, et al. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions [J]. Journal of Catalysis, 2010, 270(1):110-124.

[14] Mukarakate C, McBrayer J D, Evans T J, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass: The reactions of water and aromatic intermediates produces phenols [J]. Green Chemistry, 2015, 17(8):4217-4227.

[15] 张阳,陆强,廖航涛,等. 葡萄糖热解生成 5-羟甲基糠醛机理[J]. 燃烧科学与技术,2015,21(1):89-95.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)05-0010-06

相容剂对合成纤维纸热压性能的改善

张素风¹, 雷 丹¹, 徐永射^{1,2}, 迟聪聪¹, 钱立伟¹, 刘丽娜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. 天津中钞纸业有限公司, 天津 300381)

摘 要:合成纤维混杂成纸时,纤维间因相容性不佳往往引起界面结合强度的不稳定,而应用相容剂是改善合成纤维和浆粕之间相容比例的有效措施.当添加一定的相容剂,在优化热压条件下,可对纸张的力学和电学性能具有较好地提高.以芳纶(PMIA)浆粕/尼龙 6(PA6)纤维成纸的机械强度和介电强度为主要研究参数,以马来酸酐为相容剂,优化了成纸的热压温度和热压时间.结果表明,添加反应性相容剂后,纸张的抗张指数提高了 56.02%,介电强度提高了 110.26%.

关键词:相容剂;合成纤维纸;PMIA 浆粕;PA6 纤维;热压工艺

中图分类号:TS722

文献标志码:A

Hot pressing performance enhancement of paper-based composites from with mixed synthetic fiber with compatibility agent

ZHANG Su-feng¹, LEI Dan¹, XU Yong-she^{1,2}, CHI Cong-cong¹,
QIAN Li-wei¹, LIU Li-na¹

(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. Tianjin Banknote Paper Co., Ltd., Tianjin 300381, China)

Abstract: The interfacial strength between synthetic fibers are often unstable as a result of poor compatibility in composite papers. Application of compatibilizer is an effective method to enhance the compatibility between the synthetic fiber and pulp. It can improve the mechanical strength and electrical strength of paper with the optimization of hot pressing conditions. In this present work, the mechanical strength and dielectric strength of paper with aramid (PMIA) pulp / nylon 6 (PA6) fiber was mainly studied, and maleic anhydride was applied as compatibilizer, the hot pressing temperature and time were optimized. The results showed that the tensile strength of the paper increased by 56.02% and the dielectric strength increased by 110.26% at the aid of the reactive compatibilizer.

Key words: compatilizer; composite papers; PMIA pulp; PA6 fiber; hot pressing process

* 收稿日期:2017-04-13

基金项目:陕西省科技厅重大科技专项项目(2015KTCQ01-44); 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室科研计划项目(12JS024)

作者简介:张素风(1972—),女,山西洪洞人,教授,博士,研究方向:纤维基功能材料研发、纸基废弃物资源化利用

0 引言

现代造纸工业越来越多应用合成纤维,如芳纶(PMIA)和尼龙(PA6)以改善纸基结构及性能^[1-4]. PMIA 是一种高强度、高模量和耐磨性好的有机合成高科技纤维,由 85% 的酰胺基(—CONH—)直接与苯环相连,具有优良的物理化学性能^[5-10]. PA6 又名尼龙 6,熔点较低且工艺加工温度范围宽^[11]. 利用合成纤维的优良性能^[12,13],在湿法造纸中,将合成短纤维和合成浆粕混合抄造,然后进行热压,得到的纸张不仅具有高的强度、尺寸稳定、阻燃、绝缘性能好,而且耐热、耐辐射、耐化学腐蚀.

但合成纤维混杂成纸因界面粘结状态不佳而使性能不稳定、强度低于合成纤维本身性能. 在成纸过程中添加一定量的相容剂,增加合成纤维和浆粕之间的界面相容性,是提高纸张抗张强度的有效措施. 反应型相容剂中的非极性基团会与共混物中的非极性聚合物相容,而极性基团又能与共混物的极性聚合物的活性基团反应或键合,所以能起到很好的相容作用,如马来酸酐(顺丁烯二酸酐, MAH)及其接枝共聚物^[14,15]. 本研究采用 MAH 为相容剂,以过氧化二异丙苯(DCP)为交联剂,用于 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张成形中,确定了热压温度和热压时间;并对热压后的纸张进行物理性能(紧度、抗张强度)和电学性能(介电强度)的测试.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

(1)实验原料:PMIA 浆粕,打浆度为 36 °SR,浙江某化纤有限公司;PA6 纤维,国内某化学纤维有限公司;顺丁烯二酸酐(MAH),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;过氧化二异丙苯酚(DCP),分析纯,天津光复精细化工研究所;无水乙醇,分析纯,天津市天丽化工试剂厂;聚氧化乙烯(PEO),日本住友化学试剂厂.

(2)主要仪器:纸页成型器,ZQJ1-B-1,陕西科技大学机械厂;抗张强度测试仪,DN-1190,西安鼎诺测控技术公司;多媒体摄影生物显微镜,MM-DICH-30,日本;全数显耐压测试仪,CS2672D,南京长盛电子有限公司;平板硫化机,青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司;扫描电子显微镜(SEM),Ve-ga3SBH,捷克 TESCANA;保尔筛分仪,BMN5A,奥地利 PTI 公司.

1.2 反应性相容剂的制备及使用

称取一定量的 MAH 和 DCP,将两者溶于无

水乙醇,得到浓度为 3% 的反应性相容剂. 将配好的相容剂在合成纤维纸上均匀喷涂 20 mL,自然风干后进行热压处理,得到用相容剂改性后的合成纤维纸.

1.3 实验方法

1.3.1 合成纤维/合成浆粕的显微形态分析

将少量纤维和浆粕用日本 MMDICH-30 多媒体显微镜观察纤维的形态并拍照.

1.3.2 合成浆粕的筛分及计算

根据 GB/T2678.1-1993,采用奥地利 PTI 公司生产的 BMN5A 保尔筛分仪进行浆粕筛分分析. 其中,筛网目数分别为 16、30、50、100 和 200,筛分时间为 20 min. 其中,留在各网目上的组分分比记为 R16、R30、R50、R100、R200,通过 200 目的组分记为 P200.

1.3.3 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张的成形

合成纤维纸张定量为 100 g/m²,PMIA 浆粕与 PA6 纤维配比为 6:4,湿法成纸后,喷涂相容剂,进行热压处理,获得纸张.

1.3.4 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张性能的检测及方法

(1)纸张紧度及抗张指数的测定

根据 GB/T451.2-1989 测出定量,按照公式

(1)计算紧度:

$$\rho = g / (\delta \times 1\,000) \quad (1)$$

式(1)中: ρ —纸或纸板的紧度(g/cm³); g —纸张的定量(g/m²); δ —纸张的厚度(mm);抗张指数根据 GB/T453-1989 进行测量.

(2)纸张介质损耗角正切值及介电常数的测定

介电常数按公式(2)计算得出:

$$\epsilon_r = C \cdot d / (\epsilon_0 \cdot S) \quad (2)$$

式(2)中: ϵ_0 —8.854 × 10⁻¹² (F/m); ϵ_r —纸张的相对介电系数; C —纸张的电容(F); S —纸张的面积(m²); d —纸张的厚度(nm).

(3)纸张介电强度的测定

调整介电强度仪,用快速连续升压法测定介电强度值,每个纸样选取 5 个测试点,取平均值. 介电强度值使用公式(3)表示为:

$$V = v / h \quad (3)$$

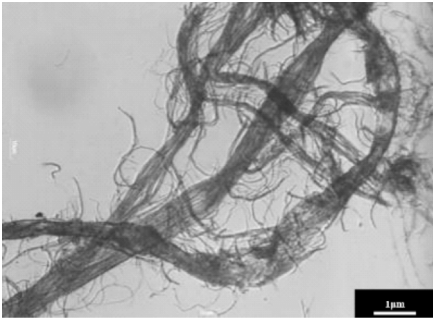
式(3)中: V —介电强度指标(kV/mm); v —介电强度测试值(kV); h —纸样厚度(mm).

2 结果与讨论

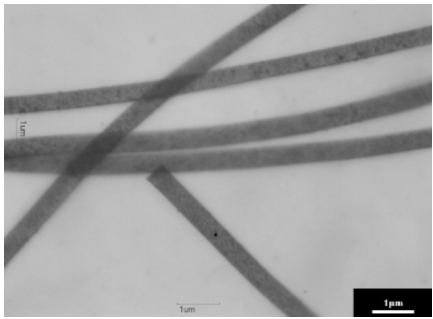
2.1 合成纤维与浆粕表面形貌特征

PMIA 浆粕和 PA6 纤维与的形貌如图 1 所

示.由图 1(a)可知,PMIA 浆粕整体呈细纤状,纤维表面分丝帚化现象比较明显;图 1(b)中 PA6 纤维呈刚性伸直状,表面较圆滑,无明显沟槽,符合干湿法纺丝制得的纤维表面特征.



(a)PMIA 浆粕



(b)PA6 纤维

图 1 PA6 纤维和 PMIA 浆粕光学显微镜图

2.2 PMIA 浆粕尺寸分布

通过筛分对所用 PMIA 浆粕的尺寸分布情况进行分析,测得不同尺寸纤维含量百分比,如表 1 所示.其中,R16、R30、R50、R100、R200 对应的孔径大小分别为 1.362 mm、0.956 mm、0.318 mm、0.154 mm 和 0.074 mm.

筛网目数	R16	R30	R50	R100	R200
纤维含量百分比/%	0.8	11.2	36.8	36.6	14.2

从表 1 可知,50 目与 100 目筛网上留存的纤维所占的比例较大,总和达 73.4%,其余纤维百分率总和不到 30%,因此,所使用的 PMIA 浆粕大多尺寸在 0.154~0.318 mm 之间,符合造纸制备要求,不需要进行打浆处理.

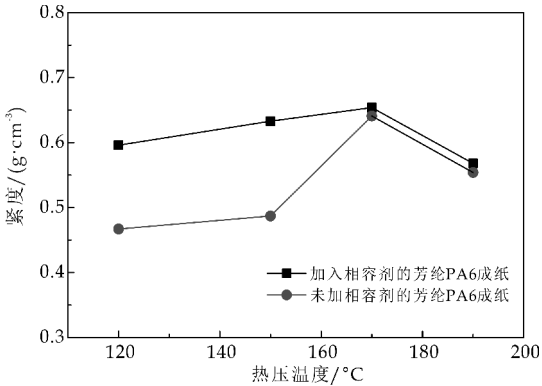
2.3 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张性能研究

相容剂的添加会对 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张成纸的热压温度和热压时间产生影响,所以对热压温度、热压时间进行优化. MAH 和 DCP 添加量分别为 12.6%、6.3%(相对总的绝干纤维量). 相容剂的添加量为实验室前期工作的优化结果.

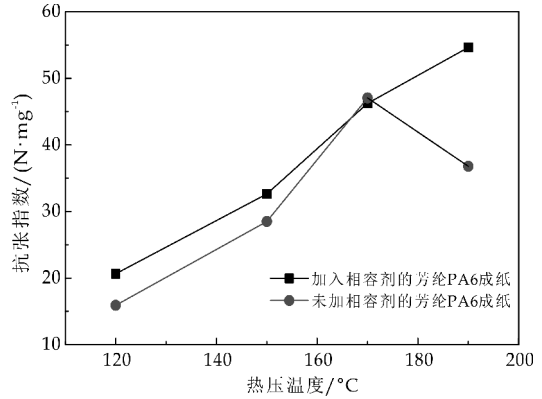
2.3.1 热压温度对 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张性能的影响

热压温度应控制在合成聚合物熔化温度以下^[16,17],略低于粘流态(玻璃化)的温度. 这时纤维表面软化,在压力作用下能互相粘结又保持原来形态. 如果热压温度过高,浆粕和短切纤维会熔融,产生羊皮化,被压成薄膜状,丧失了纸的特性,且热压时易产生粘板问题. 热压温度过低则达不到玻璃化温度,不能形成良好的互相粘结. 所以生产合成绝缘纸的专利中提出,合成纤维纸基的热压温度一般在 150℃~300℃之间^[18,19]. 本文探究了热压温度对加入反应性相容剂前后的 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张性能的影响.

图 2 为热压温度对 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张紧度和抗张指数的影响. 由图 2 可知,相同温度下,添加相容剂后,纸张紧度会提高. 随着热压温度的升高,加入相容剂的 PMIA/PA6 纸紧度变化平缓;未加相容剂的 PMIA/PA6 纸紧度有一定上升,170℃后接近于前者. 热压温度的升高,纸张的厚度会不断降低,使得紧度不断上升;温度超过 170℃后,纸张厚度基本不会再变化,PA6 在玻璃化的状态下填补纸张的孔隙,排除纸张中的气体,使得纸张的定量略微下降,使得紧度也出现下降.



(a)热压温度对纸张紧度的影响



(b)热压温度对纸张抗张指数的影响

图 2 热压温度对 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张紧度和抗张指数的影响

对于未加相容剂的 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸,随着热压温度的升高,抗张指数呈先上升后下降的趋势;添加相容剂后纸张抗张指数有所提高,并随着热压温度的升高呈上升趋势.这是由于 PMIA 浆粕和 PA6 纤维上的胺基与 MAH 反应形成键合.表明相容剂的添加和温度的变化对纸张强度性能的提高有一定帮助.在 190 ℃下,抗张指数提高了 48.52%.而未添加相容剂的纸张中,PA6 的玻璃化状态随着温度升高,流动性越强,使得纤维自身强度也下降,所以在高温热压的条件下会使得纸张抗张强度出现降低.

图 3 为热压温度对纸张介电常数的影响.由图 3 可知,纸张的介电常数随热压温度的升高变化不大,原因可能是介电常数只与材料本身性能有关,与热压温度无关,与是否加入相容剂无关.

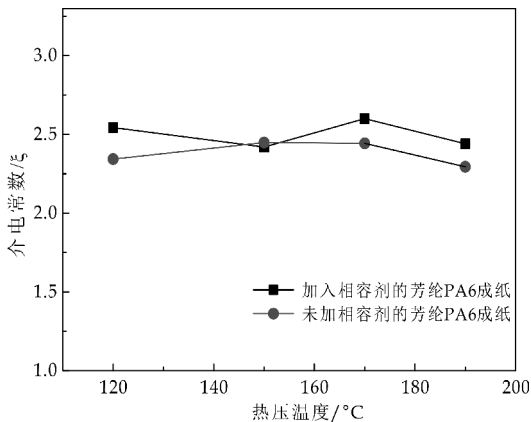


图 3 热压温度对 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张介电常数的影响

图 4 为热压温度对纸张介电强度的影响.由图 4 可知,两种纸张的介电强度随着温度变化均呈现上升趋势.同一温度下,加入相容剂后 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张的介电强度大幅增加.加入相容剂提高了纤维间的相容性,减少了纸基材料的空隙率,热压后紧度随之越高,纤维空隙也就变得越少且越小,暴露在电极间的空隙变少,由于合成浆粕的电阻率比空气的电阻率大,所以测得的绝缘性能也就越好.190 ℃下介电强度增加 56.90%.

图 5 为热压温度对纸张介电损耗角正切值的影响.由图 5 可知,加相容剂前后的合成纤维纸,随热压温度的升高,其介质损耗角正切值基本没有变化.表明介质损耗角正切值与热压温度和相容剂的添加无关,只与材料本身有关.

在成纸热压过程中发现,合成纤维和浆粕间相容性较差.通过添加相容剂来提高 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张的界面结合力,可以充分发挥纤维

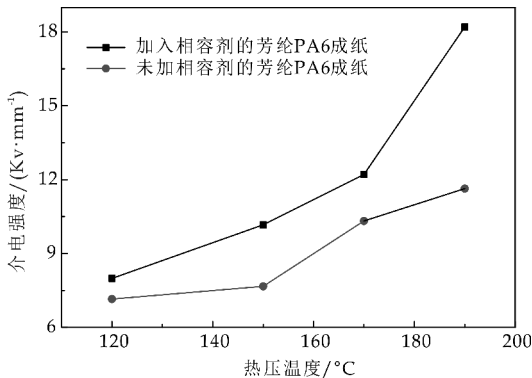


图 4 热压温度对 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张介电强度的影响

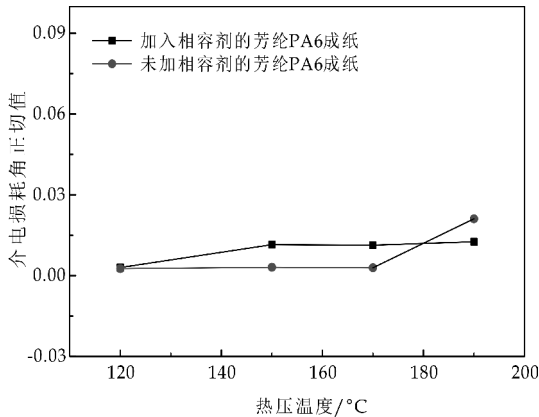


图 5 热压温度对 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张介电强度的影响

的补强作用.本研究采用共混过程同时进行接枝反应,反应型相容剂的高分子链中具有能与共混物中的聚合物发生反应的基团.酸酐基团与间位芳纶浆粕大分子链上的胺基、羧基等活性基团在共混物界面发生氢键作用或酯交换反应来提高两相之间的相容性.其反应原理如图 6 所示.

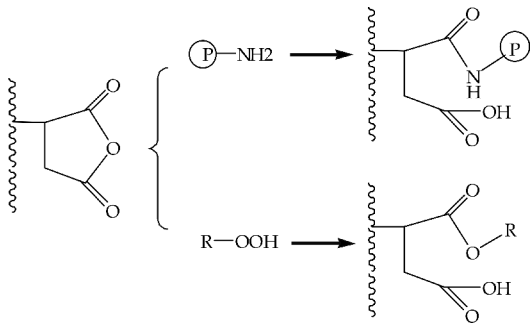


图 6 马来酸酐做相容剂的反应原理图示

综上所述,PMIA 浆粕表面有大量微纤,比表面积大,与基体有很强的表面结合力,具有很好的韧性和绝缘性,表面大量的酰胺基易与反应性相容剂发生接枝反应,从而增加纤维与浆粕间相容性,混合过程中不易断裂,形成优良的增强材料和绝缘材料^[20].加入相容剂的 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张

在抗张指数、介电强度等方面更具有优势. 在 190 ℃ 下, 抗张指数和电学性能达到最佳.

2.3.2 热压时间对 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张性能的影响

在一定的热压温度和压力下, 热压时间太短时, 只有少数纤维表面发生软化, 大多数纤维仍保持原来的形态, 纤维间互相粘合少, 合成纤维纸的力学性能及电学性能不能够满足要求. 相反, 热压时间过长, 纸张会出现表面发黑的现象, 因此应根据合成纤维纸的特性选取合适的热压时间. 热压时间对喷涂相容剂后的 190 ℃ 下的 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张性能的影响如图 7、图 8 所示.

由图 7 可知, 合成纤维纸的紧度随热压时间增加变化不大, 纤维和浆粕发生微量的变形, 对整个合成纤维纸的影响不大. 相比前面提到的未添加相容剂的纸张, 抗张指数明显变大, 在 54~57 N·m/g 范围内波动, 但随热压时间抗张指数变化趋势较平缓, 原因是增加纤维间结合点的数目不再增加, 合成纤维纸的抗张强度不再增加, 抗张指数基本不变. 其中抗张指数最大增加 56.02%.

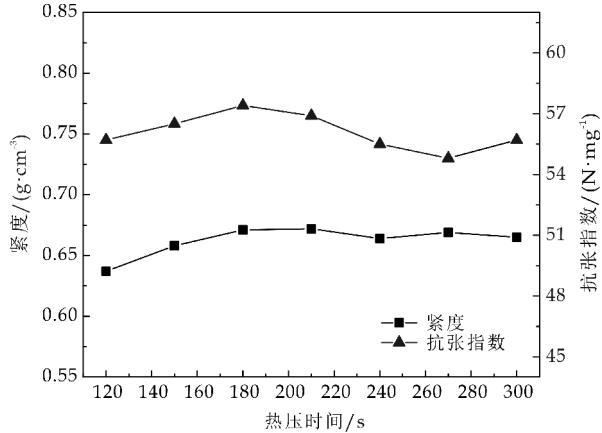


图 7 热压时间对 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张紧度和抗张指数的影响

由图 8 可知, 在热压压力、温度一定时, 介电常数随热压时间的变化不明显, 介电常数主要与材料自身的性能有关, 热压时间的变化造成太大影响. 而 180 s 之前, 随着热压时间的增加, 纸张紧度逐渐增加, 空隙率减小, 介电强度增加, 180 s 以后, 随着热压时间的增加其介电强度基本不变. 热压超过一定时间以后, 纤维已经充分相容, 纤维间的缝隙也基本不再减少, 纸的介电强度也基本不再变化. 180 s 时, 纸张介电强度提高 110.26%.

2.3.3 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张表观形貌

图 9(a) 表示 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张未经过热压处理的原纸形貌; 图 9(b) 表示纸张直接进

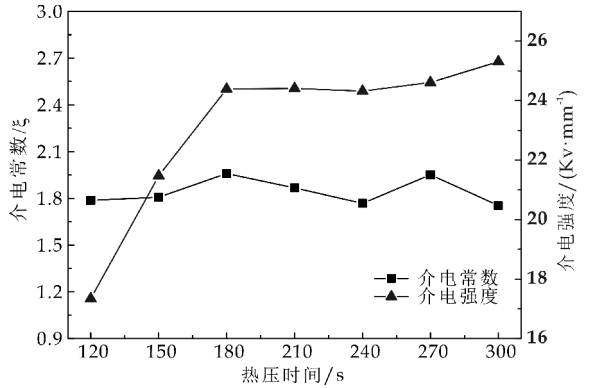
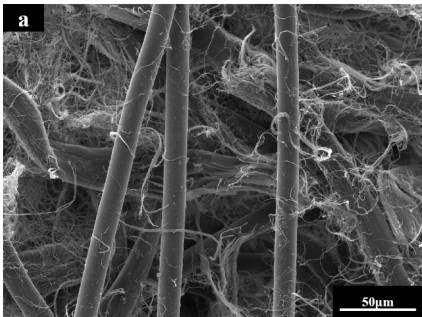


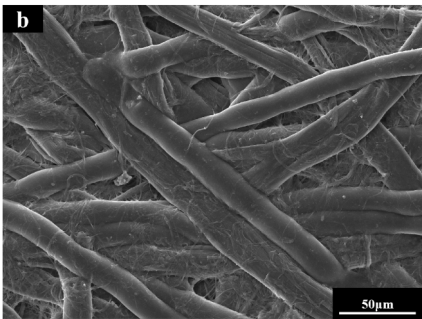
图 8 热压时间对 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张介电常数和介电强度的影响

行热压处理的形貌; 图 9(c) 表示纸张经 MAH 喷涂后热压处理的形貌特征.

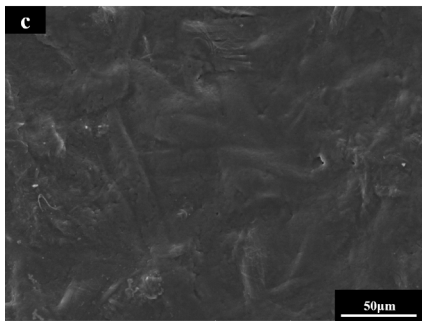
从图 9 可以看到: 图 9(a) 未热压的纸张孔隙多, 纤维挺直, PMIA 浆粕和 PA6 纤维的界面结合情况很弱, 只是相互交织缠绕; 图 9(b) 中的纸张经过热压之后, PA6 纤维明显被压扁, 纤维浆粕之间相互粘结在一起, 比图 9(a) 孔隙明显减少; 图 9(c) 中的纸张经过 MAH 喷涂后, 填补了孔隙, 热压之后, 纸张表面更平滑, 相比图 9(a) 和图 9(b) 纸张孔隙基本被明显填补. 纸张孔隙减少, 纤维和浆粕之间的粘附力提高, 纸张力学性能提高, 孔隙率大大减少, 使得暴露在空气中的电极也减少, 介电性能也会随之提高.



(a) 原纸未热压



(b) 原纸热压



(c)喷涂 MAH 后热压

图 9 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张的表观形貌

3 结论

在加入反应性相容剂条件下,热压温度 190 ℃,热压时间 3 min 可以获得性能良好 PMIA 浆粕/PA6 纤维纸张.纸张的抗张指数提高了 56.02%,介电强度提高了 110.26%.

相容剂与 PMIA 和 PA6 中的—NH—CO—反应,增加纤维之间的化学键的链接力来提高纤维之间的结合强度,增加纤维间的结合力,从而更加提高纸基材料的物理和电学性能.

参考文献

- [1] 孙召霞,张素风,豆莞莞.间位芳纶复合纸的界面性能研究[J].造纸科学与技术,2015,34(2):41-44.
- [2] 张美云,宋顺喜,陆赵情.合成纤维湿法造纸的研发现状及相关技术[J].中华纸业,2010,31(23):49-52.
- [3] 周 鹏,周中波.复合材料用高性能纤维及热塑性树脂发展现状[J].合成纤维,2015,44(8):21-26.
- [4] 孙召霞,张素风,王 群,等.间位芳纶纤维/浆粕热收缩差异对纸张性能的影响[J].纸和造纸,2013,32(5):29-32.
- [5] 廖瑞金,李 萧,杨丽君,等.间位芳纶短切纤维/浆粕的对比对芳纶绝缘纸性能的影响[J].高电压技术,2015,41(2):364-373.
- [6] 杨棹航,关晓宇,钱晓明.合成纤维的湿法非织造技术及其应用[J].纺织学报,2016,37(6):163-170.
- [7] 焦 剑,雷渭媛.高聚物结构性能与测试[M].北京:化学

工业出版社,2005.

- [8] 徐樾华,吴红枚.PAN/DMSO 干湿法纺丝凝固工艺的研究[J].高分子材料科学与工程,2000,16(6):163-166.
- [9] Sokira A N, Efimova S G, Shchetinin A M, et al. Porous structure of polysulfonamide fibres[J]. Fibre Chemistry, 1979,10(6):545-550.
- [10] 张素风,豆莞莞,蒋莹莹,等.芳纶纤维表面改性及其对芳纶纸力学性能的影响[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(5):1-4.
- [11] Tjong S C, Li R K Y, Xie X. Properties of in situ composites based on semiflexible thermotropic liquid crystalline copolyesteramide and polyamide 66 blends[J]. Polymer Journal, 2000,32(11):907-914.
- [12] Legras R, Mercier J P, Nield E. Polymer crystallization by chemical nucleation[J]. Nature, 1983, 304 (5925): 432-434.
- [13] Legras R, Dekoninck J M, Vanzielegheem A, et al. Crystallization of poly(ethylene terephthalate) induced by organic salts: Model compound study of the mechanism of action of the nucleating agent[J]. Polymer, 1986,27(1): 109-117.
- [14] 王丽妹.聚烯烃接枝马来酸酐增容增韧尼龙 66 的研究[D].大连:大连理工大学,2007.
- [15] 冯 薇,葛艳蕊,张林雅,等.高吸水性树脂的合成、性能及应用[J].河北工业科技,2006,23(6):364-366.
- [16] 陆赵情,郝 杨,丁 威,等.湿热压对芳纶纸基材料微观结构及性能的影响[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(6):1-6.
- [17] 张素风,李鹏辉,刘 媛,等.热压温度对芳纶复合纸性能的影响[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(6):20-23.
- [18] 焦晓宁,程博闻,李书干,等.一种聚酰亚胺纤维绝缘纸的制备方法[P].中国专利:CN102587217A,2012-07-18.
- [19] 张素风,李鹏辉,刘 媛.一种对位间位芳纶电气绝缘纸的制备方法[P].中国专利:CN106223129A,2016-12-14.
- [20] Marco C, Ellis G, Gómez M A, et al. Rheological properties, crystallization, and morphology of compatibilized blends of isotactic polypropylene and polyamide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 65 (13): 2 665-2 677.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2017)05-0016-06

酶-碱结合法提纯豆渣纤维及其特性表征

李佩燚^{1,2}, 侯青青^{1,2}, 李新平^{1,2}, 刘 旭^{1,2}, 陈丽红³

(1. 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 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室 中国轻工重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学), 陕西 西安 700021; 3. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以豆渣为原料,探讨了酶-碱结合法提纯豆渣纤维的工艺条件.结果表明,碱处理和蛋白酶处理的最佳工艺条件分别为:碱处理时间 60 min、温度 65 ℃、pH11,蛋白酶的添加量 0.3%(w/w)、酶解时间 1 h、酶解温度 55 ℃、pH6,此时产品的得率为 80.47%.对处理后豆渣的红外光谱和扫描电镜分析表明,酶-碱结合法可以有效去除附着在纤维表面的蛋白质、脂类等物质,使纤维表面变得光滑.碱处理后豆渣纤维的平均长度、宽度减少,蛋白酶处理后纤维长度和宽度基本没有变化,酶-碱结合处理后纤维的平均聚合度和分子量都有一定下降.

关键词:豆渣;蛋白酶;碱处理;纤维特性

中图分类号:TQ353

文献标志码:A

Preparation and characterization of cellulose from soybean dregs by alkali treatment and protease hydrolysis

LI Pei-yi^{1,2}, HOU Qing-qing^{1,2}, LI Xin-ping^{1,2}, LIU Xu^{1,2}, CHEN Li-hong³

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Paper-making Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials, China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education (Shaanxi University of Science & Technology), Xi'an 710021, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The soybean dreg fibers were prepared by the methods of alkaline solution extracting and enzymatic hydrolysis from byproduct of soymilk. The treatment conditions of alkali treatment and protease hydrolysis were discussed by orthogonal test. The results showed that the optimum technology condition of alkali treatment was that pH value was 11, soaking time was 60 min and soaking temperature was 65 ℃. The condition of protease hydrolysis was that the ratio of enzyme to substrate was 0.3%, pH value was 6, hydrolysis time was 1 h, the temperature was 55 ℃. Under the above conditions, the yield of product was 80.47%. The FTIR spectrum and SEM were indicated that the protein and lipid attached to the fiber surface, they could be effectively removed by alkaline solution extracting and protease hydrolysis and they made the fiber surface smooth. After alkali treatment the average length and width of soybean fiber decreased. However, the fiber length and width

* 收稿日期:2017-08-15

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2015JM3118);浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室开放基金项目(2016REWB20);天津市制浆造纸重点实验室开放基金项目(201608);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-29)

作者简介:李佩燚(1981—),女,陕西宝鸡人,副教授,博士,研究方向:植物资源高值化利用、纤维素功能材料

could not be changed obviously after protease hydrolysis. The average polymerization degree and molecular weight of soybean fibers decreased after alkali and protease hydrolysis.

Key words: soybean dregs; protease; alkali treatment; fiber characteristic

0 引言

豆渣是生产豆腐或豆奶过程中所产生的副产品,它是大豆加工行业中最大的副产物(约占全豆干重15%~20%),我国每年约产2000万吨的湿豆渣^[1]. 由于湿豆渣的水分含量较高,通常为78%~85%,运输困难,容易腐蚀变质,因此必须及时加工或者干燥后运输、保存^[2]. 豆渣作为一种重要的农业废弃物资源,由于其热能低并且口感粗糙,长期以来并没有得到人们的广泛关注,其中只有极少部分的豆渣作为食用消费,而大部分的豆渣作为饲料、肥料或者丢弃. 这样不仅使得豆渣没有得到充分的开发利用、经济效益低,而且浪费资源,造成了环境污染^[3].

由于豆制品的生产工艺不同,所以产生的副产物豆渣的组成成分也有所差异. 通常豆渣主要含有蛋白质、脂肪、膳食纤维、矿物质、维生素、异黄酮和其他碳水化合物等物质^[4]. 豆渣中有效成分的提取包括不溶性膳食纤维、可溶性膳食纤维、分离蛋白等. 其中豆渣膳食纤维的制备方法包括了纤维素酶法^[5]、高温蒸煮结合纤维素酶法^[6]、超声波结合木瓜蛋白酶法^[7]、植物复合酶法^[8],并可利用豆渣纤维研制成本低、性能好、绿色环保的可食性包装纸^[9]. 由于豆渣中含有一定量的蛋白质和脂类物质,而蛋白质会影响产品的纯度,不饱和脂肪酸容易发生化学变化产生特殊的豆腥味,因此在制备豆渣纤维时,尽可能的将两者去除^[10]. 豆渣的豆腥味可以通过加热的方法加以去除. 豆渣蛋白由于溶解性较低,加入蛋白酶可以增加蛋白质的溶解度,改善其品质. Chan等^[11]通过加入胰蛋白酶水解豆渣分离蛋白,使其溶解度增加大于两倍,也改善了其水合能力和乳化能力. 大豆纤维的结构上存在亲水基团,并且侧链上存在较多的羧基和羟基等负电荷集团,使它具有较强的亲水性和阳离子交换能力. 纤维素、半纤维素的分子较大,与果胶等结合形成的网状结构,具有较强的吸附能力,使它在酸性乳制品、可食用膜等领域具有广泛的应用价值^[12-14].

本文通过对豆渣主要成分进行分析,采用蛋白酶-碱结合的方法对豆渣进行处理,研究了蛋白酶-碱结合处理豆渣的最佳工艺参数,对处理后的豆渣的化学结构进行了分析与表征,研究蛋白酶-碱结合处理对豆渣纤维表面形态、纤维长度、宽度的影响,从而为豆渣这一价格便宜、来源广泛的纤维原料的进一步开发和利用提供一定的理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:豆渣,取自东北某豆奶厂,干燥,过40目筛;蛋白酶,酶活为10万U/g,购自绿微康生物工程有限公司;氢氧化钠,为分析纯.

(2)主要仪器:FD-1A-50型冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;HZ5H型水浴振荡器,哈尔滨市东明医疗仪器厂;PB-10型Ph计,南京荣华科学器材有限公司;S-4800型扫描电子显微镜,日本日立公司;VECTOR-22型,傅里叶红外光谱仪;MorFi Compact纤维形态分析仪,法国Techpap公司.

1.2 实验方法

1.2.1 豆渣基本成分的测定

- (1)水分含量测定:GB 5009.3-2010,干燥法;
- (2)粗脂肪含量的测定:GB/T 14772-2008,索氏抽提法;
- (3)蛋白质含量测定:NYT 2007-2011,杜马斯燃烧法;
- (4)灰分含量测定:GB 5009.4-2010,灼烧法;
- (5)综纤维素含量的测定:GB/T 2677.10-1995,亚氯酸钠法;
- (6) α -纤维素含量的测定:GB/T 744.10-1989,NaOH法.

1.2.2 提取工艺流程

干豆渣→碱预处理→蛋白酶脱蛋白质沸水浴灭活→冷冻干燥→提纯的豆渣纤维

1.2.3 脱脂:利用无水乙醚或石油醚(沸程30℃~60℃)抽提6h,除掉脂肪.

1.2.4 酶-碱结合的方法

称取3.0g的豆渣原料于锥形瓶中,按照料液比为1:20(g/mL)加入定量的蒸馏水,用1mol/L NaOH溶液调节pH到12,然后置于恒温水浴中,在一定的温度下反应一段时间. 反应结束后取出并冷却,用乙酸调节pH,再加入一定量的蛋白酶,然后放置到恒温水浴振荡器中,在一定温度下反应一段时间. 反应结束后立即用沸水浴灭活10min,用布氏漏斗抽滤,蒸馏水反复洗涤,最后将收集到的纤维转移到已干燥至恒重的培养皿中,冷冻干燥12h,得到豆渣纤维.

1.3 分析检测

1.3.1 表面形貌分析

取少量干燥后的样品,用导电胶将其固定在载物台上,经过表面喷金,用 S-4800 型扫描电子显微镜观察,加速电压为 5 kV.

1.3.2 纤维形态分析

设定 MorFi Compact 纤维形态分析仪测量的纤维数为 5 000 根,浓度为 30 mg/L. 取一定量的样品,用 1 000 mL 的纯净水稀释,并用标准浆料疏解器使其充分解离,最后用 MorFi Compact 纤维形态分析仪测定其平均长度、宽度、卷曲率等纤维形态参数.

1.3.3 红外光谱

先将样品与 KBr 进行干燥处理,然后取一定量的样品(1~2 mg)与干燥后的 KBr 充分研磨使其混合均匀(样品与 KBr 的质量比为 1 : 100),再将混合后的粉末置于干净的模具中,用油压机压成透明薄片,最后放入红外光谱仪中进行测量.

1.3.4 聚合度

先用铜乙二胺溶液将纤维溶解成纤维素的溶液,然后通过测定纤维素溶液的黏度来计算纤维素的聚合度(DP):

$$\overline{DP}^{0.905} = 0.75[\eta] \tag{1}$$

公式(1)中:[η]是纤维素-铜乙二胺溶液的特性黏度,mL /g; \overline{DP} 是纤维素的平均聚合度.

2 结果与讨论

2.1 豆渣的组成

豆渣主要成分如表 1 所示. 由表 1 可知,豆渣中综纤维素、 α -纤维素的含量较高为提纯豆渣纤维提供了一定的基础. 除此之外,蛋白质和脂肪的含量也较高,由于蛋白质会直接影响产品的纯度,不饱和脂肪酸发生化学变化会产生豆腥味^[10],因此在制备豆渣纤维素时要尽可能的将它们去除^[15].

表 1 豆渣的主要成分

豆渣成分	综纤维素	α -纤维素	蛋白质	脂肪	灰分
含量/%	74.13	66.26	16.36	6.17	3.34

注:各个组分的含量相对于绝干豆渣计算.

2.2 豆渣纤维制备工艺的研究

2.2.1 碱处理工艺的确定

以反应 pH 值(A)、反应温度(B)、反应时间(C)等为影响得率的主要因素. 采用三因素三水平的正交试验来优化碱处理工艺,其设计方案及结果如表 2、3 所示.

表 2 碱处理正交试验因素水平表

水平	因素		
	A pH	B 反应温度/℃	C 反应时间/min
1	11	60	30
2	12	65	60
3	13	70	90

表 3 碱处理正交试验结果表

试验号	因素			得率/%
	A pH	B 反应温度/℃	C 反应时间/min	
1	11	60	30	86.90
2	11	65	60	88.99
3	11	70	90	87.49
4	12	60	60	85.16
5	12	65	90	87.44
6	12	70	30	85.82
7	13	60	90	83.17
8	13	65	30	87.80
9	13	70	60	84.87

根据表 3 中的试验序号的工艺条件进行试验,并分别测定了产品的得率,每次试验平行做 3 次,取其平均值. 正交试验的结果的极差分析如表 4 所示. 由表 4 可知,各个因素对产品得率的影响次序为 $B>A>C$,即碱处理时反应温度的影响最为显著,其次是反应的 pH 值,最后是反应时间. 由此可以得出碱处理的最佳工艺参数为 $A_1B_2C_2$,即反应 pH、温度、时间分别为 11、65 ℃、60 min,此时产品的得率为 88.99%.

表 4 碱处理工艺试验结果极差分析

项目	豆渣纤维得率/%		
	A	B	C
平均 1	88.40	85.08	86.84
平均 2	86.14	88.68	86.94
平均 3	85.28	86.06	86.03
极差	3.12	3.60	0.91
因素主次	$B>A>C$		
优化方法	$A_1B_2C_2$		

在正交试验的基础上,通过单因素试验进一步了解反应 pH 值对产品得率的影响,其结果如图 1 所示.

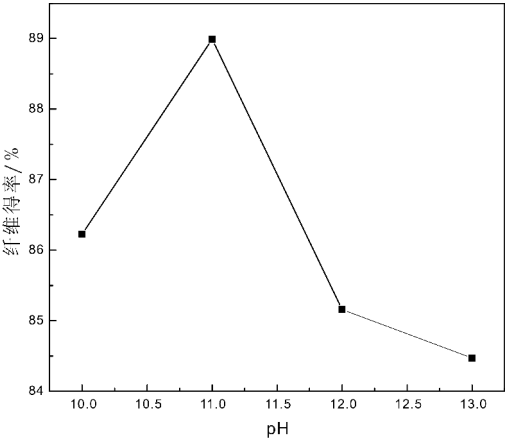


图 1 溶液的 pH 对得率的影响

由图 1 可以看出,当 $pH<11$ 时,随着 pH 值的增加,产品的得率也增加;当 $pH>11$ 时,随着 pH 值增加,产品得率减小,因此最佳的 pH 值为 11. 这是因为当 $pH<11$ 时,碱液除了作用于底物中纤维素外,也作用于底物中的蛋白质、脂肪等物

质,因为 pH 在一定的范围内,蛋白质的溶解度随 pH 的增加而增加,由于 OH^- 所带的负电荷与蛋白质所带的负电荷相互排斥,使得蛋白质的溶解作用和扩散作用增强^[16].当 $\text{pH}>11$ 时,蛋白质的溶解度降低,纤维素的降解增加,使得产品的得率减少.这是因为当 pH 超过一定范围时,蛋白质的溶解度随 pH 的增加而减小,由于此时脱氨、脱羧和肽键断裂等副反应会发生^[17],并且由于 OH^- 占主导作用,使 $-\text{COO}^-$ 增加了分子间静电斥力,离散的双电子层加厚,溶液界面膜增厚,易于形成胶束,进而导致蛋白质的溶解和扩散作用降低^[18].

2.2.2 蛋白酶工艺的确

为了得到更为纯净的豆渣纤维,经过碱处理后的豆渣在利用蛋白酶进行进一步的处理,其中碱处理的条件采用上述的最佳工艺条件进行.通过预实验得到影响酶处理的主要因素是温度(A)、pH(B)、蛋白酶添加量(C)、反应时间(D).设计四因素三水平的正交试验来优化酶处理工艺,其因素水平和实验方案及结果如表 5、6 所示.

表 5 蛋白酶处理正交试验因素水平表

水平	因素			
	A 温度/℃	B pH	C 添加量/%	D 时间/h
1	45	6	0.2	1
2	50	7	0.3	2
3	55	8	0.4	3

表 6 蛋白酶处理正交试验结果及极差分析表

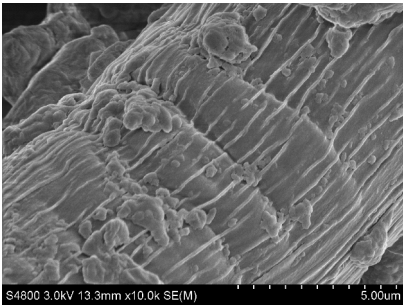
水平	因素				试验结果 得率/%
	A 温度/℃	B pH	C 添加量/%	D 时间/h	
1	45	6	0.2	1	80.19
2	45	7	0.3	2	77.98
3	45	8	0.4	3	78.44
4	50	6	0.3	3	83.2
5	50	7	0.4	1	81.26
6	50	8	0.2	2	72.42
7	55	6	0.4	2	83.01
8	55	7	0.2	3	80.47
9	55	8	0.3	1	82.22
K ₁ 平均	78.87	82.13	77.69	81.22	
K ₂ 平均	78.96	79.90	81.13	77.80	
K ₃ 平均	81.9	77.69	80.90	80.70	
极差	3.03	4.44	3.44	3.42	
因素主次	B>C>D>A				
优化方法	A ₃ B ₁ C ₂ D ₁				

根据表 6 中的实验序号的工艺条件进行实验,并分别测定了产品的得率,每次实验平行做 3 次,取其平均值.从正交试验的结果可以看出,各个因素对产品得率的影响次序为 $B>C>D>A$,即蛋白酶处理时 pH 的影响最为显著,其次是蛋白酶的浓度和反应时间,最后是反应温度.由此可以得出蛋白酶处理的最佳工艺参数为 $A_3B_1C_2D_1$,即反应温度、pH、浓度、时间分别为 55℃、6、0.3%、1 h,

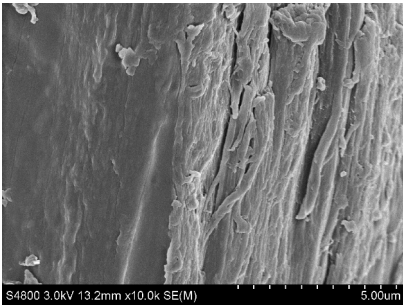
此时产品的得率 80.47%.与原料相比,酶-碱结合处理后各组分的含量均有一定的变化,用最佳工艺条件处理之后,产物中综纤维素、 α -纤维素、蛋白质的含量分别为 83.42%、78.63%、3.56%.由此可以看出,酶-碱结合处理有效的去除了豆渣中的蛋白质,使得纤维素的含量增加.

2.3 酶-碱结合处理对纤维表面形态的影响

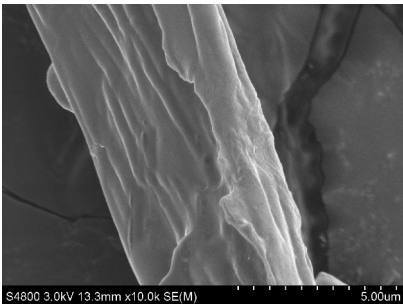
由图 2(a)可以观察到,未经处理的豆渣表面有许多大小不一,形状各异的物质,并且纤维的表面粗糙,有褶皱,内部由纤维素类物质形成支撑主体.由图 2(b)可以看出,经过碱预处理后纤维表面的褶皱减少,表面变得疏松,表面杂质类物质减少.由图 2(c)可以看出,当再进一步用蛋白酶处理后,纤维表面变得光滑,已经没有颗粒物质附着在纤维表面.由此可以得出,酶-碱结合法可以有效的去除豆渣中的杂质,得到纯度较高的豆渣纤维素.



(a)原料



(b)碱处理



(c)蛋白酶处理

图 2 经不同工艺处理后纤维的扫描电镜图(碱处理和蛋白酶处理的条件均为最佳工艺)

2.4 酶-碱结合处理对纤维形态参数的影响

由图 3 可以看出,豆渣纤维的长度在 0.3 mm 左右,其中原料的纤维长度为 0.332 mm,碱处理之后,纤维长度变为 0.309 mm,减少了 6.93%,降低的很明显,而经过蛋白酶处理后纤维的长度为 0.300 mm,与碱处理之后的纤维长度相比较基本没有变化.造成这种结果的原因是在碱性条件下,纤维素会发生降解反应,部分糖苷键断裂,使纤维长度降低;而蛋白酶具有专一性,所以蛋白酶处理时,只有蛋白质发生降解反应,并没有破坏纤维素的分子链,所以纤维长度基本没有变化.

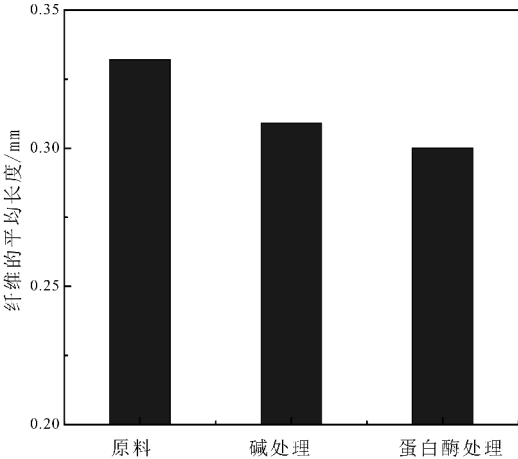


图 3 不同工艺处理后纤维长度变化(碱处理和蛋白酶处理的条件均为最佳工艺)

由图 4 可以看出,纤维的宽度大概在 50 μm 左右,原料纤维的宽度为 51.2 μm ,碱处理之后下降为 48.5 μm ,下降了 5.27%.这是因为碱处理过程中,粘附在纤维表面的脂肪、蛋白质等杂质被去除,纤维宽度变小,同时,在碱性条件下,纤维的外层发生溶解或者剥落,使得纤维宽度降低.蛋白酶处理后纤维宽度也基本没有变化,这也是由于蛋白酶的专一性造成的.由以上分析可知,豆渣纤维本身的长度、宽度都比较小,因此为它以后开发纳米纤维素产品提供了一定的条件.

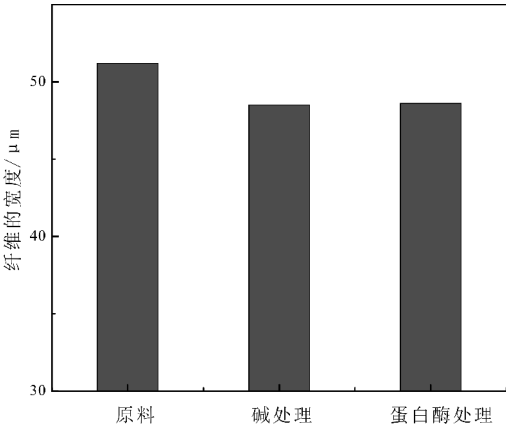
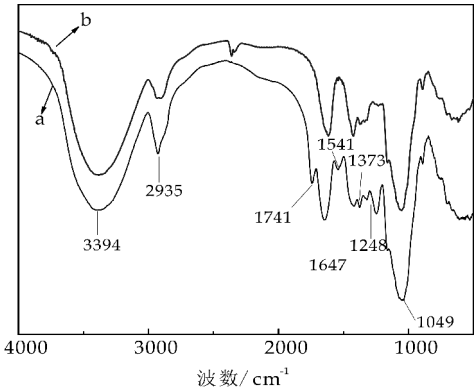


图 4 不同工艺处理后纤维宽度的变化(碱处理和蛋白酶处理的条件均为最佳工艺)

2.5 酶-碱结合处理对豆渣纤维结构的影响

红外光谱广泛地被用于测量聚合物在分子水平上的结构与功能^[19].未处理的豆渣和通过酶-碱结合处理后的豆渣的红外光谱图如图 5 所示,其中酶-碱结合处理的条件采用上述研究过程得出最佳工艺参数进行.

由图 5 可见,与未处理的豆渣的特征吸收峰相比较,酶-碱结合处理后的豆渣的特征吸收峰的位置基本没有变化,说明预处理没有改变豆渣纤维的主要化学成分.在波数为 3 394 cm^{-1} 的特征吸收峰是由 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 的伸缩振动引起的,由于分子间氢键和分子内氢键多分子缔合,因此吸收峰呈一个宽的吸收带;2 935 cm^{-1} 附近的吸收峰是甲基($-\text{CH}_3$)和亚甲基($-\text{CH}_2-$)的伸缩振动引起的;1 373 cm^{-1} 处的吸收峰是甲基- CH_3 的弯曲振动引起的;1 049 cm^{-1} 处的吸收峰是由纤维素中 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动和 $\text{O}-\text{H}$ 键的弯曲振动引起的.1 741 cm^{-1} 主要是半纤维素中没有结合的羰基和半纤维素中阿魏酸或对香豆酸的酯基中的羰基的吸收峰,酶-碱结合处理之后,它消失说明半纤维素在酶-碱结合处理的过程中被溶解^[20-22].除此之外,在 1 741 cm^{-1} 、1 541 cm^{-1} 、1 248 cm^{-1} 处附近可能存在来自蛋白质、脂类的羰基、环乙酰基的伸缩振动^[23].由图 5 可以看出经过酶-碱处理后 1 541 cm^{-1} 和 1 248 cm^{-1} 的峰消失,说明有一部分的蛋白质、脂肪被溶解,这与扫描电镜观察的现象一致.



a:未处理的豆渣;b:处理后的豆渣

图 5 未处理的豆渣和酶-碱结合处理后的豆渣红外光谱图

2.6 酶-碱结合处理对豆渣纤维聚合度的影响

表 7 是酶-碱结合处理后豆渣纤维的平均聚合度和分子量的变化情况.由表 7 可以看出,酶-碱结合处理后豆渣纤维的平均聚合度和分子量都减少.纤维素的聚合度表示纤维素分子链中所连接的葡萄糖单元数目^[24],间接的可以表示出纤维素分子链的长短.由表 7 可知,未处理的豆渣的聚合度为 278,基本达到普通微晶纤维素的程度;处理后的豆

渣聚合度为 255,下降了 8.27%。在碱处理的过程中,纤维素会发生降解反应,导致纤维素大分子链逐渐断裂,纤维素的平均聚合度减小,而纤维素的平均聚合度的大小可以反映出纤维素分子量的大小,因此纤维素的分子量也减少。

表 7 酶-碱结合处理对聚合度的影响			
样品	特性粘度[η] /mL/g	\overline{DP}	分子量
未处理豆渣	237	306	49 572
处理后豆渣	201	255	41 310

3 结论

(1)酶-碱结合处理豆渣的最佳工艺条件如下:碱处理的工艺为反应 pH 是 11、温度是 65 ℃、时间是 60 min;蛋白酶处理的条件为反应温度是 55 ℃、pH 是 6、蛋白酶的添加量是 0.3%(w/w)、反应时间是 1 h,此时的得率为 80.47%。

(2)通过酶-碱结合处理可以有效的去除豆渣纤维表面附着的蛋白质、脂类等物质,使纤维表面变得光滑,纤维的长度和宽度都减少,平均聚合度有一定降低,为豆渣进一步开发成纳米纤维素提供了一定的理论基础。

参考文献

[1] Liu X,Jian J,Wang G,et al. Soybean yield physiology and development of high-yielding practices in Northeast China [J]. Field Crops Research,2008,105(3):157-171.

[2] 苏晓雨,赵 阳,杨 雪. 豆渣综合利用及大豆纤维食品开发[J]. 中国农业信息,2013(3):117.

[3] 赵 影,韩建春,郑环宇,等. 豆渣深加工及综合利用的研究现状[J]. 大豆科学,2013,32(4):555-560.

[4] 何 洁,陈 军,苏 键. 豆渣开发利用研究进展[J]. 轻工科技,2013(2):21-23.

[5] 司 方,王明力. 酶法提取豆渣水溶性膳食纤维的研究[J]. 农产品加工·学刊,2009,23(3):108-110.

[6] 刘建平,杨小敏,王雪芳,等. 超声辅助酶解法提取豆渣膳食纤维研究[J]. 食品研究与开发,2010,31(11):12-15.

[7] 周丽珍,刘 冬,李 艳,等. 高温蒸煮结合酶解改性豆渣膳食纤维[J]. 食品研究与开发,2011,32(1):27-30.

[8] 钟艳萍,钟振声,黄金莲. 酶解制备水溶性大豆多糖的研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(17):10 701-10 703.

[9] 杜 磊,路志芳,王孟柯. 豆渣可食用包装纸的研制[J]. 粮油食品科技,2016,24(1):91-94.

[10] 李佩葵,张美云,常会军,等. 可食性豆渣包装纸膜的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(4):14-18.

[11] Chan W M, Ma C Y. Modification of proteins from soymilk residue (okara) by trypsin[J]. Journal of Food Science,1999,64(5):781-786.

[12] Eastwood M, Mowbray L. The binding of the components of mixed micelle to dietary fiber[J]. American Journal of Clinical Nutrition,1977,29(12):1 461-1 467.

[13] 刘昊飞. 豆渣水溶性膳食纤维特性研究[J]. 大豆科学,2015,34(1):202-204.

[14] Salarbashi D, Tajik S, Ghasemlou M, et al. Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oil intended for food packaging[J]. Carbohydrate Polymers,2013,98(1):1 127-1 136.

[15] 胡志和,陈建平. 酶法制备可溶性大豆膳食纤维研究[J]. 食品研究与开发,2009,30(2):11-14.

[16] 陈 霞,杨香久,徐永华,等. 豆渣膳食纤维制备工艺的研究[J]. 大豆科学,2001,20(2):128-132.

[17] Meng G T, Ching K M, Ma C Y. Thermal aggregation of globulin from an indigenous Chinese legume, phaseolus angularis, (red bean)[J]. Food Chemistry,2002,79(1):93-103.

[18] 张海晖,武 妍,段玉清,等. 亚临界水萃取米糠蛋白工艺与功能特性研究[J]. 农业机械学报,2011,42(11):139-143.

[19] Chen Y, Ye R, Wang Y. Acid-soluble and pepsin-soluble collagens from grass carp (Ctenopharyngodon idella) skin: A comparative study on physicochemical properties [J]. International Journal of Food Science & Technology,2015,50(1):186-193.

[20] Zou C, Du Y, Li Y, et al. Preparation of lacquer polysaccharide sulfates and their antioxidant activity in vitro[J]. Carbohydrate Polymers,2008,73(2):322-331.

[21] Cui S W, Phillips G O, Blackwell B, et al. Spectroscopic characterisation of acacia senegal var. senegal and acacia (sen) supergum arabic[J]. Food Hydrocolloids,2007,21(3):347-352.

[22] Yan X, Ye R, Chen Y. Blasting extrusion processing: The increase of soluble dietary fiber content and extraction of soluble-fiber polysaccharides from wheat bran [J]. Food Chemistry,2015,180:106.

[23] 马秀婷,肖志刚,罗志刚,等. 豆渣蛋白提取及检测试验[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2014,35(2):176-182.

[24] 裴继诚. 植物纤维化学[M]. 4 版. 北京:中国轻工业出版社,2012.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)05-0022-07

响应面法优化芳纶纤维表面原位合成 纳米 SiO₂ 粒径工艺的研究

胡文静, 陆赵情, 谢 璠

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

摘 要:采用响应面法中的 Box-Behnken 中心组合设计(BBD),研究了对位芳纶短切纤维表面原位生长纳米 SiO₂ 粒径尺寸的最佳工艺条件,并考察了无水乙醇(以 g 表示)、纯水、氨水、TEOS 四个因素对生长的纳米 SiO₂ 粒径尺寸的影响,建立了相关的数学回归模型.实验结果表明:各因素对纳米 SiO₂ 粒径影响的显著性顺序为纯水(B)>乙醇(A)>氨水(C)>TEOS(D);优化后的最佳工艺参数为:乙醇 276.42 g,纯水 43.2 g,氨水 18.75 g,TEOS 为 62.5 g,得到纳米 SiO₂ 粒径尺寸为 294.8 nm,此时纤维表面的纳米 SiO₂ 生长良好,致密均一,与模型的预测值基本相符.

关键词:对位芳纶短切纤维;原位生长;纳米 SiO₂;响应面法;纳米粒径
中图分类号:TQ342⁺.72 **文献标志码:**A

Study on nanosize of nano-SiO₂ in-situ synthesized onto para-aramid chopped fibers based on response surface methodology

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

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

Abstract: The nanosize of nano-SiO₂ in-situ synthesized onto para-aramid chopped fibers based on response surface methodology (RSM) was investigated. The technological parameters such as the consumption of absolute ethanol, purified water, ammonia and tetraethyl orthosilicate (TEOS) were optimized and related model was established. The results showed the significant order for the effect of parameters on the nanosize of nano-SiO₂ was: purified water > ethanol > ammonia > TEOS; The optimum ingredient ratio were as follows: the absolute ethanol, purified water, ammonia and TEOS were 276.42 g, 43.2 g, 18.75 g and 62.5 g respectively. The nanosize of nano-SiO₂ under optimized condition was 294.8 nm and the growth of nano-SiO₂ was stable and dense, which was well agreed with the predicted value.

Key words: para-aramid chopped fibers; in-situ synthesis; nano-SiO₂; response surface methodology; nanosize

0 引言

芳纶纤维是芳香族聚酰胺纤维的通称,对位芳纶纤维即聚对苯二甲酰对苯二胺,对位芳纶纤维因芳香族聚酰胺纤维分子结构本身具有较高的取向度和结晶度从而赋予了纤维较高的比强度、比模量,并兼具优良的耐热性能和介电性能^[1,2]。芳纶纸基功能材料作为轻量化结构材料、绝缘材料、电子材料等广泛应用于轨道交通、电子电工、航空航天、国防军事等高科技领域,在现代工业领域中占据着举足轻重的地位^[3,4]。通常在芳纶纸基功能材料中,呈刚性棒状结构的短切纤维在纸张中扮演着重要的“骨架”角色,具有增强和提高应力传递的作用。然而短切纤维本身的皮芯层结构导致了纤维表面化学活性基团少、润湿性差,它的这种化学惰性致使其界面结合差,与其他纤维复合而成的纸张强度也受到了一定的影响^[5,6],所以短切纤维的表面改性处理已经成为研究的热点。

目前,芳纶纤维的改性方法主要有氟化改性^[7]、酸性 KMnO₄ 条件下用硫酸进行改性^[8]、磷酸改性^[9]、硅烷偶联剂改性^[10]、等离子改性^[11]、超声波改性^[12]、紫外线辐射改性^[13]等。这些改性方法都有一定的效果,但也存在着一些问题。氟化氧化法在刻蚀过程中极易损伤纤维内部强度;等离子体和紫外线改性简单实用,但其对实验设备要求高,工艺复杂,成本高,很难实现工业化,并且处理效果也会随时间的延长而减弱;紫外线辐射改性法效率虽高,但也对纤维有所损伤。

通过采用溶胶-凝胶(sol-gel)法^[14],在碱性条件下水解正硅酸乙酯(TEOS)生成硅羟基(Si—OH),Si—OH 缩合产生 Si—O—Si 键,在芳纶纤维表面原位合成纳米 SiO₂,通过这种表面 SiO₂ 涂层的改性,在保留纤维本身强度的同时,使得纤维表面积增大、表面活性基团增多,亲水性增大,有利于混杂纤维在水相介质中与各组分的界面结合,从而改善复合纸基功能材料的综合性能。溶胶-凝胶法是以无机盐或金属醇盐为前驱物,经水解缩合的过程,然后经过陈化、干燥等一系列处理后得到所需材料。自 Stober 等^[15]人发现用氨作为正硅酸乙酯(TEOS)水解反应的催化剂可以控制 SiO₂ 的形状和粒径以来, SiO₂ 微球的粒径控制成为人们研究较多的课题。由于 SiO₂ 的形成受诸多因素影响,如无水乙醇(以 g 表示)、纯水、氨水、TEOS 用量等,研究这些影响因素对 SiO₂ 的原位合成和拓宽颗粒粒径的选择范围有重要意义。

因此,本文通过响应面优化设计分析影响纳米 SiO₂ 粒径尺寸的各种因素。响应面法是利用多元二次回归法对多因素和响应值间的关系进行拟合,

对回归方程进行分析优化,进而获得多变量的最佳工艺条件,达到优化响应值目的的一种统计方法^[16-18]。本实验是在前期研究的基础上,通过响应面优化设计,对无水乙醇(以 g 表示)、纯水、氨水、TEOS 四个因素的配比进行工艺优化,以期获得最佳的实验结果,最终达到在芳纶纤维表面生长尺寸适合、分布致密均一的纳米 SiO₂ 及提高纤维表面活性的目的。

1 实验部分

1.1 实验原料

对位芳纶短切纤维由河北硅谷化工有限公司提供,纤维长度控制在 4~5 mm,直径在 10 μm 左右;十二烷基苯磺酸钠(LAS)、正硅酸乙酯(TEOS)(99.5%)、氨水(25%)、无水乙醇(99.7%)和磷酸(H₃PO₄)(85%)由天津大茂化学试剂厂提供,纯水由实验室纯水/超纯水一体机(Milli-Q Integral 15 型,德国)提供。扫描电子显微镜 SEM(VEGA-3-SBH)购于捷克 TESCAN 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 对位芳纶短切纤维表面的改性处理

采用 20% 的磷酸,在 40 ℃ 下对对位芳纶短切纤维进行 40 min 的预处理,处理过的纤维用去离子水反复冲洗烘干。将预处理过的芳纶纤维浸入无水乙醇、氨水、纯水的混合溶液中,对含有纤维的混合液进行适度的搅拌,然后加入 TEOS,在 50 ℃ 持续反应 7 h,使得在芳纶纤维表面原位合成 SiO₂ 纳米粒子。芳纶纤维的改性处理过程如图 1 所示。

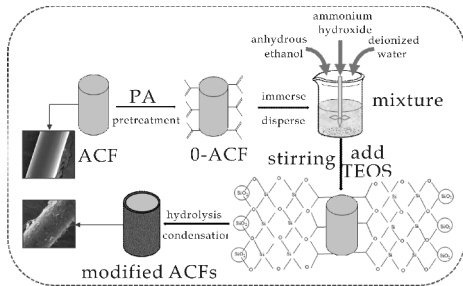


图 1 对位芳纶短切纤维的改性处理过程示意图

1.2.2 响应面法优化实验设计

根据前期单因素实验结果,采用中心组合实验设计(BBD),选取无水乙醇(以 g 表示)、纯水、氨水、TEOS 四个因素为自变量,以短切纤维表面生成的纳米 SiO₂ 的粒径 R 为响应值进行实验设计,进一步优化实验工艺参数,并且确定生成的纳米 SiO₂ 粒径和数量的最佳值。实验因素和水平编码如表 1 所示。

根据表 1 的响应面因素及水平编码表,利用 Design-Expert 8.0.6 软件设计 4 因素 5 水平共 25 组实验,为减少误差,将实验顺序打乱随机进行实验,实验具体操作步骤详见 1.2.1.

表 1 因素与水平编码表

因素	水平				
	-2(-α)	-1	0	1	2(+α)
A C ₂ H ₅ OH/g	216.42	246.42	276.42	306.42	336.42
B 纯水/g	33.2	38.2	43.2	48.2	53.2
C 氨水/g	12.75	15.75	18.75	21.75	24.75
D TEOS/g	42.5	52.5	62.5	72.5	82.5

1.2.3 对位芳纶短切纤维表面形貌观测

采用捷克 TESCANA 公司的扫描电镜 (SEM) (VEGA-3-SBH)对改性后的芳纶短切纤维,进行不同倍数下的形貌观察,观察纳米 SiO₂ 的粒径尺寸和生长数量,SEM 图的形貌观测.

采用纳米粒度表面电位分析仪 (Zetasizer NANO-ZS90,英国 Malvern 公司)对纳米 SiO₂ 改性芳纶纤维后过滤的残留液体进行粒径检测.纳米粒径检测和 SEM 检测共同分析纤维表面生长的纳米 SiO₂ 的粒径尺寸.

2 结果与讨论

2.1 响应面法实验结果

采用响应面法设计方案进行实验,不同条件下各组实验结果如表 2 所示.

表 2 响应面法实验结果

实验号	水平				响应值(粒径/nm)	
	乙醇	纯水	氨水	TEOS	实际值	预测值
	A/g	B/g	C/g	D/g	R ₁ /nm	R ₂ /nm
1	-2	0	0	0	275.7	247.61
2	0	0	0	0	294.8	297.28
3	-1	1	1	1	329.6	336.10
4	1	1	1	-1	171.6	154.55
5	0	0	0	2	205.0	192.16
6	0	0	-2	0	409.8	371.06
7	-1	-1	-1	-1	231.7	254.60
8	-1	-1	1	1	156.3	160.35
9	-1	-1	-1	1	149.5	155.0
10	2	0	0	0	171.6	194.20
11	1	-1	1	1	251.9	231.75
12	1	-1	-1	1	268.6	296.55
13	-1	-1	1	-1	158.3	153.60
14	-1	1	-1	-1	342.8	351.40
15	-1	1	1	-1	360.4	356.50
16	1	1	1	1	195.9	197.05
17	0	2	0	0	205	192.16
18	0	-2	0	0	129.7	130.06
19	0	0	0	-2	239.2	244.41
20	1	-1	-1	-1	351.3	333.25
21	1	1	-1	-1	199.6	219.60
22	1	1	-1	-1	162.6	155.75
23	0	0	2	0	285.3	311.46
24	-1	1	-1	1	194.9	224.65
25	1	-1	1	-1	167.8	162.10

2.2 回归模型的建立及分析

2.2.1 回归方程的确立

对表 2 中的数据运用 Design-Expert 8.0.6 软件进行多元二次线性回归拟合,经优化后得到的响应值(粒径)对自变量(四因素)的回归方程如下:
粒径=297.28-15.10×A+15.52×B-14.93×C-14.27×D-52.61×A×B-17.54×A×C+15.73×A×D+26.53×B×C-6.79×B×D+26.59×C×D-19.97×A²-34.04×B²+11.01×C²-20.36×D²

以实际参数表示:

粒径=297.28-15.10×乙醇+15.52×纯水-14.93×氨水-14.27×TEOS-52.61×乙醇×纯水-17.54×乙醇×氨水+15.73×乙醇×TEOS+26.53×纯水×氨水-6.79×纯水×TEOS+26.59×氨水×TEOS-19.97×乙醇²-34.04×纯水²+11.01×氨水²-20.36×TEOS²

2.2.2 回归模型方差分析

回归模型的可靠性可从方差分析结果中考察.采用 Design Expert 8.0.6 软件对所得数据进行方差分析,经响应面优化后方差回归分析结果如表 3 所示.

表 3 回归模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	152 100	14	10 931.82	19.14	<0.000 1	显著
A	5 472.24	1	5 472.24	9.64	0.007 2	
B	5 784.61	1	5 784.61	10.19	0.006 1	
C	5 346.14	1	5 346.14	9.42	0.007 8	
D	4 890.61	1	4 890.61	8.61	0.010 2	
AB	44 289.20	1	44 289.20	78.02	<0.000 1	
AC	4 921.02	1	4 921.02	8.67	0.010 1	
AD	3 956.41	1	3 956.41	6.97	0.018 6	
BC	11 257.21	1	11 257.21	19.83	0.000 5	
BD	737.12	1	737.12	1.30	0.272 4	
CD	11 310.32	1	11 310.32	19.92	0.000 5	
A ²	10 937.17	1	10 937.17	19.27	0.000 5	
B ²	31 789.08	1	31 789.08	56.00	<0.000 1	
C ²	3 322.63	1	3 322.63	5.85	0.028 7	
D ²	11 365.77	1	11 365.77	20.02	0.000 4	
残差	8 515.33	15	567.69			
失拟	7 609.04	10	760.90	4.20	0.063 4	不显著
净误差	906.29	5	181.26			
总和	160 600	29				

注:①方差的齐性检验 P 值(“Prob>F”值)可用于判断影响试验结果的各因素的显著性.当 P>0.1 时,被认为结果差异不显著;当 P≤0.05 时,认为结果差异显著;当 P<0.000 1 时,认为结果差异极其显著.

②本试验方差分析中,C. V.=9.66%,R²=94.70%,Adj R²=89.75%,Pred R²=71.90%,信噪比 Adeq Precision=14.311.

通过 F 检验可判定回归方程中各变量对指标影响的显著性,并且概率 P 值越小,对应变量的显著程度则越高^[19].由表 3 可知,本模型的 F 值为 19.14,且 P<0.000 1,表明此回归模型极显著.失

拟项检验可用来描述模型中实验结果的准确性,本模型失拟项的值为 4.20, $P(0.0634) > 0.05$,表明失拟项不显著,方程拟合效果好,模型稳定.由 $P < 0.05$ 为显著项可得,本模型中 A、B、C、D、AB、AC、AD、BC、CD、A²、B²、C²、D² 几个因素为显著项,其中 AB、B² 此两项由于 $P < 0.0001$,属于极显著项,说明它们对指标(响应值)的影响极大.此外,交互项 AB、AC、AD、BC、CD 的显著性也说明各变量对指标的影响不是简单的线性关系.

一般地,回归模型的确定系数 R² 越接近 100%,表明该模型因变量和自变量具有较好的线性相关.本模型中 R² = 94.70%,说明该模型可以解释 94.70% 的响应值的变化,即响应值的变化有 94.70% 来源于所选的 A、B、C、D 四个变量.响应面变异系数 C.V. 值为 9.66%,说明实验结果具有较高的精确度,其操作可信^[20].通常情况下,调整相关系数 R² (Adj R²) 与预测相关系数 R² (Pred R²) 正常波动范围为 0.2,本模型的 Adj R² 与 Pred R² 的值分别为 0.8975、0.7190,符合条件要求,表明此模型适用,并且实验值和模型预测值吻合度高,由图 2 纳米粒径预测值与实验值趋于一条直线的现象也可直观看出两者较高的吻合程度.此外,规定信噪比(Adeq Precision=14.311)远大于期望值(Desire=4),进一步说明实验可靠性,可用于预测并指导试验设计.因此,由表 3 观察可得,四个因素对纳米 SiO₂ 粒径影响的显著程度的顺序为:纯水(B) > 乙醇(A) > 氨水(C) > TEOS(D).

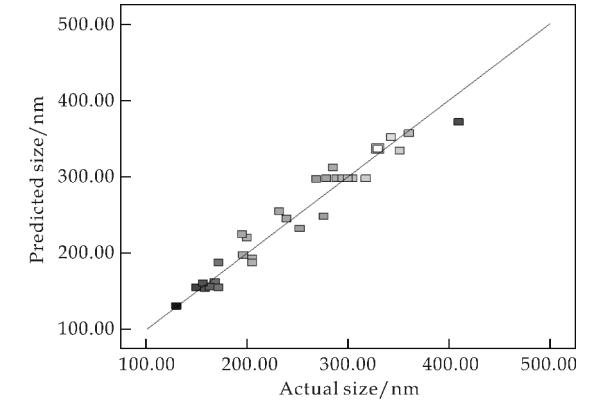


图 2 纳米粒径实际值与预测值

2.2.3 回归模型残差分析

残差正态图越接近一条直线,说明回归模型拟合较好.由图 3 可知,这些残差点基本通过一条直线,且分散度较小,更加直观的说明上述模型合理.

2.3 响应面及等高线分析

利用响应面 3D 图及其对应的等高线图可直观看出各因素参数以及两两因素之间的交互作用对响应值的影响.其中,根据等高线图形的形状可

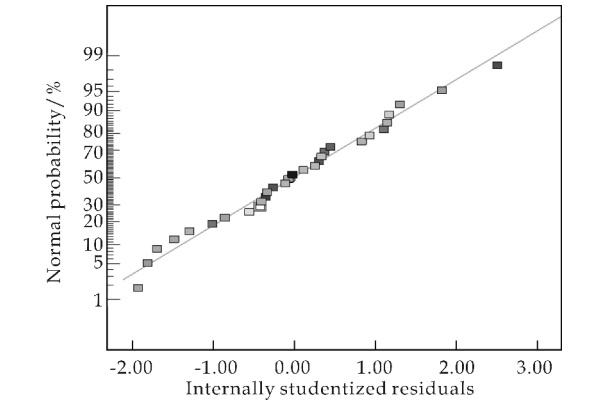
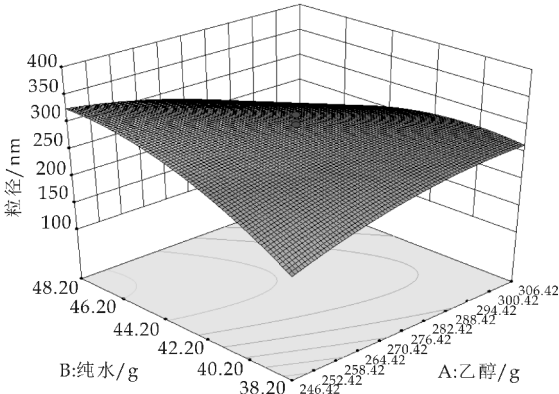


图 3 结晶度标准残差与正态概率

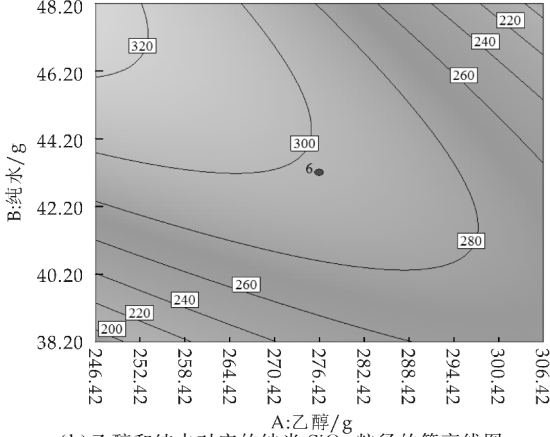
判断任一交互项对响应值影响程度的显著性,其形状越接近圆形表示两因素间交互作用对响应值的影响越不显著,反之,越接近椭圆形则表示交互作用越显著^[21];根据等高线密集程度可判断具体一组交互项中各因素对响应值的影响程度大小.以下图形皆为将变量 A、B、C、D 的其中两个因素设置为 0 水平,研究其他两个因素之间的交互作用对响应值 R 在 3D 响应曲面和等高线上的影响.结合上述表 3 回归模型方差分析结果中 AB、AC、AD、BC、BD 五个交互项 P 值较小,说明对响应值影响较为显著,特对此五项进行响应曲面与等高线分析,结果如图 4~图 9 所示.

固定氨水 18.75 g,加入 62.5 g TEOS,由图 4(a)响应面图可知,随着乙醇量的增加,纳米 SiO₂ 粒径尺寸略有增大,而随着纯水量的增加,纳米 SiO₂ 粒径尺寸呈现较大的增加趋势.另外,根据图 4(b)等高线的形状并非圆形,可判断乙醇量和纯水量两因素间的交互作用显著;根据等高线的密集程度的变化情况可判断,纯水比乙醇更能影响纳米 SiO₂ 粒径的大小.由图 4 可以看出,SiO₂ 粒径随着加水量的增加呈增大的趋势.在氨水的碱性催化体系中,TEOS 的水解速率比聚合速率小,加水量较低时,单体的聚合速率因为 TEOS 水解速率较慢而相应变慢,所得颗粒的粒径较小且分散较均匀.随着加水量的增加,TEOS 的水解速率上升,聚合速率也随之加快,硅醇单体消耗加快,所得 SiO₂ 颗粒的粒径也变大,如图 5(a)、(b)所示.因此,在纯水 43.2 g、乙醇 276.42 g 的条件下,纳米 SiO₂ 粒径最佳值为 278.6 nm.纯水用量过大,硅醇单体的消耗会更快,浓度不断下降导致聚合速率下降,SiO₂ 颗粒附着变少,如图 5(b)所示.

固定纯水 43.2 g,TEOS 的量为 62.5 g,由图 6(a)响应面图可知,纳米 SiO₂ 粒径尺寸随着乙醇量的增加而先略有增大后减小,这与图 4 分析的结果相一致.随着氨水量的增大,纳米 SiO₂ 粒径变化不明显,说明乙醇比氨水更能影响纳米 SiO₂ 粒径

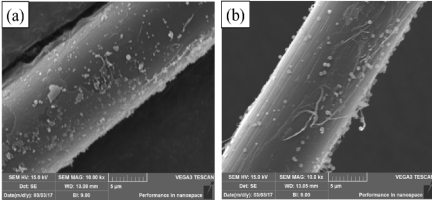


(a) 乙醇和纯水对应的纳米 SiO₂ 粒径的响应曲面图

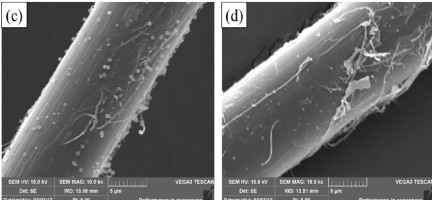


(b) 乙醇和纯水对应的纳米 SiO₂ 粒径的等高线图

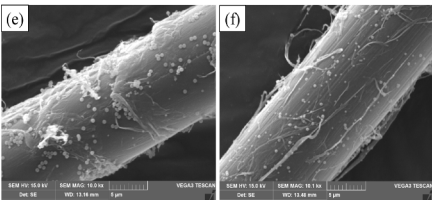
图 4 乙醇和纯水对应的纳米 SiO₂ 粒径的响应曲面和等高线图



(a) 乙醇 276.42 g、氨水 18.75 g、TEOS 62.5 g、纯水 33.2 g
(b) 乙醇 276.42 g、氨水 18.75 g、TEOS 62.5 g、纯水 53.2 g



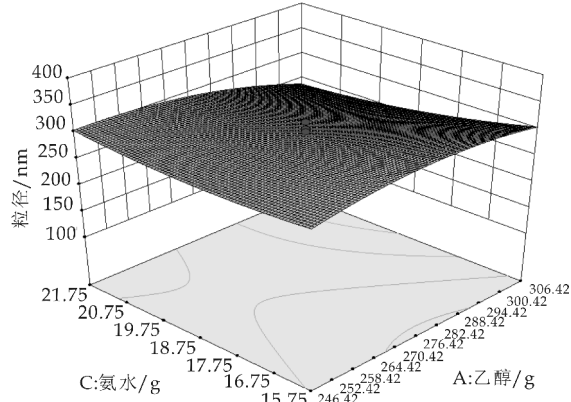
(c) 乙醇 216.42 g、氨水 18.75 g、TEOS 62.5 g、纯水 43.2 g
(d) 乙醇 336.42 g、氨水 18.75 g、TEOS 62.5 g、纯水 43.2 g



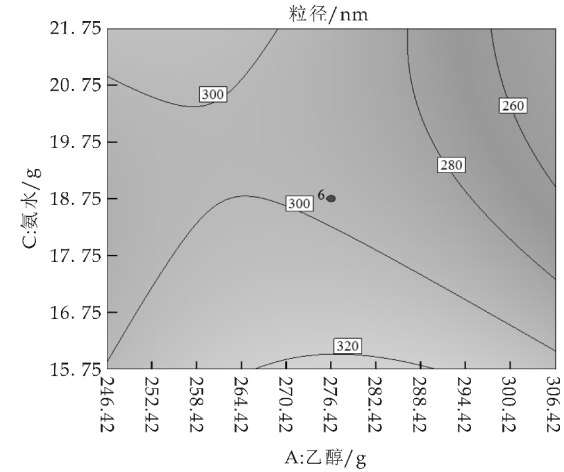
(e) 乙醇 276.42 g、氨水 12.75 g、TEOS 62.5 g、纯水 43.2 g
(f) 乙醇 276.42 g、氨水 24.75 g、TEOS 62.5 g、纯水 43.2 g

图 5 芳纶纤维表面合成纳米 SiO₂ 的 SEM 图

的大小. 根据图 6(b)等高线的形状可知,乙醇用量和氨水用量两者产生的交互作用对纳米 SiO₂ 粒径尺寸也有较为显著的影响. 随着乙醇量的增加,反应体系溶液被稀释,聚合速率降低,硅醇单体的聚合在较小的范围内进行, SiO₂ 平均粒径降低,如图 5(c)和(d)所示. 因此,在固定其他两个因素的情况下,当纯水用量为 43.2 g、TEOS 用量约为 62.5 g 时,纳米 SiO₂ 粒径可达最佳值 288.4 nm.



(a) 乙醇和氨水对应的纳米 SiO₂ 粒径的响应曲面图



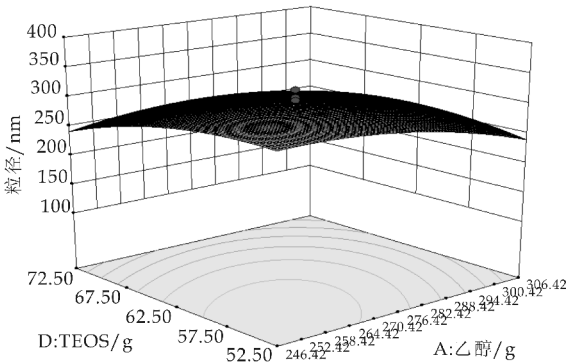
(b) 乙醇和氨水对应的纳米 SiO₂ 粒径的等高线图

图 6 乙醇和氨水对应的纳米 SiO₂ 粒径的响应曲面和等高线图

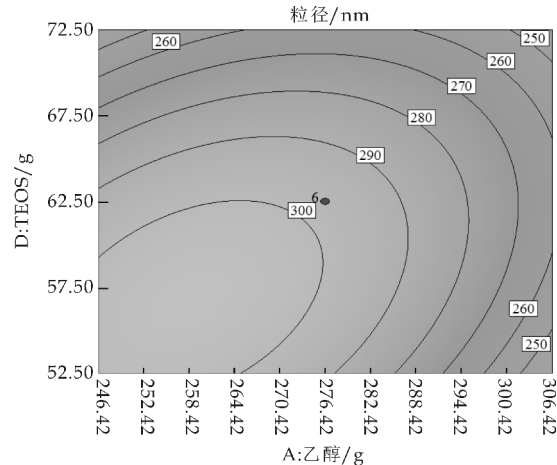
固定纯水 43.2 g,氨水 18.75 g,由图 7(a)响应曲面图可知,纳米 SiO₂ 粒径尺寸随着乙醇量的增加与 TEOS 用量的增大均出现先增加后减小的趋势. 根据图 7(b)等高线的形状接近圆形可知,相比较上述其他交互项,此交互项对响应值纳米 SiO₂ 粒径的显著性较低;根据等高线密集程度的变化情况可知,乙醇比 TEOS 对纳米 SiO₂ 粒径尺寸的影响更大. 一般地,随着乙醇量的增加, SiO₂ 的粒径逐渐减小,这是因为随着乙醇浓度的增加,反应体系溶液被稀释,水解速率下降,聚合速率降低,硅醇单体的聚合在较小的范围内进行,导致生成的 SiO₂ 平均粒径降低,和图 6 分析结果相一致.

因此,在固定其他两个因素的情况下,当乙醇用量为 276.42 g、TEOS 用量约为 62.5 g 时,纳米 SiO₂ 粒径可达最佳值 304.6 nm.

固定乙醇用量 276.42 g,TEOS 用量 62.5 g,由图 8(a)响应曲面图可知,纳米 SiO₂ 粒径尺寸随着纯水用量的升高呈现先增加后减小的趋势,随着氨水用量呈现降低趋势.根据图 8(b)等高线的形状并非圆形,可判断氨水用量和纯水量两因素间的交互作用显著;根据等高线密集程度的变化情况可判断,纯水比氨水更能影响纳米 SiO₂ 粒径的大小.一般地,催化剂不仅会使反应加剧,也会影响 SiO₂ 颗粒的粒径大小.在碱催化条件下,TEOS 的水解加快,硅醇单体的聚合速率提高,这就使得颗粒尺寸呈逐渐增大的趋势.但氨水浓度太高会导致聚合速率太快,使得粒子生长难以控制而不利于得到单分散的颗粒.随着加水量的增加,TEOS 的水解速率上升,聚合速率也随之加快,硅醇单体消耗加快,所得 SiO₂ 颗粒的粒径也变大,如图 5(a)和(b)所示.因此,在固定其他两个因素的情况下,当纯水为 43.2 g、氨水量为 18.75 g 时,纳米 SiO₂ 粒径可达最佳值 317.6 nm.



(a) 乙醇和 TEOS 对应的纳米 SiO₂ 粒径的响应曲面图

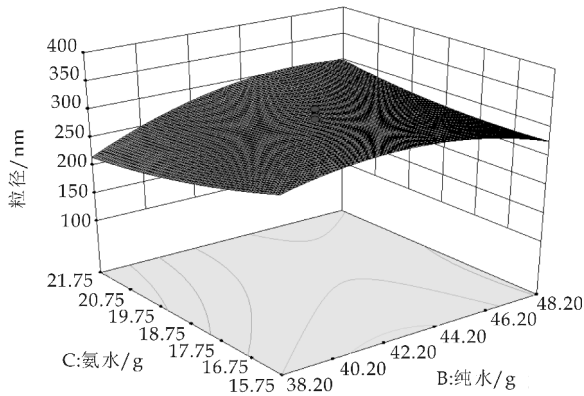


(b) 乙醇和 TEOS 对应的纳米 SiO₂ 粒径的等高线图

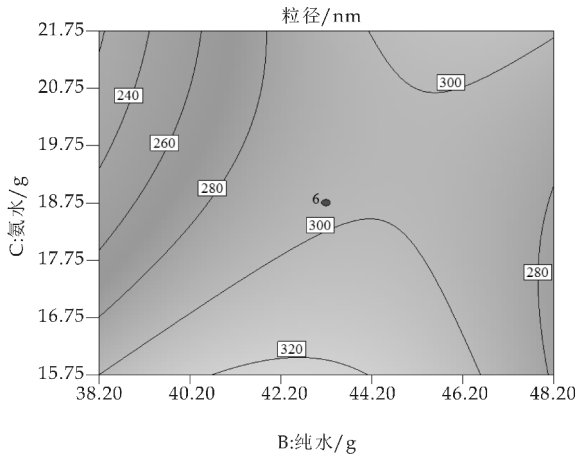
图 7 乙醇和 TEOS 对应的纳米 SiO₂

粒径的响应曲面和等高线图

固定纯水 43.2 g,乙醇 276.42 g,由图 9(a)响



(a) 纯水和氨水对应的纳米 SiO₂ 粒径的响应曲面图



(b) 纯水和氨水对应的纳米 SiO₂ 粒径的等高线图

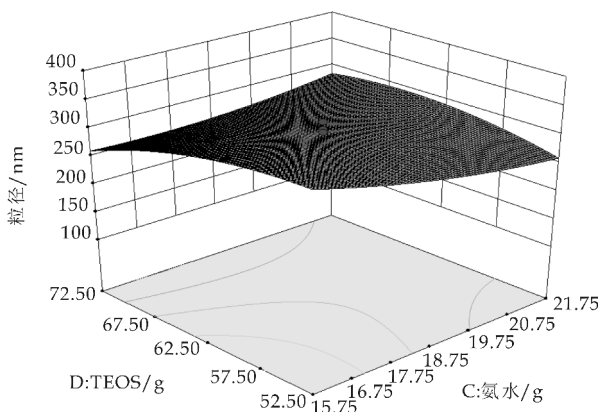
图 8 纯水和氨水对应的纳米 SiO₂ 粒径的响应曲面和等高线图

应曲面图可知,随着 TEOS 用量的增大,纳米 SiO₂ 粒径尺寸同样出现先增加后减小的趋势,随着氨水的用量增加,粒径尺寸略有降低,如图 5(e)和(f)所示.根据图 9(b)等高线的形状大小以及等高线密集程度可知,此交互项对响应值纳米尺寸的显著性较强,氨水用量比 TEOS 用量对纳米 SiO₂ 粒径尺寸的影响更大.其中各因素对纳米粒径的影响与上述分析相一致.并且,此交互作用下,即氨水约为 18.75 g、TEOS 约为 62.5 g 时,纳米 SiO₂ 粒径存在最佳值,其值为 299.7 nm.

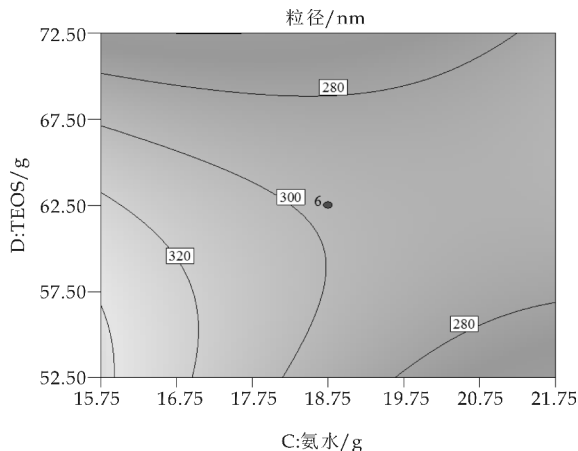
通过表 3 回归模型方差分析中各因素对响应值结晶度显著性的影响,以及上述图 4 至图 9 中各交互项对纳米 SiO₂ 粒径不同程度的影响,各因素对纳米 SiO₂ 粒径影响的显著程度的顺序为:纯水(B)>乙醇(A)>氨水(C)>TEOS(D).此结论与之前从表 3 观察获得的结论相吻合.

2.4 生长的纳米 SiO₂ 最佳粒径值的优化工艺

由图 4 至图 9 的响应曲面分析可以看出,响应值纳米 SiO₂ 粒径尺寸存在最佳值.通过 Design Expert 软件计算分析,得到纳米 SiO₂ 粒径尺寸最



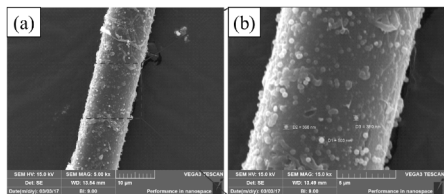
(a) 氨水和 TEOS 对应的纳米 SiO_2 粒径的响应曲面图



(b) 氨水和 TEOS 对应的纳米 SiO_2 粒径的等高线图

图 9 氨水和 TEOS 对应的纳米 SiO_2 粒径的响应曲面和等高线图

小,且生长最好的最优化条件:乙醇 280.93 g,纯水 43.92 g,氨水 19.22 g,TEOS 为 65.70 g,纳米 SiO_2 粒径尺寸的预测值为 288 nm.考虑到实际实验操作,将实验条件进行修正.修正后的实验条件为:乙醇 276.42 g,纯水 43.2 g,氨水 18.75 g,TEOS 为 62.5 g.在经过修正的实验条件下进行验证实验,得到纳米 SiO_2 实际粒径尺寸为 298.4 nm,粒径值较小,且此时纳米 SiO_2 的附着量致密,附着效果较好,与理论预测值基本吻合,表明模型是合理有效的.如图 10 所示.



(a) 纳米 SiO_2 附着芳纶 纤维 SEM 图($\times 5\,000$) (b) 纳米 SiO_2 附着芳纶 纤维 SEM 图($\times 15\,000$)

图 10 最佳优化条件下纳米 SiO_2 附着效果 SEM 图

3 结论

(1)利用响应面法对芳纶纤维表面原位生长纳米 SiO_2 的粒径尺寸进行工艺配比的优化,结果表明:乙醇、纯水、氨水、TEOS 的用量配比对纳米 SiO_2 粒径影响显著,其显著程度的顺序为:纯水(B)>乙醇(A)>氨水(C)>TEOS(D).

(2)建立了芳纶纤维表面原位合成的纳米 SiO_2 粒径尺寸的二次多项式回归模型,模型预测纳米 SiO_2 粒径尺寸最佳生长工艺配比为:乙醇 276.42 g,纯水 43.2 g,氨水 18.75 g,TEOS 为 62.5 g,得到纳米 SiO_2 粒径为 298.4nm,此时粒径值较小,且纤维表面的纳米 SiO_2 生长良好,致密均一,与模型的理论预测值基本吻合.

参考文献

- [1] Kyriaki Goulouti, Julia de Castro, Thomas keller. Aramid/glass fiber-reinforced thermal break-thermal and structural performance[J]. Composite Structures, 2016, 136 (2): 113-123.
- [2] Kong H J, Teng C Q, Liu X D, et al. Simultaneously improving the tensile strength and modulus of aramid fiber by enhancing amorphous phase in supercritical carbon dioxide[J]. Rsc Advances, 2014, 39(4): 20 599-20 604.
- [3] García J M, García F C, Serna F, et al. High-performance aromatic polyamides[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(5): 683-686.
- [4] Lu Zhaoqing, Jiang Ming, Zhang Meiyun, et al. Characteristics of poly (p-phenylene terephthalamide) pulps and their effects in aramid paper[J]. Appita Journal, 2014, 67 (4): 316-320.
- [5] 张美云,王茹楠,陆赵情,等. 对位芳纶沉析纤维结构分析及其在纸基复合材料中的应用[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(4): 1-6, 12.
- [6] 江 明. 对位芳纶沉析纤维结构表征及其纸基复合材料性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
- [7] Maity J, Jacob C, Dasc K, et al. Fluorinated aramid fiber reinforced polypropylene composites and their characterization[J]. Polymer Composites, 2007, 28(4): 462-469.
- [8] 凌新龙,黄继伟,岳新霞,等. 高锰酸钾对芳纶的表面改性研究[J]. 合成纤维工业, 2011, 34(1): 43-45.
- [9] 邓婷婷,张光先,代方银,等. 对位芳纶磷酸化表面改性[J]. 纺织学报, 2015, 36(11): 12-19.
- [10] 于 涛,顾伯勤,陈 晔. 芳纶表面处理对纤维增强橡胶基复合密封材料性能的影响[J]. 润滑与密封, 2005(1): 70-72.
- [11] Brown J R, Mathys Z. Plasma surface modification of advanced organic fibers; Part V: Effects on the mechanical properties of aramid /phenolic composites[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(10): 2 599-2 604.



* 文章编号:2096-398X(2017)05-0029-05

纤维素接枝甲基丙烯酸甲酯复合 吸油材料的制备与性能

王 建, 党 苗

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以漂白阔叶木浆与棉浆为原料、甲基丙烯酸甲酯为单体进行接枝反应制备吸油材料,探讨了单体用量与纤维种类对接枝率、接枝效率及单体转化率的影响规律,利用扫描电镜对原材料与接枝产物进行了微观分析,并考察了接枝反应结果与纤维种类对产品吸油性能的影响.研究表明,甲基丙烯酸甲酯单体用量、纤维自身特性对接枝反应均具有显著影响,且对接枝产物的吸油性能影响明显,但纤维上的单体接枝率与产物吸油性能并非正相关.

关键词:阔叶木浆; 棉浆; 甲基丙烯酸甲酯; 接枝; 吸油材料

中图分类号:TQ352

文献标志码:A

Preparation and performance of cellulose-g-poly methyl methacrylate composite oil absorption material

WANG Jian, DANG Miao

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

Abstract: Cellulose-g-poly methyl methacrylate composite oil absorption materials were prepared by bleached hardwood pulp and cotton pulp respectively with methyl methacrylate as monomer. The effects of the amount of monomer and fiber species on grafting ratio, grafting efficiency and conversion rate of monomer were discussed, the micro-analysis of fibers before and after grafted were observed by scanning electron microscopy, and the effects of grafting results and fiber species on the oil absorbency of the products were also investigated. The results showed that the amount of monomer and properties of fibers had a significant effect on grafting reaction and oil absorption performance of the grafted products. However, the grafting ratio on fibers had no positive correlations with the oil absorption performance of products.

Key words: hardwood pulp; cotton pulp; methyl methacrylate; graft; oil absorption material

* 收稿日期:2017-06-19

基金项目:国家自然科学基金项目(31370578)

作者简介:王 建(1975—),男,四川彭山人,教授,博士,研究方向:制浆造纸新技术及造纸化学品

0 引言

随着矿产资源逐步枯竭和环境恶化势态加剧,资源和环境制约经济发展的矛盾日益突出,资源节约和环境友好已成为当今经济发展的主题.纤维素作为自然界广泛存在的一类天然产物,以其优良的可再生性与生物循环性受到人们的广泛关注^[1-3].为了充分开发纤维素的潜在功能,世界各国相继开展了一系列新型纤维素的资源化利用及纤维素高效绿色清洁化加工工艺的研究,其中,以纤维素为基体制备纤维素基吸油材料成为当前的一大研究热点^[4-8].

目前,高吸油性材料多采用悬浮聚合法制备^[9,10],哈丽丹·买买提等^[11]以棉短绒为基材,甲基丙烯酸烷基酯为接枝单体、双丙烯酸二元醇酯为交联剂,采用悬浮接枝聚合法制备纤维素基吸油材料;朱超飞等^[12]以粉末状玉米秸秆为基体,甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯为单体,采用悬浮聚合法制备高吸油复合材料.但关于纤维自身特性对其接枝产物吸油性能的研究报道甚少,因此,在这方面进行深入的理论研究对于研制优良的纤维素基吸油材料有着重要的指导意义.

本研究分别以漂白阔叶木浆与棉浆为基材、甲基丙烯酸甲酯为接枝单体制备纤维素基吸油材料,研究了纤维接枝甲基丙烯酸甲酯复合吸油材料的合成工艺,探讨了单体用量及纤维种类对接枝率、接枝效率及单体转化率的影响规律,利用扫描电镜对原材料与接枝产物进行了微观观察,并对两种纤维接枝产物的吸油性能进行了对比分析.

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

1.1.1 实验原料

漂白阔叶木浆板,河南省西平县云帆纸业;漂白棉浆板,陕西省咸阳市兴平棉浆厂;甲基丙烯酸甲酯,分析纯,天津博迪化工股份有限公司;硫酸亚铁铵,分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司;30%过氧化氢,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;丙酮,分析纯,科安隆博华(天津)医药化学有限公司;N-N'亚甲基双丙烯酰胺,分析纯,天津市光复精细化工研究所;二氧化硫脲(TD),分析纯,天津市光复精细化工研究所;三氯甲烷,分析纯,西安化学试剂厂.

1.1.2 仪器与设备

JJ-1 型精密增力电动搅拌机,常州国华电器有

限公司;SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵,巩义市英峪予华仪器厂;DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;HH-Z 型电热恒温水浴锅,北京科伟永兴仪器有限公司;S-4800 型扫描电子显微镜,日本 HITACHI 公司.

1.2 实验方法

1.2.1 纤维素接枝甲基丙烯酸甲酯复合吸油材料的合成

实验采用悬浮接枝聚合法合成吸油材料^[6,11,13].称取一定量纤维原料,加入适量去离子水,置于 250 mL 三颈烧瓶中,在氮气保护 80 ℃~90 ℃加热下搅拌 10 min,然后将硫酸亚铁铵、过氧化氢、二氧化硫脲以及预先去除阻聚剂的甲基丙烯酸甲酯按规定量依次加入到三口烧瓶中,反应 15 min 后加入 N-N'亚甲基双丙烯酰胺,继续反应至规定时间出料.

1.2.2 产物的纯化

(1)未反应单体的去除

产品经过滤后用去离子水洗涤至无白色絮状物,然后用丙酮于常温下浸泡半小时,再用去离子水洗净,抽滤,于 115 ℃干燥,得粗接枝产物.

(2)均聚物的去除

准确称取 1 g 干燥后粗接枝产物,然后用滤纸包好,用丙酮浸泡 24 h 之后干燥,得纯接枝产物.

1.2.3 接枝反应结果的测定

接枝率 $G(\%)$:接枝率表示除去均聚物的纤维素接枝共聚物中接枝单体的质量与原纤维的比值.计算公式如式(1)所示.

$$G = [(W_2 - W_0) / W_0] \times 100\% \quad (1)$$

接枝效率 $E(\%)$:接枝效率表示被接枝到基体上的单体占参与反应的单体的质量分数.接枝效率越大,说明均聚物越少,接枝效果越好.计算公式如式(2)所示.

$$E = [(W_2 - W_0) / (W_1 - W_0)] \times 100\% \quad (2)$$

单体转化率 $C(\%)$:计算公式如式(3)所示.

$$C = [(W_1 - W_0) / W_3] \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中: G —接枝率,%; E —接枝效率,%; C —单体转化率,%; W_0 —原纤维质量,g; W_1 —丙酮抽提前纤维质量,g; W_2 —丙酮抽提后纤维质量,g; W_3 —加入甲基丙烯酸甲酯单体质量,g.

1.2.4 吸油倍率的测定

准确称取一定量干燥吸油产品放入尼龙网,在室温下浸入足量的待测油品(三氯甲烷)中,静置 55 min 充分吸油后取出,静挂 5 min,等袋上的油品滴滴干净后,将吸油产品从尼龙袋中取出称重,

如此反复测定 6 次,取平均值,计算产品最终吸油倍率,如式(4)所示^[9,14,15].

$$Q=[(m_2-m_1)/m_1]\times 100\% \quad (4)$$

式(4)中:Q—吸油率,g/g;m₁—吸油前纤维的质量,g;m₂—吸油后纤维的质量,g.

1.2.5 纤维接枝前后微观分析

将接枝前后的阔叶木纤维和棉纤维烘干至恒重,取样,在纤维表面镀金,利用扫描电镜观察纤维的微观结构.

2 结果与讨论

2.1 单体用量对纤维素接枝反应的影响

阔叶木纤维与棉纤维用量为 4 g,根据参考文献设定^[6]引发体系过氧化氢用量 0.02 g,TD 用量 0.5 g,交联剂 N-N'亚甲基双丙烯酰胺用量为 0.15 g,以甲基丙烯酸甲酯单体用量为变量,研究不同单体用量对接枝反应参数的影响,结果如图 1、图 2 所示.

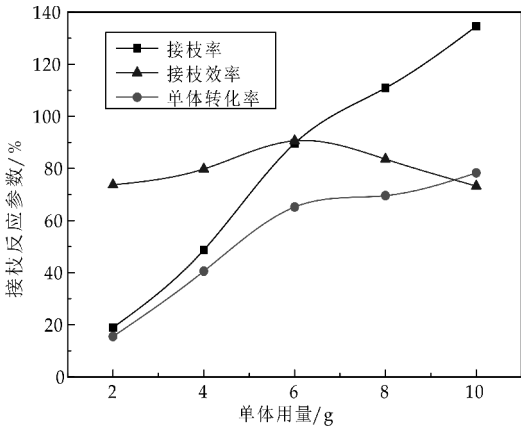


图 1 单体用量对阔叶木纤维接枝反应的影响

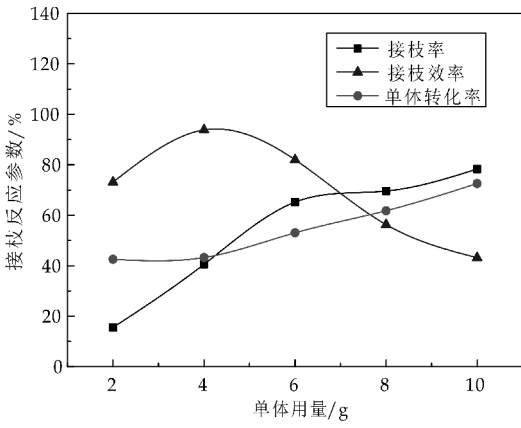


图 2 单体用量对棉纤维接枝反应的影响

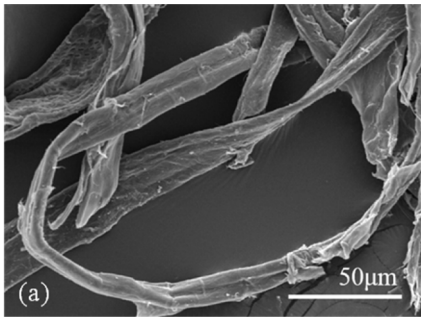
由图 1、图 2 可知,随着甲基丙烯酸甲酯单体用量的增加,阔叶木纤维与棉纤维的接枝率与单体转化率不断提高,而接枝效率呈现先上升后下降的

抛物线趋势.这是因为随着单体用量的增加,参与自由基反应的单体随之增加,单体转化为接枝产物的概率也随之增大,根据反应动力学的机理,反应物浓度增加必然导致反应速率的增加,由于存在凝胶效应(自动加速效应),两种纤维的接枝率与单体转化率呈不断上升的趋势;而当单体用量增加时,单体接枝到纤维侧链的概率随之增加,纤维体积不断增加,发生溶胀,进而单体离纤维反应活性越来越远,增加了接枝反应的几率,从而使得单体接枝效率提高,但是单体的用量继续增加,可能导致单体间均聚反应的增多,反而使得单体接枝效率下降.

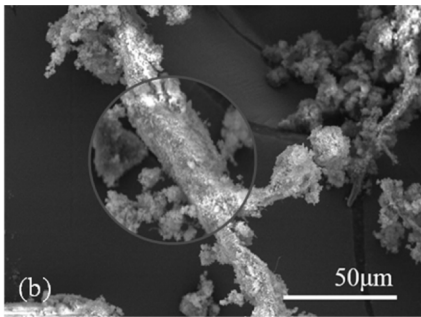
通过研究阔叶木纤维与棉纤维的接枝反应结果,可以看出同等条件下阔叶木纤维的接枝率高于棉纤维的接枝率,这可能与纤维的比表面积有关,在相同用量下,与棉纤维相比,阔叶木纤维总体比表面积较大,从而与反应单体接触面积较大,因此,更容易与单体发生接枝反应;另外,在反应过程中棉纤维容易发生扭曲现象,可能会造成单体接枝位点分布不均匀,从而导致其接枝率较低.

2.2 纤维接枝前后的微观分析

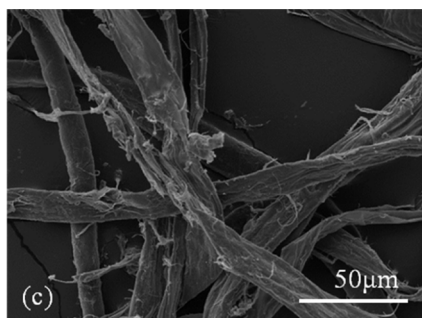
利用扫描电镜对阔叶木纤维、棉纤维原料进行微观观察,并对单体用量为 10 g 反应条件下所得到的阔叶木纤维接枝产物与棉纤维接枝产物进行对比分析.其 SEM 图如图 3 所示.



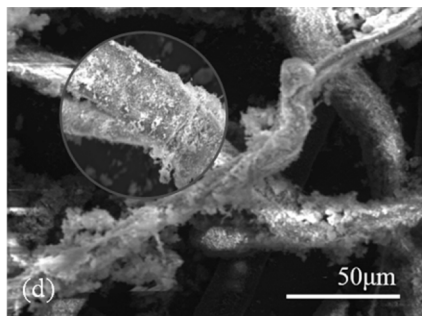
(a)阔叶木纤维 SEM 图



(b)阔叶木纤维接枝产物 SEM 图



(c) 棉纤维 SEM 图



(d) 棉纤维接枝产物 SEM 图

图 3 纤维及其接枝产物扫描电镜图片

由图 3 可知,通过接枝反应,纤维表面均产生了许多毛绒状与颗粒状产物,证明了纤维表面基本被甲基丙烯酸甲酯的聚合物覆盖,实现了对纤维的改性,从而使纤维具备了吸油性能。然而,对比阔叶木纤维与棉纤维的改性产物来看,阔叶木纤维改性后的产物中,部分甲基丙烯酸甲酯聚合物散落于阔叶木纤维边缘,未能与纤维表面形成均匀良好的接触,结合较为松散;而观察棉纤维改性产物的微观形貌可以看到,甲基丙烯酸甲酯聚合物与棉纤维之间接触较为均匀,纤维边缘散落的甲基丙烯酸甲酯聚合物显著减少,这也可能是导致棉纤维接枝改性时其接枝率较低的一方面原因。

另外,与阔叶木相比,由于棉纤维结晶度较高,结晶区面积较大,结晶区内分子排列紧密,氢键数量多,反应单体不易进入,从而导致其与单体的接枝反应位点较少,未与纤维形成紧密结合的甲基丙烯酸甲酯聚合物在丙酮洗涤的过程中易于被洗涤除去,因此,与阔叶木相比,同等条件下棉纤维的接枝率较低。

2.3 单体用量对接枝产物吸油倍率的影响

对不同单体用量的阔叶木纤维与棉纤维接枝产物的吸油性能进行了研究,结果如图 4、图 5 所示。

由图 4、图 5 可知,随着单体用量的增加,阔叶木纤维与棉纤维的接枝产物吸油倍率均呈先上升后下降的抛物线趋势。产品的吸油性能不仅与接枝

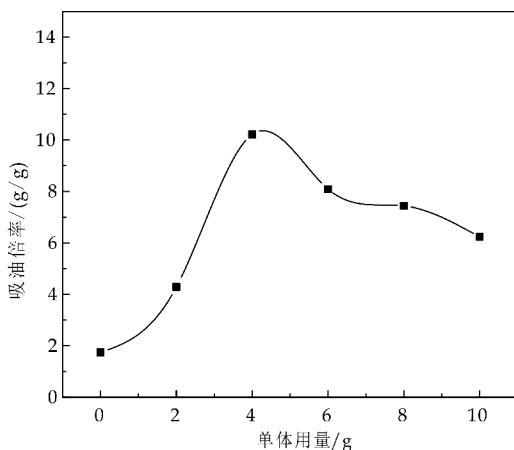


图 4 单体用量对阔叶木纤维接枝产物吸油倍率的影响

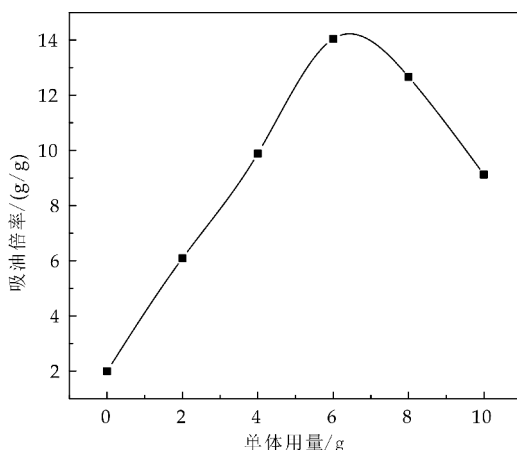


图 5 单体用量对棉纤维接枝产物吸油倍率的影响

到纤维上的单体数量有关,还与接枝产物的网络容积有关^[16]。起初单体用量较少时,反应体系比较疏松,有利于油分子进入吸油产品的网络结构,并且随着单体用量的增加,接枝反应与均聚反应的产物量得以增加,从而使得产品的吸油倍率增加;当单体用量继续增加时,反应体系中的接枝产物链持续增长,继而可能导致接枝产物的网络容积变小,使得吸油时整个反应体系比较紧密,不利于油分子进入体系当中,从而导致吸油倍率的下降。

从另一方面来讲,油是有一定表面张力的液体,它能否进入吸油材料结构内部跟纤维表面的微孔结构也有很大关联,微孔的孔径过大或者过小都不利于吸油。单体用量较少时,接枝在纤维素上的产物较少,树脂表面交联结构比较松散,微孔的孔径较大,油分子容易进入,却不易被保留,因此,吸油效果不理想^[17],在一定范围内提高单体用量有助于改善交联结构。当单体用量过高时,纤维表面接枝过多的单体会使纤维表面的微孔变得更加密集,微孔孔径变得更小,由于表面张力的原因,油分

子只能停留在微孔表面而无法进入,从而导致其吸油倍率的下降。

对比阔叶木纤维与棉纤维接枝产物的吸油倍率与接枝反应结果,可以发现当接枝单体用量为 4 g 时,阔叶木纤维接枝产物的吸油倍率达到最大(10.21 g/g),当单体用量为 6 g 时,棉纤维接枝产物的吸油倍率达到最大(14.04 g/g),两种纤维的接枝产物均未在其接枝率最高的情况下获得最佳吸油性能。这种现象也很可能与纤维接枝产物有效容积和微孔结构与油分子表面张力关联作用等方面的影响因素有关。纤维在接枝率最高的情况下,可能会由于接枝产物酯基链过长,导致网络结构中的有效容积较低,能容纳油分子的量降低,从而导致吸油效果较差。

与阔叶木接枝产物相比,棉纤维接枝产物的最大吸油倍率较高则可能与纤维自身特性有关。棉纤维结晶度较高,结晶区内分子排列紧密,反应单体不易进入,从而导致其与接枝单体的反应性能较低,接枝率较低,但同样由于棉纤维的这种特性,使得接枝单体与纤维之间形成的网络结构较为松散,对吸油性能十分有利;而阔叶木纤维结晶度低,易于与接枝单体发生反应,接枝率高,并且接枝产物分子间网络结构较为致密,对吸油性能不利,因此,以棉纤维为原料制备出的复合吸油材料具有较高的最大吸油倍率。

3 结论

(1)单体用量对接枝反应具有明显影响,随着单体用量的增加,纤维的接枝率与单体转化率不断提高,而接枝效率呈现先上升后下降的趋势;与棉纤维相比,阔叶木纤维与甲基丙烯酸甲酯的接枝反应较易发生,接枝率较高。

(2)纤维接枝率与产品吸油性能并非正相关,合适的单体用量对吸油材料的制备至关重要;纤维自身的特性对最终接枝产物吸油性能具有一定影响,与阔叶木纤维相比,以棉纤维为原料制备出的复合吸油材料吸油性能较好。

参考文献

[1] 卫 威,杜莹莹,雷艳萍,等.纤维素基改性吸油材料的制备及其性能的研究[J].造纸科学与技术,2015,34(1):7-11.

[2] 杜卫宁,韩晓娜,李正军,等.天然有机纤维吸油材料的结构特点及其功能化改性技术的研究进展[J].功能材料,2015,46(18):18 016-18 022.

[3] 王从南,沈志明.新型吸油材料[J].非织造布,2000,8(4):44.

[4] Wahi R., Chuah L. A., Choong T. S. Y., et al. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview[J]. Separation & Purification Technology, 2013, 113:51-63.

[5] A. A. Al-Majed, A. R. Adebayo, M. E. Hossain. A sustainable approach to controlling oil spills[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 113(1):213-227.

[6] 陈 诚.纤维素基吸油材料的制备及性能研究[D].南京:南京林业大学,2011.

[7] 王 华,何玉凤,何文娟,等.纤维素的改性及在废水处理中的应用研究进展[J].水处理技术,2012,38(5):1-6.

[8] 党 苗,王 建.纤维素基吸油材料研究进展[J].造纸科学与技术,2016,35(5):43-47.

[9] 于 波,卫秀成,李培勋.聚氯乙烯接枝丙烯酸丁酯型吸油树脂的合成与性能[J].高分子材料科学与工程,2005,21(4):113-116.

[10] 哈丽丹·买买提,阿不利米提,库尔班江·肉孜,等.铈离子引发纤维素接枝甲基丙烯酸丁酯吸油材料的制备[J].中国塑料,2010,24(10):55-61.

[11] 哈丽丹·买买提,库尔班江·肉孜,阿不利米提,等.纤维素接枝甲基丙烯酸烷基酯制备吸油材料[J].石油化工,2010,39(6):664-668.

[12] 朱超飞,赵雅兰,郑刘春,等.改性玉米秸秆材料的制备及吸油性能的研究[J].环境科学学报,2012,32(10):2 428-2 434.

[13] El-Alfy E., Waly A., Hebeish A. Graft copolymerization of perfluoroheptyl methacrylate /glycidyl methacrylate mixtures with cotton fabric using Fe^{2+} -thioureadioxide- H_2O_2 redox system[J]. Angewandte Makromolekulare Chemie, 2003, 130(1):137-146.

[14] Jang J., Kim B. Studies of crosslinked styrene-alkyl acrylate copolymers for oil absorbency application. II. effects of polymerization conditions on oil absorbency[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(4):914-920.

[15] 杨秀芳,程芳玲.聚甲基丙烯酸酯吸油树脂的合成与性能研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2003,21(3):25-28.

[16] 刘幸福.利用蔗渣纤维制备高吸油材料的研究和应用[D].南宁:广西大学,2010.

[17] Lutfor M. R., Silong S., Wan M. Z., et al. Preparation and characterization of poly(amidoxime) chelating resin from polyacrylonitrile grafted sago starch[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(10):2 105-2 113.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)05-0034-05

电催化氧化去除水中低浓度氨氮的研究

王家宏, 王 思, 童新豪

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在低电流、低电压条件下,采用电化学氧化法处理水中低浓度氨氮.分别考察了电流密度、极板间距、pH、氯离子浓度对氨氮降解的影响.通过运行成本的分析,确定最佳工艺条件.在此条件下,考察 SO_4^{2-} 和初始氨氮浓度对电化学氧化处理低浓度氨氮的影响.结果表明,在电流密度为 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、极板间距为 5 mm 、pH 为 10、 Cl^- 浓度为 $1\ 200\text{ mg/L}$ 的条件下对初始浓度为 100 mg/L 的氨氮废水进行电解,电解 8 h 后,氨氮可以从 100 mg/L 降至 0,其平均能耗为 $0.032\text{ kW}\cdot\text{h/g}(\text{NH}_4^+-\text{N})$,出水时的 pH 为 5.53 呈弱酸性;且 SO_4^{2-} 对电解去除氨氮的影响很大,初始氨氮浓度对处理氨氮的影响很小.

关键词:电催化氧化;低浓度氨氮废水;低电流

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A

Removal of low concentration ammonia nitrogen from wastewater by electrocatalytic oxidation

WANG Jia-hong, WANG Si, TONG Xin-hao

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

Abstract: Removing low-concentration ammonia nitrogen from wastewater by electrochemical oxidation with low current and voltage was studied. The effects of current density, plate spacing, pH, chloride ion concentration on ammonia removal were discussed, and the optimal condition were selected by analyzing the operation costs. SO_4^{2-} concentration and initial concentration of ammonia nitrogen were investigated under the optimal condition. The results showed that the initial ammonia nitrogen concentration had little effect on removal of ammonia nitrogen and the SO_4^{2-} had a great influence on the removal of ammonia nitrogen, the ammonia nitrogen could be decreased from 100 mg/L to 0 when the current density was $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the plate spacing was 5 mm , pH was 10 and the chlorine ion concentration was $1\ 200\text{ mg/L}$ after 8 h. The power consumption was $0.032\text{ kW}\cdot\text{h/g}(\text{NH}_4^+-\text{N})$, and the pH of the effluent was 5.53.

Key words: electrocatalytic oxidation; low concentration ammonia nitrogen wastewater; low current density

* 收稿日期:2017-07-25
基金项目:国家自然科学基金项目(21677092);陕西省科技厅社会发展科技攻关计划项目(2013K13-01-07)
作者简介:王家宏(1979—),男,河南信阳人,副教授,博士,研究方向:环境功能材料的水污染控制技术

0 引言

氮在水中以分子态氮、有机态氮、氨态氮、硝态氮、亚硝态氮及硫化物和氰化物等多种形式存在,而氨氮是最主要的存在形式之一^[1]. 氨氮在水体中又以两种形态存在,分别为游离氨和铵盐. 氨氮物质进入水环境的人为来源主要是人和动物的排泄物,氨氮还来自石油化工、冶金、油漆颜料、煤气、化肥等工业废水^[2-4]. 大量含有氨氮的废水进入河流中,使水体受到严重的污染. 过量的氨氮进入水体中易形成水体富营养化,导致水体变质,藻类大量繁殖,使水体中的生态平衡遭到破坏. 氨氮对水生生物具有毒害作用,易形成血氨中毒,血液载氧能力降低,呼吸系统受损^[5,6]. 若氨氮废水不加处理,对人类健康和整个生态系统都会构成严重的威胁. 因此,去除废水中的氨氮对水体保护十分重要.

目前,处理氨氮废水的方法有很多,如生物脱氮法^[7]、折点氯法^[8]、离子交换法^[9,10]和电化学氧化法^[11,12]等. 相比其他方法,电化学法不需添加其他氧化还原剂、容易控制以及效率高等优点,为“环境友好型”技术^[13,14]. 该法能够有效的去除氨氮及废水中的其他污染物,被广泛用于各个行业的废水处理当中^[15],如染料、造纸、皮革等行业. 贾建丽等^[16]采用高电压、高电流方法对高浓度氨氮废水进行电解处理,其氨氮的去除效率为 81.5%、电耗为 39.02 kW·h/g(NH₄⁺-N). 刘志明等^[17]采用高电压、高电流方法对低浓度氨氮废水进行电解处理,其氨氮的去除效率为 38.74%、电耗为 3.375 kW·h/g(NH₄⁺-N). 废水在高电流、高电压的条件下进行电解,将会出现电耗大,成本高等缺点^[18]. 本研究探讨了在低电压、低电流条件下,电催化氧化处理低浓度氨氮废水,并系统研究了电流密度、氯离子浓度、极板间距等影响因素对低浓度氨氮废水的处理效果的影响,确定最佳的操作条件. 以为低浓度氨氮废水的处理提供了技术参考.

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

(1)主要原料:电极、红色碘化汞,泰兴市化学试剂厂;碘化钾、酒石酸钾钠、氯化钠、氢氧化钠、无水硫酸钠,天津市化学试剂厂;氯化铵,郑州派尼化学试剂厂;浓硫酸,以上均为分析纯.

(2)主要仪器:可编程直流电源, KR-3010 型,深圳市金壤科技有限公司;紫外可见分光光度计,

UV-2600, 尤尼柯仪器有限公司;酸度计, PHS-3C, 上海精科有限公司;扫描电镜, S-3400N, 日本日立公司;电极板, 西安电极厂.

1.2 实验装置

实验装置为自制电解系统, 电解槽采用 500 mL 的玻璃烧杯, 电极板阳极采用析氯电极, 阴极采用钛网, 电极板的面积为 13 cm×6 cm, 电源使用 KR-3010 直流稳压电源(最大电压 30 V, 最大电流为 10 A), 磁力搅拌器, 阴极和阳极的极板面积比为 1:1. 实验装置如图 1 所示.

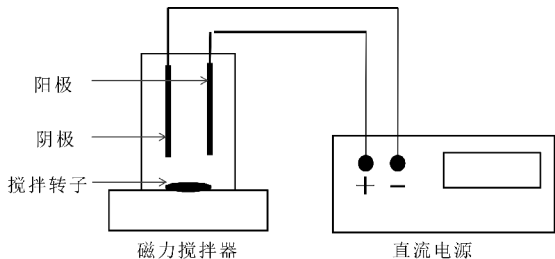


图 1 电解装置

1.3 实验方法

由 NH₄Cl 和去离子水配制不同浓度的氨氮溶液, 用 NaCl 配置成不同氯离子浓度的电解质溶液, 溶液 pH 值用 3.0 mol/L 的 NaOH 和 5% 的 H₂SO₄ 调节.

选取电流密度、极板间距、pH、氨氮初始浓度、氯离子浓度、SO₄²⁻ 浓度作为影响因素进行实验, 考察氨氮在不同条件下的去除效果, 选出最佳工艺.

1.3.1 电流密度对氨氮去除的影响

采用氨氮初始浓度为 100 mg/L, 氯离子浓度为 1 000 mg/L, 初始 pH 值为 6.34, 极板间距为 10 mm, 电流密度分别为 1 mA/cm²、2 mA/cm²、3 mA/cm²、4 mA/cm²、5 mA/cm² 的条件下电解, 测出氨氮的浓度.

1.3.2 极板间距对氨氮去除的影响

采用氨氮初始浓度为 100 mg/L, 氯离子浓度为 1 000 mg/L, 初始 pH 值为 6.34, 电流密度为 2 mA/cm², 极板间距分别为 3 mm、5 mm、6 mm、8 mm、10 mm 的条件下电解, 测出氨氮的浓度.

1.3.3 pH 对氨氮去除的影响

采用初始浓度为 100 mg/L, 氯离子浓度为 1 000 mg/L, 电流密度为 2 mA/cm², 极板间距为 5 mm, 初始 pH 值为 2.34、4.24、6.34、8.34、10.36 的条件下电解, 测出氨氮的浓度.

1.3.4 氯离子浓度对氨氮的影响

采用氨氮初始浓度为 100 mg/L, 极板间距为

5 mm, 初始 pH 值为 10.36, 氯离子浓度分别为 0、200 mg/L、400 mg/L、700 mg/L、1 000 mg/L、1 200 mg/L 的条件下电解, 测出氨氮的浓度。

1.3.5 初始氨氮浓度对氨氮的影响

采用初始浓度分别为 50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、250 mg/L、300 mg/L 的氨氮模拟废水, 电流密度为 2 mA/cm², 氯离子浓度为 1 000 mg/L, 调节初始 pH 值为 10.24 条件下电解, 测出氨氮浓度。

1.3.6 SO₄²⁻ 浓度对氨氮的影响

采用氨氮初始浓度 100 mg/L, 电流密度为 2 mA/cm², 氯离子浓度为 1 000 mg/L, 调节初始 pH 值为 10.24, 控制 SO₄²⁻ 浓度为 0、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L 条件电解, 测出氨氮浓度。

1.4 分析方法

(1) 电极材料的分析: 使用 S-3400N 扫描电镜对电极的表面进行形态表征和分析。

(2) 氨氮测定: 按照国家标准实验的规定, 氨氮的测定采用纳氏试剂分光光度法^[19]。

(3) 能耗: 降解 1 Kg 氨氮所消耗的电源^[13]。

$$W = \frac{UIT}{\Delta m} \quad (1)$$

实验时每个样品测定三次, 以平均值为结果。

2 结果与讨论

2.1 电极表面涂层的形貌分析

采用 S-3400N 电子扫描电镜, 观察电极表面涂层的细致形貌, 了解电极涂层表面颗粒的分布情况, 利用相同的放大倍数对电极使用前后进行表面粗糙度及微观缺陷的观察比较。

电极在使用前后的表面形态如图 2 所示。从图 2 可知, 电极反应前后的表面形态变化不明显。在反应前, 电极表面裂纹较少且窄浅; 在反应后, 表面出现了相对较少较宽的表面裂痕, 说明极板腐蚀程度较小, 该电极具有良好的稳定性。

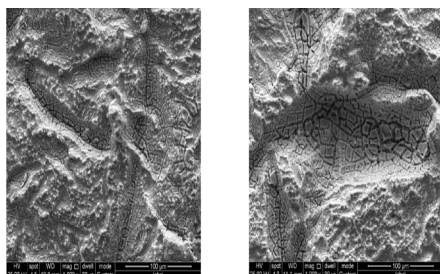


图 2 电极反应前后的表面形态

2.2 电流密度对氨氮去除的影响

电流密度是影响电化学去除氨氮反应速率的主要因素。由图 3 可知, 随着电解时间的延长, 废水中氨氮的含量均呈下降趋势。在相同的电解时间条件下, 电流密度越大, 氨氮浓度降低越快。随着电流密度的增大, NH₄⁺-N 处理效率增大的原因可能是电催化氧化氨氮以间接氧化为主, 单位时间内电解所产生的中间产物次氯酸根含量增多^[13,14], 间接氧化效果提高, 从而提高 NH₄⁺-N 的去除效果。同时随着电流密度增大, 能耗不断增大。当电流密度为 2 mA/cm², 氨氮降解速度变快, 间接氧化效率提高, 电解所需的能耗最低。

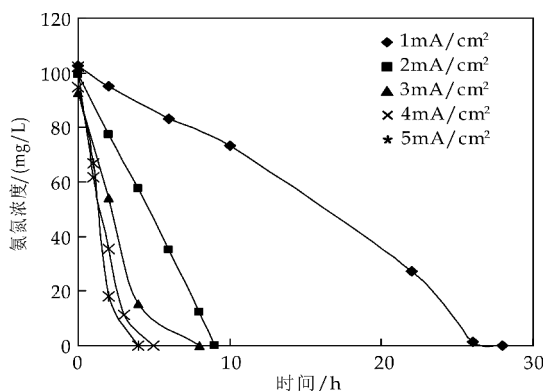


图 3 不同电流密度对 NH₄⁺-N 去除效果的影响

2.3 极板间距对氨氮的影响

极板间距是影响电化学去除氨氮反应速率的另一个影响因素。图 4 为不同极板间距对氨氮去除效率的影响。从图 4 可以看出, 氨氮浓度随着电解时间的延长在不断降低。5 条氨氮含量对电解时间变化的曲线斜率相差很小, 说明极板间距对氨氮氧化去除的影响不明显。当极板间距小于 5 mm 时, 电解所需的能耗增大, 可能由于极板间距过小表面易钝化, 导致其能耗增加, 与李伟东等研究结果一致^[20]。但极板间距过大时, 极板之间的电阻增大, 电压升高, 能耗随之增加。本实验条件下, 最佳极板间距为 5 mm, 平均能耗为 0.035 kW · h/g(NH₄⁺-N)。

2.4 pH 值对氨氮的影响

pH 值是影响电化学去除氨氮反应速率的又一影响因素。图 5 为初始 pH 值对氨氮去除的影响。从图 5 看出, pH 不断增加, 氨氮的去除效率逐渐增大。说明初始 pH 值对氨氮的电化学氧化去除有较大的影响。在酸性条件下, 电解产生的氯气较容易逸出, 从而影响氨氮的氧化, 不利于氨氮的去

除.在弱碱性条件下,体系中氯离子会产生 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ 氧化还原循环,使氯离子得到更好的利用^[17].随 pH 值的增加,阳极产生的氯气在溶液中溶解度增加,产生游离氯的量也随着增加,因此加快了氨氮的降解,所以在酸性条件下氨氮的去除率相对差于弱碱性条件.而在本实验中初始 pH 为 10.18 时氨氮降解速率达到最大值.能耗随 pH 值的增加而减少.当 pH 值为 10.18 时,电解 8 h 后氨氮的含量为 0.002 mg/L,电解所需能耗最低,能耗为 0.032 kW · h/g($\text{NH}_4^+ - \text{N}$).

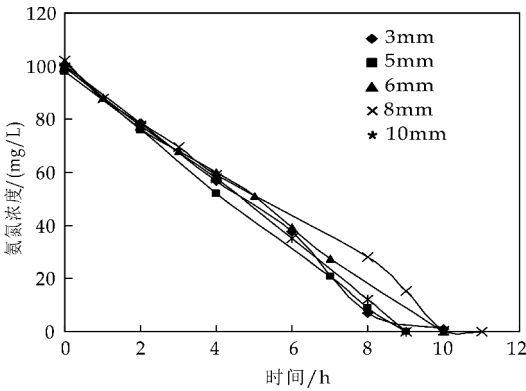


图 4 不同极板间距对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除效果的影响

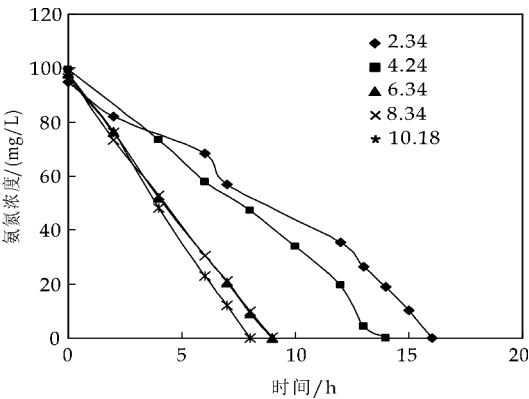


图 5 不同 pH 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除效果的影响

2.5 氯离子浓度对氨氮的影响

氯离子浓度是影响电化学去除氨氮反应速率的主要影响因素.从图 6 可以看出,氯离子浓度对氨氮去除的影响很大,在无氯离子介质时,去除效率仅有 6.4%.说明在无电解质时,氨氮通过直接氧化进行降解,其效果不明显.当氯离子由 200 mg/L 逐渐上升到 1 200 mg/L 时,电解过程产生次氯酸等具有氧化性的中间体,对氨氮进行氧化,使得氨氮的去除率明显增大,所以氯离子的增大有利于氨氮的氧化降解.此结果与陈金銮等研究一致^[13].能耗随氯离子浓度的增加而逐渐降低,这是

因为溶液中氯离子作为体系的电解质,有利于增强其导电性能.同时氯离子的浓度增加,电解过程中的游离氯浓度增加,加快了氨氮的氧化,使得单位时间内去除单位质量的氨氮所需的电能减少.在氯离子浓度为 1 200 mg/L 时,其能耗最低.与前人相比,本实验降解氨氮所需的能耗均低于前人降解氨氮时所需的能耗^[2,21].并且当氨氮浓度降解至 0 时,出水 pH 值呈弱酸性为 5.53,不需添加酸碱调解 pH,降低了运行成本.

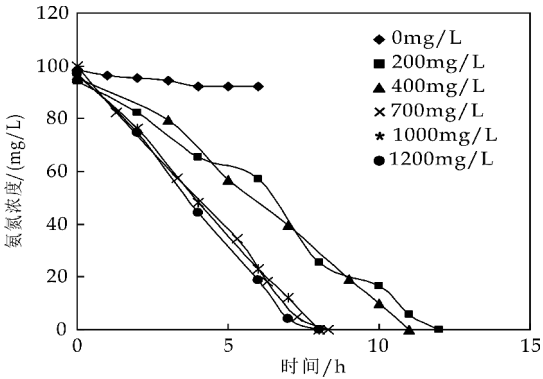


图 6 不同氯离子浓度对去除 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的影响

2.6 SO_4^{2-} 浓度对氨氮的影响

图 7 为 SO_4^{2-} 对氨氮去除的影响.由图 7 可知, SO_4^{2-} 对氨氮去除的影响比较明显.当没有加入 SO_4^{2-} 时,电解 8 h 氨氮几乎降解至 0.但体系中添加 SO_4^{2-} 后,反应速率迅速降低,且随着 SO_4^{2-} 浓度的提高,氨氮去除效果明显降低,说明 SO_4^{2-} 的加入对氨氮的去除有明显抑制作用.可能是因为硫酸根的存在,抑制了游离氯在阳极上的生成,降低了氨氮的降解效率.

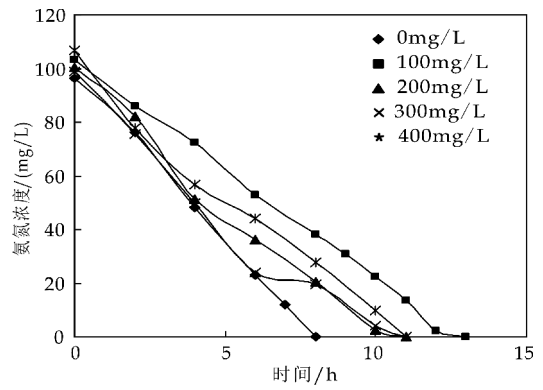


图 7 SO_4^{2-} 浓度对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除效果的影响

2.7 初始氨氮浓度对氨氮的影响

由图 8 可以看出,在不同初始氨氮浓度的条件下,氨氮浓度随时间的变化曲线基本平行,初始氨

氮浓度对氨氮降解速率影响很小,所以电解氨氮废水的反应符合表观零级反应. 该实验表明,氨氮的降解速率与初始浓度几乎无关.

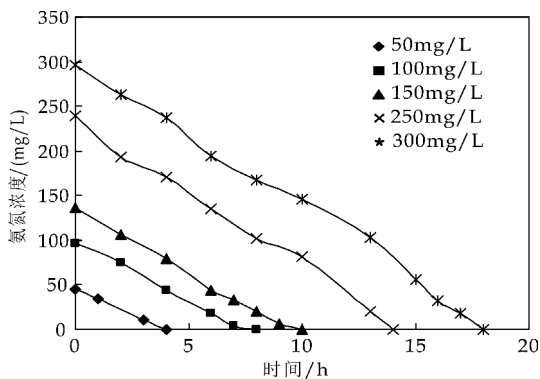


图 8 氨氮初始浓度对 NH_4^+-N 去除效果的影响

3 结论

(1)在电催化氧化氨氮降解过程中,电流密度、氯离子浓度、pH、硫酸根对氨氮的降解影响较大. 氨氮的去除率随着电流密度和氯离子浓度的升高而增加;pH 在弱碱性的条件下氨氮的降解效率优于酸性及强碱性;随着硫酸根浓度的增加而减少;极板间距、氨氮初始浓度对氨氮的降解效率影响很小.

(2)综合考虑氨氮的去除效率以及能耗,确定出初始氨氮浓度为 100 mg/L 时的单因素最优参数为:电流密度为 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、极板间距为 5 mm、pH 为 10、 Cl^- 浓度为 1 200 mg/L. 在此条件下,电解 8 h,氨氮降到 0,其平均能耗最低,为 $0.032 \text{ kW} \cdot \text{h/g}(\text{NH}_4^+-\text{N})$,远低于常规低浓度氨氮废水电解时所需的能耗. 因此,采用低电压、低电流电解低浓度氨氮废水具有良好的可行性.

参考文献

[1] 鲁 剑,张 勇,吴盟盟,等. 电化学氧化法处理高氨氮废水的试验研究[J]. 安全与环境工程,2010,17(2):51-53.
 [2] 徐丽丽,施汉昌. $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$ 电极电解氧化含氨氮废水[J]. 环境科学,2007,28(9):2 009-2 013.
 [3] 冯玉杰,李晓岩,尤 宏,等. 电化学技术在环境工程中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
 [4] 刘莉峰,宿 辉,李凤娟,等. 氨氮废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理,2014,34(11):13-17.

[5] Allagui A, Sarfraz S, Ntais S, et al. Electrochemical behavior of ammonia on $\text{Ni}_{98}\text{Pd}_2$ nano-structured catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(1): 41-48.
 [6] 姚淑华,张晓艳,石中亮. 氨氮废水处理技术及研究进展[J]. 化工中间体,2010(11):24-30.
 [7] 徐亚同. 生物反硝化除氮研究[J]. 环境科学学报,1994,14(4):445-448.
 [8] 罗广英. 折点加氯去除水中氨氮[J]. 广州化工,2009,37(5):172-173.
 [9] 杨 朗,李志丰. 低浓度氨氮废水的离子交换法脱氮[J]. 环境工程学报,2012,6(8):2 715-2 719.
 [10] 罗圣熙,杨春平,龙智勇,等. 离子交换树脂对高浓度氨氮废水的吸附研究[J]. 环境科学学报,2015,35(8):2 457-2 463.
 [11] Li Z, Wang Y, Botte G G. Revisiting the electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported metal nanoparticle catalysts[J]. Electrochimica Acta, 2017, 228: 351-360.
 [12] Silva J C M, Ntais S, Teixeira-Neto É, et al. Evaluation of carbon supported platinum-ruthenium nanoparticles for ammonia electro-oxidation: Combined fuel cell and electrochemical approach[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(1):193-201.
 [13] 陈金奎. 氨氮的电化学氧化技术及其应用研究[D]. 北京:清华大学,2008.
 [14] 王家宏,秦静静,蒋伟群,等. 电化学氧化法处理低浓度氨氮废水的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016,34(2):12-15.
 [15] Rosales E, Pazos M, Sanromán M A. Comparative efficiencies of the decolourisation of leather dyes by enzymatic and electrochemical treatments[J]. Desalination, 2011,278(3):312-317.
 [16] 贾建丽,何绪文,车 冉,等. 电解法去除高浓度氨氮废水工艺研究[J]. 九江学院学报,2009(6):53-56.
 [17] 刘志明,王磊刚,程天行,等. 电催化氧化去除制革废水生物处理出水中氨氮的研究[J]. 工业用水与废水,2013,44(5):18-20.
 [18] 陈金奎,施汉昌,徐丽丽. pH 值对氨氮电化学氧化产物与氧化途径的影响[J]. 环境科学,2008,29(8):2 277-2 281.
 [19] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境出版社,2002.
 [20] 李伟东,赵东风. 电催化氧化法处理垃圾渗滤液中氨氮的研究[J]. 工业用水与废水,2006,37(6):42-44.
 [21] 代晋国,宋乾武,袁 芳,等. pH 对电化学氧化垃圾渗滤液的影响[J]. 环境工程,2012,30(6):347-351.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)05-0039-08

PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜的制备及其对 Cr³⁺ 吸附的研究

张 静¹, 薛朝华², 侯文涛¹, 孙彤彤¹

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

摘 要:利用静电纺纳米纤维具有高比表面积以及蒙脱土的高效选择吸附性能,制备了聚丙烯腈(PAN)基蒙脱土(Na-MMT)复合纳米纤维(PAN/Na-MMT),并将其应用在对废水中重金属 Cr³⁺ 吸附. 实验研究了 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜的最佳制备方法与工艺,并对 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维的形貌结构进行了表征. 实验研究了 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对废水中 Cr³⁺ 的吸附性能,该吸附材料对废水中 Cr³⁺ 表现出良好的吸附性能. 当 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维中 Na-MMT 添加量为 5% 时,吸附效果最好,吸附率可达 89.7%,对 Cr³⁺ 的吸附在 2 h 内能达到吸附平衡. 研究表明,较高的 pH 值和温度有利于复合纳米纤维膜对水体中三价铬离子的吸附. 通过吸附等温线和吸附动力学研究,该吸附过程符合 Langmuir 吸附等温线,且 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对废水中 Cr³⁺ 的吸附符合拟二级动力学方程. 采用 EDTA 作为脱附剂,循环脱附 5 次后 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维对 Cr³⁺ 的吸附率仍可达 80%.

关键词:静电纺纳米纤维; 蒙脱土; 聚丙烯腈; Cr³⁺; 吸附

中图分类号:X703; TQ340.64 **文献标志码:**A

Study on the preparation of PAN/Na-MMT composite nanofibers membrane and the adsorption characteristics of Cr³⁺ in the wastewater

ZHANG Jing¹, XUE Chao-hua², HOU Wen-tao¹, SUN Tong-tong¹

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

Abstract: The Polyacrylonitrile/Na-montmorillonite (PAN/Na-MMT) composite nanofibers were prepared by electrospinning method for the high surface area of the electrospun nanofibers and selective adsorption properties of the montmorillonoid. The composite nanofibers were used in adsorption Cr³⁺ in waste water. The best prepared process was researched in this paper. The morphology and structure of the nanofibers were studied by scanning electron

microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). The adsorption performance of the composite nanofibers membrane was studied in this paper. The results of the adsorption experiments showed that the composite nanofibers membrane had good adsorption performance of Cr^{3+} in waste water. When the dosage of Na-MMT was 5% in the composite membrane, the membrane had the best adsorption property. The adsorption equilibrium was reached in 2 hours. The high pH and temperature was helpful for the adsorption process of this membrane. Finally, the equilibrium isotherm data and the adsorption kinetics were researched in this paper. The adsorption process could be described using the pseudo-second-order model and isotherm data was fitted well to the langmuir isotherm model. Desorption results showed that the adsorption capacity of this composites membrane could remain up to 80% after 5 times usage.

Key words: composite nanofibers; montmorillonite; polyacrylonitrile; Cr^{3+} ; adsorption

0 引言

随着工农业生产的迅速发展,废水的大量排放,水体环境受到严重污染.其中重金属污染物^[1]作为第一类污染物,具有危害大,成分复杂,难以降解的特点,对人类健康和生态环境产生了极大危害.

含铬废水作为重金属废水的一种,具有污染范围广,易络合等特点^[2].重金属铬在水中存在的主要形式有游离态的三价铬和六价铬或配合物^[3].水体中的铬常以三价铬的形式吸附在固体颗粒物上而沉积于水底,六价铬则多溶解于水较为稳定,三价铬毒性较小,但其暴露在高温及酸性环境时,易转化为六价铬,六价铬的毒性大约为三价铬的 100 倍,具有明显的致癌致畸作用^[4,5].我国制革、电镀等行业所排放的废水中通常均含有三价铬,环境标准规定地面水中总铬的最高容许浓度为 1.5 mg/L^[6],因此如何降低水中的三价铬含量,对于环境保护、减少铬污染与铬回收利用具有重大意义.

近年来,用于污水处理的材料层出不穷,大体可分为传统材料和纳米材料两类.传统材料的比表面积小、吸附能力弱,限制了其在污水处理中的应用.而纳米材料中的静电纺丝纳米纤维由于具有比表面积大、孔隙率高、制备装置简单、成本低廉、纤维种类繁多、工艺可控等优点,因此在污水处理方面具有很好的应用前景^[7].

Bolua Sun 等^[8]以 PAN 静电纺纳米纤维为基础,通过胺化反应引入氨基,结合水热反应法在纤维表面生长勃姆石晶体,制备了多级结构的有机无机复合纳米纤维.制备好的纤维对 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 三种重金属具有良好的吸附作用,吸附速度快,一个小时内可达到平衡.

粘土材料具有与环境相容性好,比表面积大,孔隙率高,极性等优点,因此可以吸附重金属污染物,同时特殊的层间域结构也为活性物质提供了负载空间^[9].其中,蒙脱土(MMT)的离子交换性和选择吸附性尤其受到关注^[10,11].

Chen J 等^[12]采用原位化学氧化聚合法成功制备了剥离型纳米聚苯胺/蒙脱土粘土聚合物吸附材料.采用三甲基氯化铵和甲基丙烯酸两性共聚物对蒙脱土进行修饰,MMT 片层布满大量的羧酸.在 25 °C 下, PANI/MMT 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的饱和吸附率为 308.6 mg/g,说明经过聚合物修饰改性后的粘土吸附重金属更高效.

聚合物/层状硅酸盐 (polymer layered silicate, PLS) 纳米复合材料结合了无机硅酸盐的热稳定性、尺寸稳定性以及聚合物的加工性、柔韧性,同时 PLS 作为纳米复合材料具备了纳米材料的表面效应、量子尺寸效应等性质,因而具有广泛的应用前景,特别在对各种重金属阳离子的去除方面具有较好的应用前景^[13].

溶液插层法是制备 PLS 复合纳米材料的一种常用方法,是指将蒙脱土和聚合物在适当的溶剂中充分分散,通过超声或搅拌等手段促使聚合物分子链或聚合物的预聚体扩散进入蒙脱土层间,经沉淀以及溶剂蒸发之后得到聚合物/蒙脱土纳米复合材料^[14].这种方法简单实用,李琪^[15]便是利用这种方法,制备了 PA6/O-MMT 复合纳米纤维,并在此基础上充分研究了 O-MMT 的加入对复合纳米纤维的物理机械性能的影响.

本论文采用静电纺丝法结合溶液插层法制备了一种 PAN 基蒙脱土复合纳米纤维膜,并将其应用在废水中三价铬的吸附,研究复合纳米纤维膜的结构与吸附性能.

1 实验部分

1.1 实验材料

聚丙烯腈(PAN, $M_w = 150\ 000$), 浙江上虞吴越经贸有限公司; 钠基蒙脱土(Na-MMT), 浙江上虞吴越经贸有限公司, 阳离子交换量为每 100 g 含 90~120 mol; N-N 二甲基甲酰胺 DMF, 天津市嘉宇精细化工有限公司; 过硫酸铵, 天津市嘉宇精细化工有限公司; 二苯碳酰二肼, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇, 天津市嘉宇精细化工有限公司; 以上所用化学品均为分析纯试剂。

1.2 实验仪器

静电纺丝装置, 实验室自制; 旋转式粘度计, 上海昌吉地质仪器有限公司 NDJ-8S; 紫外可见分光光度计, 北京瑞利分析仪器公司 UV-2600AH; 傅立叶变换红外光谱, 美国布鲁克公司 Verte 70; 扫描电子显微镜, 日本日立公司 SU1510; XRD, 日本理学 D/max-2200PC 型。

1.3 实验方法

PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜的制备装置原理图如图 1 所示。

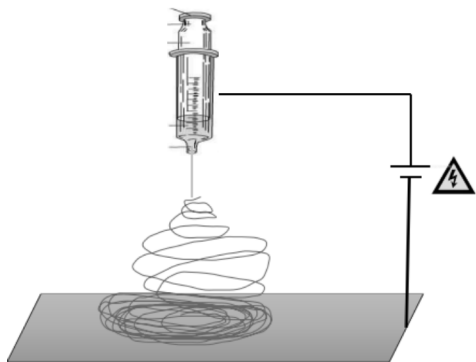


图 1 静电纺丝装置原理图

1.3.1 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维的制备

(1) 静电纺丝液的配制

按比例准确称取一定质量的蒙脱土, 在 20 mL 的 DMF 中超声分散 3 h, 然后按照不同比例加入聚丙烯腈粉末, 室温下磁力搅拌 4 h 后, 静置除泡, 备用。

(2) 静电纺丝工艺

将已配置好的纺丝液装入标准容量为 5 mL 注射器, 在针头加上正电势, 用被铝箔覆盖的升降台作为接收装置, 具体纺丝工艺为: 纺丝电压 18 kV, 推进速度 0.8 mL/h, 收集距离 20 cm。纺丝结束后, 收集铝箔上的纳米纤维, 真空干燥 24 h 备

用。

1.3.2 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维的表征

(1) 扫描电子显微镜分析

用扫描电子显微镜(SEM, SU1510, 日本日立公司)对静电纺纳米纤维的表面形貌及纤维结构进行表征。样品在进行扫描电镜观察之前先在表面镀一层较薄的金纳米颗粒以降低样品表面放电效应。利用 Adobe Acrobat 7.0 Professional 软件对 SEM 图片进行直径分析。每个样品量取 100 个数据来估算样品的平均直径及标准差。

(2) X 射线衍射

通过 XRD 研究 Na-MMT、PAN 及 PAN/Na-MMT 三种不同材料的晶体结构。将制备的样品置于真空干燥箱中于 50 °C 烘干, 研磨成粉末状, 采用日本理学 D/max-2200PC 型 X-射线衍射仪进行物相分析, 设置衍射波长为 0.154 18 nm, 扫描速率为 2 °/min。XRD 测试用的固体粉末是通过真空抽滤、反复冲洗, 然后在 65 °C 下真空干燥 2 h, 取出后适当研磨得到。

(3) FT-IR

利用傅立叶变换红外光谱仪对所测试纳米纤维膜样品进行红外光谱分析。将样品和 KBr 均干燥处理, 取 1~2 mg 样品与 200 mg 纯 KBr 在玛瑙研钵中充分、均匀研磨至粉末粒度小于 2 μm , 将混合粉末用 107 Pa 压力在油压机上压成透明薄片, 进行半定量测定。设置红外光谱仪波长扫描范围为 4 000~500 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描 32 次, 分辨率为 0.019 cm^{-1} 。

1.3.3 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维对废水中 Cr^{3+} 的吸附性能

(1) 标准曲线绘制

取 1 000 mg/L 的 Cr^{3+} 模拟水溶液 1 mL, 稀释定容至 100 mL, 即得浓度为 10 mg/L 的 Cr^{3+} 溶液, 完全氧化后, 分别吸取上述 10 mg/L 溶液 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0 mL 加入 100 mL 容量瓶, 用蒸馏水定容至刻度, 移至 50 mL 比色管中, 加入显色剂二苯碳酰二肼溶液 2 mL, 摇均匀, 静置 10 min, 在波长 540 nm 下, 用光程 10 mm 的比色皿, 以蒸馏水做参比, 测定吸光度。绘制 Cr^{3+} 浓度与吸光度的标准曲线, 得到标准曲线方程。

(2) 吸附量计算

吸附量是指单位质量的吸附剂所吸附的吸附质的重量, 吸附量 q 可用公式(1)计算。

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{M} \quad (1)$$

式(1)中: q —吸附量, mg/g; C_0 —溶液中 Cr^{3+}

离子的初始浓度,mg/L; C —吸附反应后溶液中的剩余 Cr^{3+} 离子浓度,mg/L; V — Cr^{3+} 离子溶液的体积,L; M —投加吸附剂的质量,g.

(3) 吸附率计算

吸附率表示在吸附溶液中被吸附剂吸附的吸附质占总的吸附质的百分比. 吸附率 Q 可用公式(2)计算.

$$Q = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (2)$$

式(2)中: Q —吸附剂对 Cr^{3+} 溶液的吸附率,%; C_0 —溶液中 Cr^{3+} 的初始浓度,mg/L; C —吸附反应后溶液中的剩余 Cr^{3+} 浓度,mg/L.

(4) PAN/Na-MMT 复合纳米纤维再生性能

吸附实验后,取吸附饱和的 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜,分别与 20 mL 的 0.01 mol/L EDTA 和 0.01 mol/L 的硝酸溶液混合,振荡 4 h 后,在离心机上离心分离 20 min,取上清液采用分光光度法测其吸光度,从而计算脱附率,研究其再生性能.

$$\text{脱附率} = \frac{\text{Cr}^{3+} \text{ 脱附量}}{\text{Cr}^{3+} \text{ 吸附量}} \times 100\% \quad (3)$$

1.3.4 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维对废水中 Cr^{3+} 的吸附机理

(1) 等温吸附曲线

实验中称取 100 mg 的 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜,分别加入到 100 mL, Cr^{3+} 初始浓度为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L 的水溶液中,调节溶液的 pH 为 6.0 左右,在 25 °C 的条件下进行震荡吸附,定时取样并过滤测其吸光度,计算对应时刻的 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维对 Cr^{3+} 的吸附量、吸附率.

(2) 吸附动力学

吸附动力学主要是研究对 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维对 Cr^{3+} 的吸附量随着时间的变化趋势.

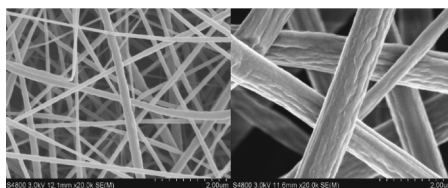
实验中称取 100 mg 的 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维,分别加入到 100 mL, Cr^{3+} 初始浓度为 20 mg/L、30 mg/L 的水溶液中,溶液的 pH 为 6.0 左右,在 25 °C 的条件下进行震荡吸附,定时取样并过滤测其吸光度,计算对应时刻的 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维对 Cr^{3+} 的吸附量.

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

图 2(a)、(b)分别为纯 PAN 纳米纤维膜与

Na-MMT 质量分数为 5% 的 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维的 SEM 图. 经分析可知,复合纳米纤维形成不同取向的纳米纤维膜,孔隙分布均匀,PAN 纳米纤维的平均直径在 250 nm 左右,纤维粗细均匀,表面有一定的沟槽结构,加入 Na-MMT 后复合纳米纤维表面较单纯 PAN 纳米纤维膜表面更加粗糙且表面具有凸起的微纳多级结构,增加了纳米纤维的比表面积.



(a) PAN (b) PAN/Na-MMT

图 2 PAN 纳米纤维和 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维的扫描电镜图($\times 20\,000$)

2.2 XRD 测试

利用 X 射线衍射图谱分析 PAN 以及 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维的晶型,结果如图 3 所示. 从图 3 可以发现,Na-MMT 的主要特征峰在 $2\theta = 7.02^\circ$ 处,根据布拉格方程 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 可以算出蒙脱土的层间距为 1.52 nm 左右,而 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜中没有明显的蒙脱土面的衍射峰,这说明蒙脱土片层被剥离,聚丙烯腈成功插层在蒙脱土片层中,复合纳米纤维中 Na-MMT 与 PAN 实现了复合.

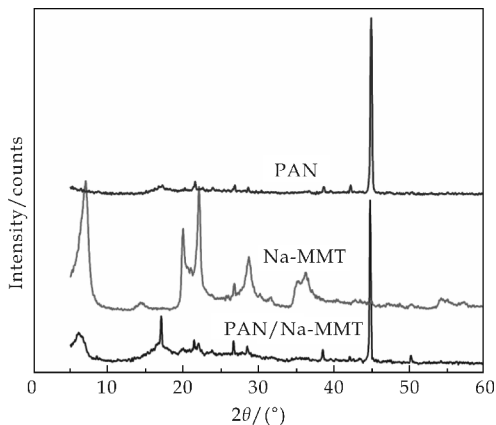


图 3 PAN、Na-MMT、PAN/Na-MMT 的 XRD 图

2.3 FT-IR 表征分析

PAN、Na-MMT、PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜以及 Na-MMT 粉末的红外光谱图如图 4 所示. 从 PAN 红外光谱图中可以看出,在 $2\,247\text{ cm}^{-1}$ 处可以看到氰基基团的峰,而在 $2\,940$ 及 $1\,452\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别源于 C—H 伸缩振动

及弯曲振动. 图中 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对应吸收峰中出现了 Na-MMT 的特征峰以 1 000 cm⁻¹ 附近为 Si—O—Si 骨架振动峰, 792 cm⁻¹ 为硅氧四面体和铝氧八面体的内部振动. 与 PAN 纳米纤维的光谱相比, PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜的吸收峰在 3 618 cm⁻¹, 1 037 cm⁻¹, 838 cm⁻¹, 518 cm⁻¹ 以及 464 cm⁻¹ 处分别对应于 Na-MMT 的 Al—O 伸缩振动, Si—O 伸缩振动, Si—O—H 伸缩振动, Si—O—Al 伸缩振动以及 Si—O—Si 弯曲振动. 说明 PAN 与 Na-MMT 在 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维中实现了复合.

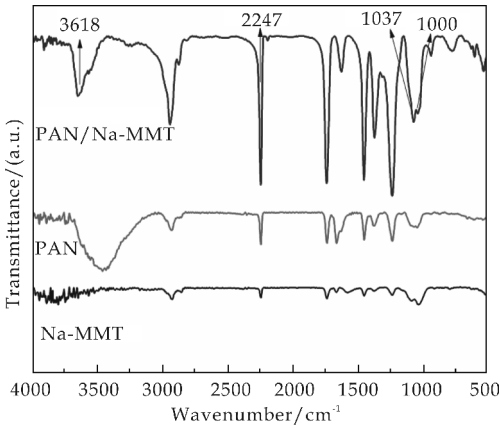


图 4 PAN/Na-MMT、PAN 以及 Na-MMT 的红外光谱图

2.4 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对水中 Cr³⁺ 的吸附性能

分别用蒙脱土质量分数不同的复合材料处理 Cr³⁺ 水溶液, 研究吸附温度、pH 值、吸附时间、Cr³⁺ 初始浓度等因素与 Cr³⁺ 吸附率之间的关系, 分析讨论以上因素对 Cr³⁺ 废水处理效果的影响, 探索 PAN/Na-MMT 吸附 Cr³⁺ 的最优条件.

2.4.1 Na-MMT 用量对吸附性能的影响

配制 100 mL 浓度为 20 mg/L 的 Cr³⁺ 溶液, 调节 Cr³⁺ 溶液的 pH 为 5, 分别加入 1 wt%, 3 wt% 和 5 wt% 的 Na-MMT 制备得到复合纳米纤维膜. 将具塞三角瓶放置于恒温振荡器中, 40 °C 恒温振荡 200 min, 每隔 20 min 取样测定. 稀释滤液测定吸光度, 计算 Cr³⁺ 吸附率.

PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对 Cr³⁺ 溶液显示出不同的吸附率. 由图 5 所示, 随着 Na-MMT 添加量的增高, PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对 Cr³⁺ 的吸附率呈升高趋势. 从图 5 可以看到, 当 Na-MMT 添加量 5% 时, PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜 (PAN/Na-MMT5) 对 Cr³⁺ 吸附率最高. 这主要是因为 Na-MMT 对 Cr³⁺ 具有较高的吸附效率, 随着 Na-MMT 含量的增加, 复合纳米纤维

膜对 Cr³⁺ 的吸附率增加.

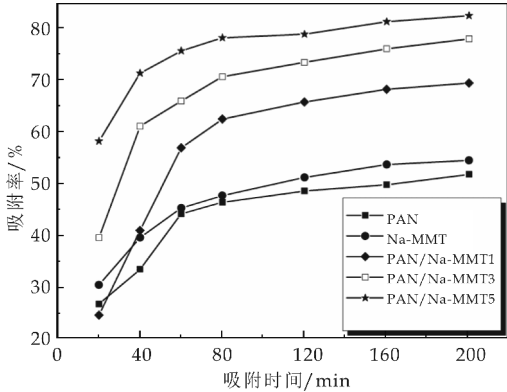


图 5 不同 Na-MMT 质量分数对吸附率的影响

2.4.2 吸附 pH 对吸附性能的影响

用 0.1 mol/L 的 HCl 调节 Cr³⁺ 溶液的 pH 分别为 2、3、4、5、6, 分别加入 0.1 g PAN/Na-MMT (Na-MMT 含量为 5 wt%) 复合纳米纤维膜. 置于恒温振荡器中, 40 °C 恒温振荡 200 min, 每隔 20 min 取样测定. 稀释滤液测定吸光度, 计算 Cr³⁺ 吸附率, 其结果如图 6 所示.

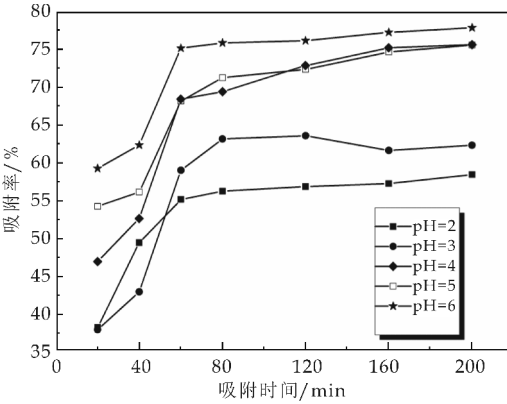


图 6 不同吸附 pH 对吸附率的影响

由图 6 可知, 在 pH 值小于 5 的范围内, PAN/Na-MMT 对 Cr³⁺ 的去除率, 随 pH 值增大而上升, 这是因为当溶液呈强酸性时, 大量氢离子和金属离子形成竞争吸附, 氢离子占据了吸附剂的吸附位, 导致金属离子吸附率较低. 而当 pH 值大于 6 后, Cr³⁺ 有水解效果, 且在碱性条件下产生氢氧化物沉淀. 因此实验选择吸附 pH 值为 5.

2.4.3 Cr³⁺ 初始浓度对吸附性能的影响

配制浓度为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L 的 Cr³⁺ 溶液, 调节 Cr³⁺ 溶液的 pH=5, 分别加入 0.1 g PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜. 置于恒温振荡器中, 40 °C 恒温振荡 200 min, 每隔 20 min 取样测定. 稀释滤液测定吸光度, 计算 Cr³⁺ 吸附率, 其结果如图 7 所示.

由图 7 中可以看出, 随着 Cr³⁺ 初始浓度的增

加,单位质量的复合纳米纤维膜的吸附量明显增加,当 Cr^{3+} 初始浓度 20 mg/L 时,PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对 Cr^{3+} 吸附率为最大值,此后随着 Cr^{3+} 初始浓度上升, Cr^{3+} 吸附率反而下降;PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜在 Cr^{3+} 初始浓度为 50 mg/L 去除率急速下降,说明此吸附已经达到饱和.经分析,当 Cr^{3+} 浓度较低时,吸附剂有较多的活性位点可与 Cr^{3+} 相结合,但随着 Cr^{3+} 浓度的增加,可供其吸附的活性位点越来越少,致使在高浓度的 Cr^{3+} 溶液中有较多的 Cr^{3+} 离子不能被吸附,综上,PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜可用于处理低浓度含 Cr^{3+} 废水.

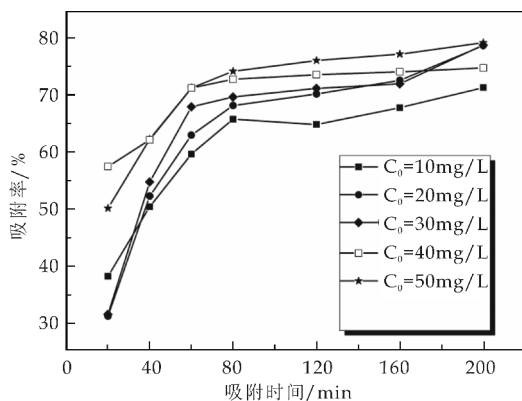


图 7 不同 Cr^{3+} 初始浓度对吸附率的影响

2.4.4 不同吸附时间对吸附性能的影响

配制 100 mL 浓度为 20 mg/L 的 Cr^{3+} 溶液,调节 pH 为 5,加入 0.1 g PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜.置于恒温振荡器中,40 °C 恒温振荡 200 min,每隔 20 min 取样测定.稀释滤液测定吸光度,计算 Cr^{3+} 吸附率,其结果如图 8 所示.

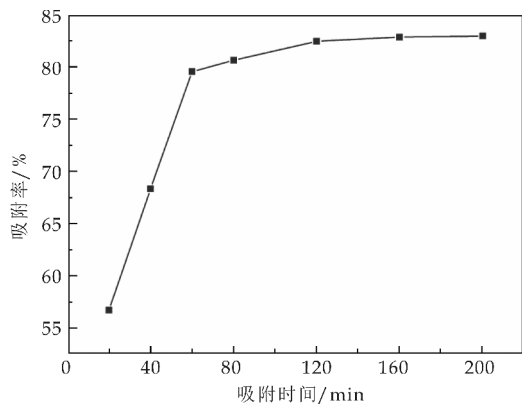


图 8 不同吸附时间对吸附率的影响

由图 8 可知,在反应初期,吸附速率较快,随着吸附时间的增长,PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对水溶液中 Cr^{3+} 的吸附量逐渐增大,当 $t > 120$ min 时,吸附基本达平衡,吸附量的增长并不明显,

吸附速率逐渐变缓,单位吸附量趋于饱和.说明吸附过程能够快速达到平衡.这主要是因为开始阶段吸附材料中有大量的吸附位点,是快速吸附过程,但随着反应的进行,活性位点逐渐被占据,直至达到饱和状态,此时吸附基本达到平衡,吸附量几乎不再变化.

2.4.5 吸附温度对吸附性能的影响

调节 Cr^{3+} 溶液的 pH 为 5,加入 0.1 g PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜.置于恒温振荡器中,调节吸附温度分别为 25 °C、30 °C、35 °C、40 °C、50 °C、60 °C,恒温振荡 200 min,每隔 20 min 取样测定.稀释滤液测定吸光度,计算 Cr^{3+} 去除率,研究吸附温度对 Cr^{3+} 吸附率的影响,其结果如图 9 所示.

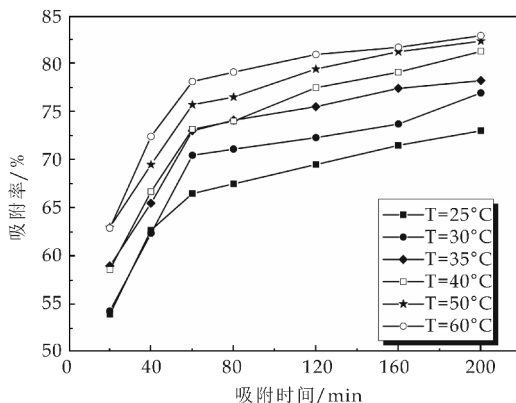


图 9 不同吸附温度对吸附率的影响

由图 9 可知,在温度低于 40 °C 时,PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对水溶液中 Cr^{3+} 的吸附率随着温度的升高而快速增加,当温度为 40 °C,吸附时间为 120 min 时吸附率可以达到 81.5%;当温度超过 40 °C,吸附 120 min 时吸附率无明显增加,故选择吸附温度为 40 °C.

2.5 吸附机理研究

2.5.1 等温吸附曲线

本实验分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜吸附过程进行拟合分析,两种吸附模型的线性表达方程为:

Langmuir 等温吸附模型方程(单层吸附)

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \quad (4)$$

Freundlich 等温吸附模型方程(多层吸附)

$$\ln Q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

式(4)~(5)中, Q_e —平衡吸附量,mg/g; C_e —溶液的平衡浓度,mg/L; k —Freundlich 常量,是吸

附容量的一个指标,mg/g;1/n—吸附强度相关的一个经验参数。

采用上述方程进行拟合,拟合结果如表 1 所示。结果表明,PAN/Na-MMT 对水中 Cr³⁺ 的吸附与 Langmuir 模型拟合程度相关度比较高,R² 超过 0.99,吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型,说明该吸附过程为单层吸附,吸附位点分布均匀。Langmuir 等温吸附模型拟合结果表明 PAN/Na-MMT 纳米纤维膜对水中 Cr³⁺ 最大吸附容量可达 69.23 mg/g,这一结果与实验数据吻合,说明 PAN/Na-MMT 对水中 Cr³⁺ 具有优异的吸附性能。

表 1 PAN/Na-MMT 对水中 Cr³⁺ 等温吸附模型拟合

吸附剂	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线		
	Q_{\max} /(mg·g ⁻¹)	b /(L·mg ⁻¹)	R^2	K_F	n	R^2
PAN/Na-MMT	69.23	0.000 38	0.997 3	0.81	1.25	0.986 1

2.5.2 吸附动力学研究

为了研究 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对水中 Cr³⁺ 吸附动力学过程,分别用准一级速率方程和准二级速率方程进行拟合,其线性表达方程为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \tag{6}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{7}$$

式(6)、(7)中:q_t、q_e 分别为 t 时刻和平衡的吸附容量(mg/g),k₁ 为一级吸附速率方程的吸附速率常数(g·mg⁻¹min⁻¹),k₂ 为准二级吸附速率方程的吸附速率常数(g·mg⁻¹min⁻¹),分别用两式对吸附数据进行拟合,其结果见表 2、表 3 所示。

表 2 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对水中 Cr³⁺ 的吸附动力学参数(C₀=20 mg/L)

准一级动力学			准二级动力学		
q_e /(mg·g ⁻¹)	K_1 /(min ⁻¹)	R^2	q_e /(mg·g ⁻¹)	K_2 /(g·mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
16.82	0.052	0.942 54	15.71	3.39×10 ⁻⁴	0.946 9

表 3 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对水中 Cr³⁺ 的吸附动力学参数(C₀=30 mg/L)

准一级动力学			准二级动力学		
q_e /(mg·g ⁻¹)	K_1 /(min ⁻¹)	R^2	q_e /(mg·g ⁻¹)	K_2 /(g·mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
23.567	0.525 7	0.907 47	24.687	1.053×10 ⁻⁴	0.997

由表 2 和表 3 拟合的结果可以看出,拟一级动力学方程和拟二级动力学相比,其相关性系数 R² 远小于拟二级动力学方程的相关性系数,因此吸附剂 PAN 基蒙脱土复合材料对三价铬的吸附动力学符合拟二级动力学方程。

由表 2 和表 3 还可以看到,随着三价铬初始浓度的增大,拟二级动力学常数明显减小,即吸附速

率逐渐降低。可能原因是在实验条件下,吸附剂本身带有负电荷,吸附剂除了以静电引力吸附三价铬以外,还有以离子交换作用去除三价铬。三价铬的初始浓度低时,有更多的活性位点与三价铬发生作用,当浓度升高时,与三价铬发生络合作用的交换位点减少,因此吸附速率降低。

2.6 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜再生性能测试

取吸附饱和的 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜,分别与 20 mL 的 0.01 mol/L 的 EDTA 和 0.01 mol/L 硝酸溶液混合,振荡 4 h 后,在离心机上离心分离 20 min,取上清液采用分光光度法测吸光度,并计算 Cr³⁺ 脱附率,其实验结果见表 4 所示。

表 4 不同脱附剂对 Cr³⁺ 脱附情况

脱附剂	PAN/Na-MMT1/%	PAN/Na-MMT3/%	PAN/Na-MMT5/%
EDTA	82.4	86.3	89.7
HNO ₃	78.6	81.4	82.1

注:表中 PAN/Na-MMT1、PAN/Na-MMT3、PAN/Na-MMT5 分别为 Na-MMT 为 1.3、5wt% 的 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜。

由表 4 可知,0.01 mol/L 的 EDTA 对 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜具有较好的脱附效果,且可重复脱附 5 次,对废水中 Cr³⁺ 吸附率还可达到 80%,具有较好的再生性能。

3 结论

(1)本论文采用溶液插层法和静电纺丝法制备了 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜,分别利用 FT-IR、SEM、XRD 对该复合纳米纤维膜进行结构形貌表征,结果表明复合纳米纤维中 Na-MMT 与 PAN 成功实现了复合。

(2)实验探究了 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对水中 Cr³⁺ 的吸附,研究不同吸附条件包括 Cr³⁺ 初始浓度、吸附温度、吸附 pH 值、吸附时间等因素对吸附率的影响,实验表明 PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜吸附 Cr³⁺ 的最优吸附条件为:Cr³⁺ 初始浓度为 20 mg/L,吸附温度 40℃,吸附 pH 为 5,吸附时间 120 min,此时 Cr³⁺ 吸附率可达 89.7%。

(3)通过吸附等温线和吸附动力学研究表明,PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜对 Cr³⁺ 的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型,吸附动力学符合准二级动力学型。

(4)PAN/Na-MMT 复合纳米纤维膜具有良好的再生性能,脱附 5 次后吸附率达 80%。

参考文献

[1] 程 伟.改性膨润土/纳米铁协同去除废水中的重金属污

染物[D]. 宁波:宁波大学,2014.

[2] 李小盼. 多孔有机吸附剂的制备及其对重金属离子吸附性能的研究[D]. 杭州:浙江大学,2016.

[3] 何定国. 含铬工业废水处理技术研究进展[J]. 科技创新导报,2009(11):101.

[4] 鲍 艳,马建中,鄂 涛. 纳米复合鞣剂制备影响因素的探讨[J]. 中国皮革,2009,38(1):5-8.

[5] Tahir S S, Naseem R. Removal of Cr(Ⅲ) from tannery wastewater by adsorption on-to bentonite clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2012,385:24-33.

[6] 董国日,柳建设. 国内制革废水处理工艺研究现状[J]. 工业水处理,2003,23(7):24-27.

[7] 丁 彬,俞建勇. 静电纺丝与纳米纤维[M]. 北京:中国纺织出版社,2011.

[8] Bolun Sun, Xiang Li, Ce Wang. Hierarchical aminated PAN/ γ -AlOOH electrospun composite nanofibers and their heavy metal ion adsorption performance[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2016,62(8):219-227.

[9] 王慧娟. 交联蒙脱石的制备及其液相吸附行为研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2003.

[10] 吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复[M]. 北京:化学工业出版社,2004:264-271.

[11] Fan M, Boonfueng T, Xu Y, et al. Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2005,281(1):39-48.

[12] Chen J, Hong X, Zhao Y, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using exfoliated polyaniline/montmorillonite composite[J]. Water Science & Technology,2014,70(4):678-684.

[13] 王清清. PAN/O-MMT 复合纳米纤维的表面功能化及其催化吸附性能研究[D]. 无锡:江南大学,2014.

[14] 王月欣,李 英,张留成,等. 聚合物 P 层状硅酸盐纳米复合材料的研究进展—层状硅酸盐粘土的有机改性[J]. 化学世界,2005(9):562-565.

[15] 李 琪. 聚酰胺 6/蒙脱土纳米纤维的制备及结构[D]. 无锡:江南大学,2008.

【责任编辑:蒋亚儒】

~~~~~  
(上接第 28 页)

[12] Liu L, Huang Y D, Zhang Z Q, et al. Ultrasonic modification of aramid fiber epoxy interface[J]. Journal of Applied Polymer Science,2001,81(11):2 764-2 768.

[13] Kime M, Jang J. Surface modification of meta-aramid films by UV /ozone irradiation[J]. Fibers and Polymers,2010,11(5):677-682.

[14] 王金忠,赵 岩,张彩碚. 正交设计在溶胶-凝胶法制备单分散球形 SiO<sub>2</sub> 中的研究[J]. 中国粉体技术,2003,9(1):4-8.

[15] Stober W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of mono-disperse silica spheres in the micron size range [J]. Journal of Colloid and Interface Science,1968,26(1):62-69.

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

[17] 黄 彤,李丽华,刘 蕾,等. 利用响应面分析法优化葛渣异黄酮提取工艺[J]. 食品研究与开发,2013,34(10):32-37.

[18] 修慧娟,李金宝,杨国鑫,等. 响应面法优化纳米纤维纸基材料热压工艺的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(4):11-15.

[19] 刘军海,黄宝旭,蒋德超. 响应面分析法优化艾叶多糖提取工艺研究[J]. 食品科学,2009,30(2):114-118.

[20] Duret X, Fredon E, Masson E, et al. Optimization of acid pretreatment in order to increase the phenolic content of picea abies bark by surface response methodology[J]. Bioresources,2013,8(1):1 258-1 273.

[21] 唐丽荣,欧 文,林要怡,等. 酸水解制备纳米纤维素工艺条件的响应面优化[J]. 林产化学与工业,2011,31(6):61-65.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0047-06

# 铌酸钾钠/铁酸钴层状磁电复合材料的制备及其性能

杨海波, 孙 创, 张锦涛

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用传统固相法制备了 $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ (KNNLT)/ $Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_{1.7}Mn_{0.3}O_4$ (CZFM)层状磁电复合材料. 研究了铁磁相 CZFM 对复合材料铁电和磁电性能的影响, 并通过 XRD 和 SEM 分析复合材料的相组成和微观结构. 结果表明:压电相和铁磁相的相界面有较微弱的离子扩散, 但没有杂相产生. 层状复合材料具有较大的饱和极化强度( $P_s = 40.7 \mu C/cm^2$ )和优异的压电性能( $d_{33} = 218$  pC/N), 复合材料 0.5KNNLT/0.5CZFM 具有最大的磁电耦合系数 256 mV/cm Oe.

**关键词:**磁电复合材料; 层状; 铁电性能; 磁电耦合性能

**中图分类号:**TB332

**文献标志码:**A

## The synthesis and properties of potassium sodium niobate based layered magnetoelectric composite material

YANG Hai-bo, SUN Chuang, ZHANG Jin-tao

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

**Abstract:** In this work, the laminated composites of  $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$  (LKNNT)/ $Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_{1.7}Mn_{0.3}O_4$  (CZFM) were successfully synthesized via the conventional solid-state sintering route to afford laminated composite KNNLT/CZFM. Detailed investigations were conducted on optimization of the magnitude of electrical, magnetic properties and magnetoelectric effect by varying CZFM mass ratios. The results show that a little ion diffusion between the two phases but no impurity phase occurs in the composites. It was found that the laminated composites possess the largest saturation polarization ( $P_s$ ) of  $40.7 \mu C/cm^2$  and the largest piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) of 218 pC/N. The largest ME coefficient of the laminated LKNNT/CZFM composites reaches up to 256 mV/cm Oe at a bias magnetic field of 300 Oe with the frequency of 1 kHz.

**Key words:** magnetoelectric composites; laminated; ferroelectric properties; magnetoelectric effect

## 0 引言

随着社会的进步和科学技术的高速发展以及器件微型化的需求,具有单一性能材料很难满足新型器件对材料的要求,因此,制备和研究兼具多功能性的材料已经成为材料领域的热点<sup>[1-3]</sup>. 磁电材料是指同时兼有铁电、铁磁和磁电性能的多铁性材料,简单地分为单相磁电材料和磁电复合材料. 典型的单相磁电材料主要有  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiFeO}_3$  等,其居里温度一般低于室温,且室温以上的磁电效应十分微弱,故很难应用到实际<sup>[4,5]</sup>. 而磁电复合材料是将铁电材料和铁磁材料通过复合的方式制得,不仅具有各单相的压电性能和压磁性能,同时能产生较高的磁电耦合性能,大大弥补了单相磁电材料的不足. 磁电材料所具备的这些性能使其在传感器、数据存储器等其他电子器件存在着十分广阔的应用前景,《Science》杂志将其列为最值得关注的七大科学热点之一<sup>[6,7]</sup>.

目前,在具有 2-2 型连通结构的层状磁电复合材料中,较高电阻率的压电相将较小电阻率的铁磁相分隔开,相比颗粒复合材料具有较高的电阻率,大大降低了磁电复合材料的漏电流,提高了材料的磁电性能<sup>[8,9]</sup>. 磁电复合材料的磁电效应是通过两相以应力为媒介的“乘积作用”来实现的,即压电/铁磁两相之间的耦合作用,因此选取性能优异的组成单相可以有效提高复合材料磁电性能. 现如今,磁电材料主要是采用高压电系数的锆钛酸铅(PZT)与铁氧体进行复合制备而成<sup>[10,11]</sup>.

随着人类社会可持续发展和环境保护的需求,无铅磁电复合材料已成为发达国家致力研发的热点之一. 无铅磁电复合材料主要以  $\text{BaTiO}_3$  基为主,但  $\text{BaTiO}_3$  基磁电复合材料的烧结温度过高,比普通尖晶石型铁氧体的烧结温度还要高. 在较高的烧结环境下,铁离子极易发生扩散,从而降低  $\text{BaTiO}_3$  基磁电复合材料的居里温度,同时使磁电性能大幅度降低<sup>[12,13]</sup>. 铌酸钾钠基压电材料具有较高的居里温度( $400\text{ }^\circ\text{C} \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ )、极好的物理相容性以及优异的压电性能,弥补了  $\text{BaTiO}_3$  基压电材料的不足,拓宽了无铅磁电复合材料在高温恶劣环境下的应用要求,被认为是最有可能替代传统锆钛酸铅基陶瓷的压电材料<sup>[14,15]</sup>.

本文选取离子掺杂改性的  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.25})\text{O}_3$  (LKNNT) 为压电相,以  $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$  (CZFM) 为铁磁相,通过传统固

相烧结法制备层状磁电复合材料 LKNNT/CZFM. 重点研究了不同质量分数的铁磁相 CZFM 对磁电复合材料介电、铁电、磁性和磁电性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

首先合成 KNNLT 压电相的前驱体粉体,将所需的原料  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99.0%)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.8%)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.5%)、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (98.0%) 和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (99.9%) 置于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱内干燥 12 h,然后根据 LKNNT 的化学计量比称取原料,经混合、过筛、预烧( $800\text{ }^\circ\text{C}$  保温 4 h),得到 LKNNT 粉体,然后二次球磨、造粒,放置备用. 根据 CZFM 的化学计量比,称取  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.0%)、 $\text{ZnO}$  (99.0%)、 $\text{MnO}_2$  (98.0%) 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.0%),球磨混合、过筛、预烧( $1\text{ }050\text{ }^\circ\text{C}$  保温 4 h),制得 CZFM 粉体. 由于 CZFM 烧结温度相对较高,取 CZFM 质量分数 0.3% 的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  与 CZFM 粉体混合进行二次球磨,以降低 CZFM 的烧结温度,然后造粒. 将造粒后的 LKNNT 和 CZFM 按  $(1-x)\text{LKNNT}/x\text{CZFM}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 进行称量,以 LKNNT、CZFM、LKNNT 的顺序依次加入直径为 10 mm 的圆形磨具中,垒层叠压成型,然后使用冷等静压 250 MPa 压制,将压制后的复合材料在  $1\text{ }050\text{ }^\circ\text{C}$  高温下保温 3 h 进行烧结,得到三明治结构的层状磁电复合材料 LKNNT/CZFM,如图 1 为层状复合材料的结构示意图.

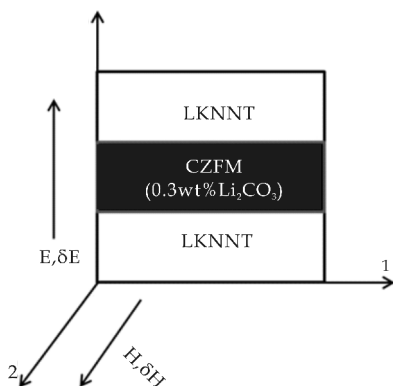


图 1 层状磁电复合材料 LKNNT/CZFM 的结构示意图

### 1.2 材料结构表征及性能测试

采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪进行物相组成和结构进行分析;



采用日本 JEOL Ltd. 公司生产的 JSM-6390A 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征复合材料的微观组织结构; 采用美国 Agilent 公司生产的 E4990A 型 LCR 测试仪测试复合材料的介电常数 ( $\epsilon'$ ) 随频率的变化关系以及阻抗性能; 采用美国 Radiant 公司生产的 Premier II 铁电测试仪对样品的电滞回线、漏电流进行测试; 压电常数  $d_{33}$  的测量采用中国科学院声学研究所生产的 ZJ-3AN 型准静态  $d_{33}$  测量仪; 采用美国 Lakeshore 公司生产的 7307 型振动样品磁强计对样品的磁性能进行测试; 样品的磁电性能是由自主搭建的仪器进行测试的, 包括电磁铁 (上海先锋电机厂, 05 型电磁铁), 探测线圈 (创世纪电子有限公司, HT102), 函数信号发生器 (北京普源精电科技有限公司, DG2041A), 信号放大器 (南京佛能科技实业有限公司, HEAS-50) 和示波器 (北京普源精电科技有限公司, DS5202CA) 等。

图 2 为磁电测试的原理图。当磁场方向与极化方向垂直时, 测试所得为横向磁电耦合系数, 即  $\alpha_{E31} = \delta E_3 / \delta H_1$ 。

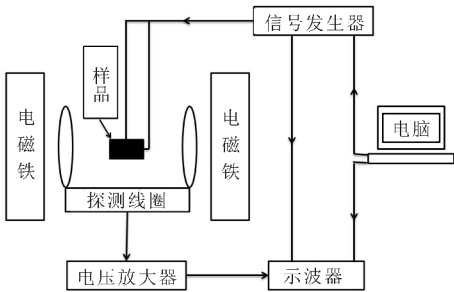


图 2 磁电测试的原理图

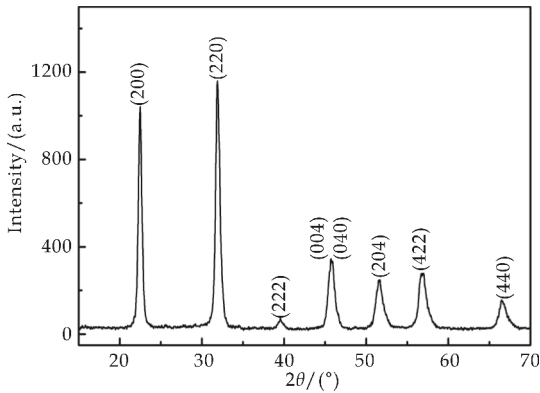
## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

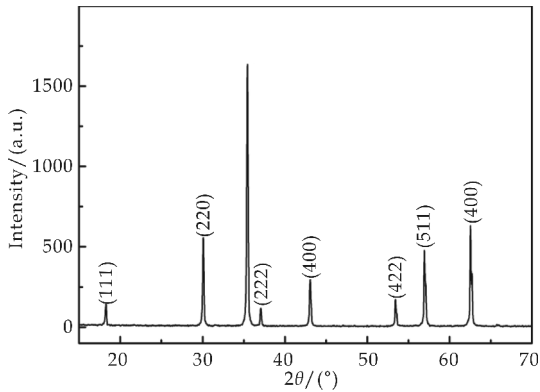
图 3(a) 为压电相 LKNNT 预烧后 (预烧温度为  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 的 XRD 图谱, 图 3(b) 为铁磁相 CZFM 预烧后 (预烧温度为  $1\text{ }050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 的 XRD 图谱。由图 3 可知, 在相应预烧温度下所得预烧粉体 LKNNT 和 CZFM 只存在相应钙钛矿相和尖晶石相的衍射峰, 各单相没有任何杂相产生, 这为制备高性能的磁电复合材料提供了不可或缺的前提条件。为了验证在烧结过程中压电铁磁两相是否发生化学反应, 将烧结所得样品磨成细粉, 进行 X 射线衍射测试。

图 4(a) 为层状磁电复合材料 LKNNT/CZFM 在  $1\text{ }050\text{ }^{\circ}\text{C}$  烧结所得 XRD 图谱。由图 4(a) 可以看出, 所有的衍射峰可以完全指标化为 LKNNT 相

和 CZFM 相, 没有杂相产生。而且, 随着铁磁相 CZFM 质量分数的增加, LKNNT 和 CZFM 的主峰 (220) 和 (311) 逐渐向高角度方向偏移 (如图 4 (b) 和 4(c) 所示)。同时, 随着铁磁相 CZFM 质量分数的增加, 压电相 LKNNT 的峰强逐渐降低, 铁磁相 CZFM 的峰强却逐渐增强。以上结果表明, 压电相 LKNNT 与铁磁相 CZFM 在烧结过程中没有化学反应发生, 保留了各自原有的特性。



(a) LKNNT



(b) CZFM

图 3  $1\text{ }050\text{ }^{\circ}\text{C}$  预烧粉体的 XRD 图谱

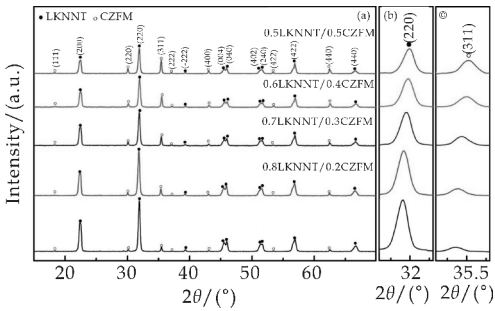


图 4 层状复合材料 LKNNT/CZFM 的 XRD 图谱

### 2.2 微观结构分析

图 5 为层状复合材料  $0.9\text{LKNNT}/0.1\text{CZFM}$  的 SEM 图。由图 5 可知, SEM 图中左边晶粒较大的为压电相 LKNNT, 晶粒尺寸在  $3\text{ }\mu\text{m}$  左右, 右边

区域为铁磁相 CZFM，晶粒尺寸为 1 μm 左右，压电铁磁两相层状结构明显，两相晶粒发育良好，两相直接接触，致密度较高，仅有少量的气孔，表明压电相 LKNNT 和铁磁相 CZFM 在相应的烧结条件下，可以很好的共烧在一起。

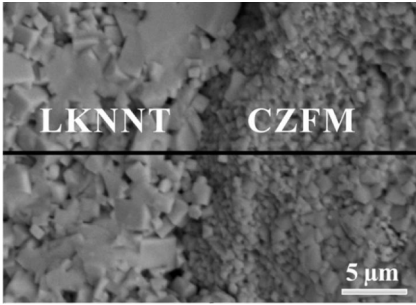


图 5 层状复合材料 0.9LKNNT/0.1CZFM 的 SEM 图

2.3 性能分析

图 6 为层状磁电复合材料 LKNNT/CZFM 介电频谱。如图所示，层状磁电复合材料随着铁磁相 CZFM 的增加，介电常数(ε′)逐渐降低，介电损耗逐渐增加，这是由于低 ε′ 和低电阻率的铁磁相 CZFM 引入，削弱了压电相的介电性能，增大了介电损耗。同时，随着频率的增加，ε′ 随之减小。在低频下，材料中存在多种极化机制，如电子位移极化、离子极化、偶极子转向极化和界面极化等<sup>[16]</sup>。在 LKNNT/CZFM 层状复合材料中，主要的极化方式是界面极化，根据层状 Maxwell-Wagner 界面极化的模型可知<sup>[17]</sup>，复合材料内部结构的不均匀性，使空间电荷在电场的作用下积聚于层间界面，从而大大影响低频下的 ε′，使复合材料具有非常高的低频 ε′。随着频率的增加，一部分极化机制跟不上电场的变化，无法对 ε′ 持续贡献，致使 ε′ 逐渐下降。同时介电损耗 tanδ 在低频下随着铁磁相 CZFM 的增加逐渐增加，反而随着频率的增加逐渐降低。介电损耗主要包括极化损耗和漏导损耗两个部分。在交变电场作用下，极化损耗和漏导损耗逐渐增大。表征介电损耗的公式如下<sup>[18]</sup>：

$$\tan\delta = D_P + D_G = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_S + \epsilon_\infty\omega^2\tau^2} + \frac{\tau}{\omega\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_\infty + (\epsilon_S - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2)} \right) \quad (1)$$

式(1)中： $D_P$  和  $D_G$  分别表示极化损耗和漏导损耗。在低频下，即  $\omega$  趋向于 0 时， $D_P$  也趋向于 0，此时介电损耗等于漏导损耗。即当  $\omega\tau \leq 1$ ，公式(1)可以简写为：

$$\tan\delta \cong \frac{\gamma}{\omega\epsilon_0\epsilon_S} = \frac{\gamma}{2\pi f\epsilon_0\epsilon_S} \quad (2)$$

由公式(2)可以看出，介电损耗与频率成反比，解释了在低频下随频率增大介电损耗逐渐减小的原因。

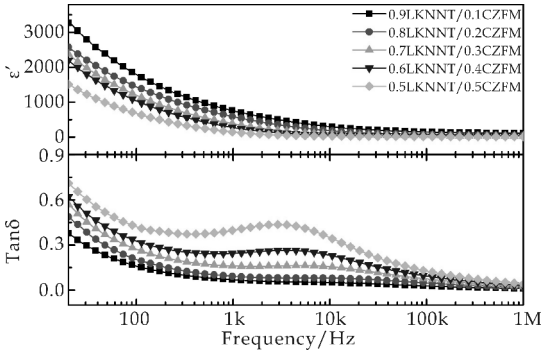


图 6 层状磁电复合材料 LKNNT/CZFM 的介电频谱

图 7 为磁电复合材料 LKNNT/CZFM 的复阻抗图谱。图中空心符号表示复合材料的测试阻抗，实线为拟合测试阻抗所得的曲线，图中所示电路为拟合测试阻抗所使用的电路图。图谱中可以明显看出是两段连续的圆弧，包括高频下的晶粒阻抗和低频下的晶界阻抗。为了更好的分析复合材料的阻抗，利用 Zview 软件根据其等效电路(两个 R-CPE 串联)进行拟合<sup>[19,20]</sup>，结果为图 7 中实线部分。

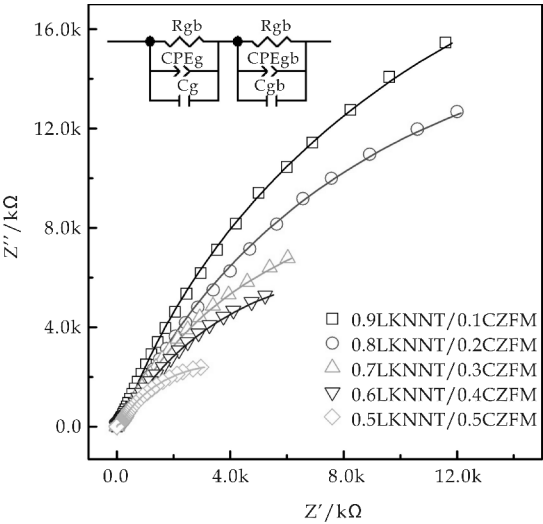


图 7 层状磁电复合材料 LKNNT/CZFM 的复合阻抗图谱，内部插图为等效电路图，空心图形为测试阻抗，实线为拟合阻抗所得曲线

在对测试阻抗拟合的过程中，得到晶粒和晶界电阻，如表 1 所示。从表 1 可以看出，层状结构的晶粒晶界电阻随着铁磁相 CZFM 含量的增加，晶粒晶界电阻逐渐下降，这是由于低电阻率铁磁相的引入，降低了复合材料的电阻率，使层状复合材料的

电阻逐渐下降。

表 1 复合材料 LKNNT/CZFM 的电阻(晶粒电阻  $R_g$ , 晶界电阻  $R_{gb}$ )

| CZFM Content<br>/(wt %) | $R_g/\Omega$     | $R_{gb}/\Omega$  |
|-------------------------|------------------|------------------|
| 0.1                     | $5.49\times10^5$ | $1.28\times10^8$ |
| 0.2                     | $4.92\times10^5$ | $9.77\times10^7$ |
| 0.3                     | $4.17\times10^5$ | $6.35\times10^7$ |
| 0.4                     | $4.45\times10^5$ | $5.02\times10^7$ |
| 0.5                     | $2.52\times10^5$ | $3.16\times10^7$ |

为了进一步证实以上观点,本文对各组分样品进行了漏电流和电滞回线的测试. 图 8(a)为复合材料 LKNNT/CZFM 的漏电流示意图. 图中显示,随着铁磁相 CZFM 的增加,漏电流密度逐渐增加,这是由于低电阻率的 CZFM 的引入,降低了复合材料的绝缘性,致使漏电流的增加。

图 8(b)为复合材料 LKNNT/CZFM 的电滞回线示意图. 如图所示,层状复合材料表现出典型铁电体的饱和电滞回线,复合材料 0.9LKNNT/0.1CZFM 具有最大的饱和极化强度为  $40.7\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 随着铁磁相的增加,漏电流逐渐增大,致使复合材料的饱和极化强度逐渐降低,矫顽场逐渐增大. 复合材料的电滞回线不仅是复合材料的极化曲线,还包含复合材料的极化电荷和漏电流作用,而且测试过程中漏电流影响较大,漏电流越大,则电滞回线所包围的面积越大。

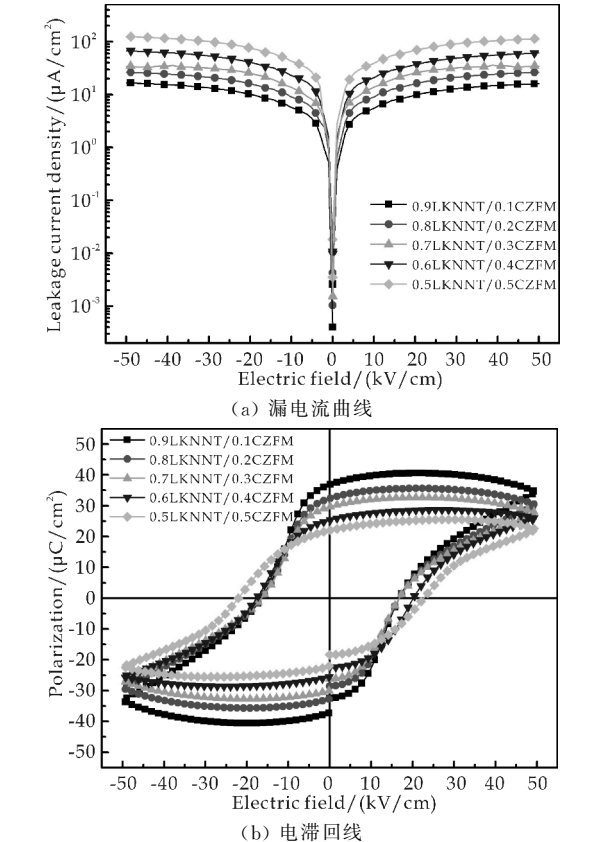


图 8 层状磁电复合材料 LKNNT/CZFM 的漏电流曲线和电滞回线

图 9(a)为磁电复合材料 LKNNT/CZFM 的压电常数( $d_{33}$ )示意图. 如图所示,层状复合材料 LKNNT/CZFM 的  $d_{33}$  最大值为  $218\text{ pC}/\text{N}$ ,且随着铁磁相 CZFM 的增加逐渐下降. 图 9(b)为层状磁电复合材料 LKNNT/CZFM 的磁滞回线示意图. 如图所示,掺杂改性后的 CZFM 变为软磁材料,具有较高的饱和磁化强度和较低的矫顽场. 磁电复合材料在磁场作用下表现出明显的铁磁性能,且随着铁磁相 CZFM 的增加,饱和磁化强度逐渐升高. 0.5LKNNT/0.5CZFM 复合材料具有最大的饱和磁化强度为  $29.6\text{ emu}/\text{g}$ ,复合材料的铁磁性能只与铁磁相 CZFM 有关。

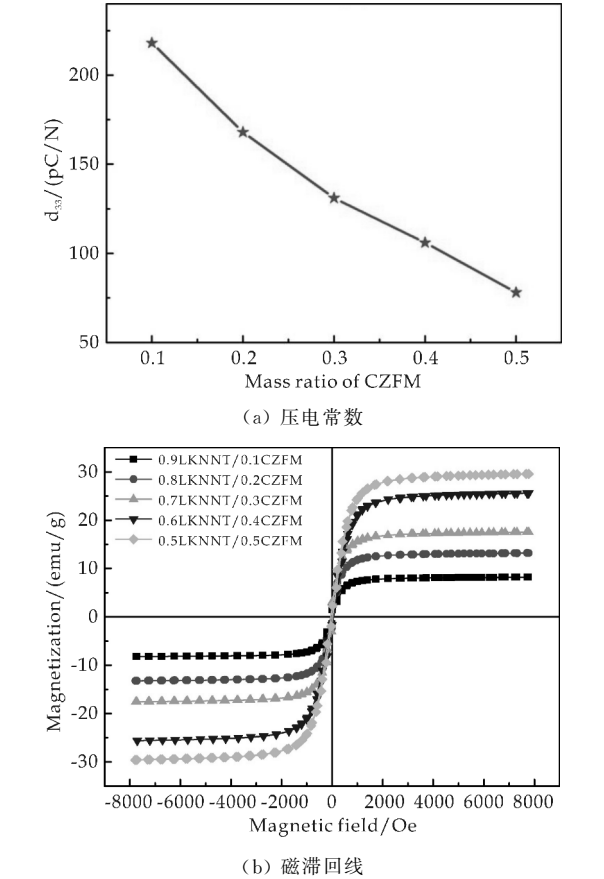


图 9 层状磁电复合材料 LKNNT/CZFM 的压电常数和磁滞回线

材料的磁电耦合效应是由压电效应和磁致伸缩效应的乘积效应实现的,因此要想获取较大的磁电耦合性能,不仅要选取性能优异的单相材料,还取决于两相之间适合的配比. 图 10 为层状磁电复合材料的横向磁电耦合系数  $\alpha_{E31}$  随频率( $1\sim70\text{ kHz}$ )和磁场( $-1\text{ }500\sim1\text{ }500\text{ Oe}$ )变化的关系图。

由图 10(a)可以看出,固定外加磁场强度为  $300\text{ Oe}$ ,磁电耦合系数在低频  $1\text{ kHz}$  时有最大值,随着频率的增加,磁电耦合系数先降低然后保持平稳,且随着铁磁相 CZFM 的增加,磁电耦合系数逐渐增加。

图 10(b)为磁电耦合系数在 1 kHz 频率下随磁场的变化关系图。随着铁磁相 CZFM 的增加,磁电耦合系数逐渐增大,而随着磁场的变化,磁电耦合系数先增大后减少,呈现非线性变化;这是由于随着磁场强度的增加,铁磁相的磁致伸缩效应增强,磁致伸缩达到最大,磁电耦合系数出现峰值,当磁场强度进一步增大时,磁致伸缩量不再发生变化,但退磁场却随着磁场强度的增加逐渐增加,导致复合材料无法进一步被磁化,从而导致磁电耦合系数的减少。图中显示,层状复合材料 0.5LKNNT/0.5CZFM 存在磁电耦合系数最大值为 256 mV/cm Oe。

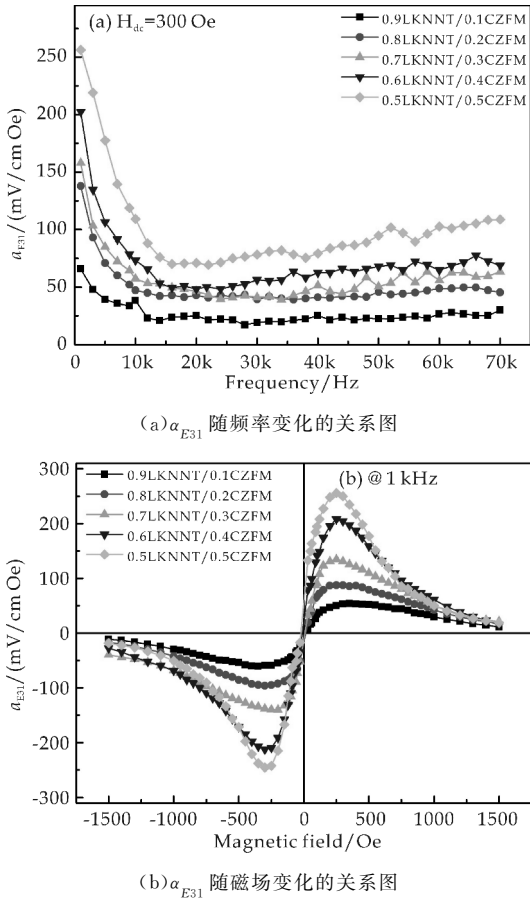


图 10 层状磁电复合材料 LKNNT/CZFM 的横向磁电耦合系数  $\alpha_{E31}$  随频率和磁场变化的关系图

相比于层状复合材料 BT/CFO(135 mV/cm Oe)<sup>[8]</sup>, PZT/CFO(163 mV/cm Oe)<sup>[21]</sup>, CFO/PFT(200 mV/cm Oe)<sup>[22]</sup>, BT-BFO/CFO(113.1 mV/cm Oe)<sup>[23]</sup>, KNNLS-NZF/Ni/KNNLS-NZF(261.3 mV/cm Oe)<sup>[24]</sup>,层状复合材料 LKNNT/CZFM 磁电耦合性能有了大幅度的提高

3 结论

三明治结构的复合材料 LKNNT/CZFM 由传统固相法制备而得,XRD 和 SEM 分析得到层状复

合材料在高温烧结的过程中不发生化学反应和元素扩散,两相晶粒发育良好且直接接触,致密度较高,使层状复合材料 LKNNT/CZFM 具有较优异的铁电和磁电性能,磁电耦合系数最大值为 256 mV/cm Oe,相比于同类层状磁电复合材料,磁电性能有了大幅度的提高。

参考文献

[1] Hu J M, Chen L Q, Nan C W. Multiferroic heterostructures integrating ferroelectric and magnetic materials[J]. Advanced Materials, 2016, 28(1): 15-39.

[2] Zhao L, Fernández-Díaz M T, Tjeng L H, et al. Oxyhalides: A new class of high-TC multiferroic materials[J]. Science Advances, 2016, 2(5): e1600353.

[3] Ortega N, Kumar A, Scott J F, et al. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015, 27(50): 504002.

[4] Raneesh B, Saha A, Das D, et al. Structural and magnetic properties of geometrically frustrated multiferroic ErMnO<sub>3</sub> nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 551: 654-659.

[5] Béa H, Bibes M, Ott F, et al. Mechanisms of exchange bias with multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(1): 145-150.

[6] Listed N. Breakthrough of the year: Areas to watch[J]. Science, 2007, 318(5858): 1 848-1 849.

[7] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F, et al. Multiferroic and magnetoelectric materials [J]. Nature, 2006, 442 (7104): 759-765.

[8] Yang H B, Zhang G, Lin Y. Enhanced magnetoelectric properties of the laminated BaTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 644: 390-397.

[9] Yang H B, Zhang J T, Ying L, et al. High curie temperature and enhanced magnetoelectric properties of the laminated Li<sub>0.058</sub>(Na<sub>0.535</sub>K<sub>0.48</sub>)<sub>0.942</sub>NbO<sub>3</sub>/Co<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>Fe<sub>1.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub> composites [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 44855.

[10] Guo Y Y, Zhou J P, Liu P. Magnetoelectric characteristics around resonance frequency under magnetic field in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/Terfenol-D laminate composite[J]. Current Applied Physics, 2010, 10(4): 1 092-1 095.

[11] Zhang Y, Zhou J P, Liu Q, et al. Dielectric, magnetic and magnetoelectric properties of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pb(Zr<sub>0.48</sub>Ti<sub>0.52</sub>)O<sub>3</sub> composite ceramics[J]. Ceramics International, 2014, 40(4): 5 853-5 860.

[12] Yang H B, Wang H, Shui L, et al. Hybrid processing and properties of Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> magnetodielectric composites [J]. Journal of Materials Research, 2010, 25(9): 1 803-1 811.

[13] Yang H B, Wang H, He L, et al. Hexagonal BaTiO<sub>3</sub>/Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites with giant dielectric constant and high permeability[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 134(2): 777-782.





\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0053-08

# 硅胶固载/N、S 共掺 $\text{TiO}_2$ 光 催化剂的表征与性能

张超武, 王夏云, 张利娜, 张楠, 王芬

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以正硅酸乙酯、钛酸丁酯为硅胶固载  $\text{TiO}_2$  的前驱物原料,以不同比例的硫酸和硝酸的混合酸既做掺杂氮、硫源,同时又做溶胶凝胶的引发剂.采用溶胶凝胶法和水热蒸压法原位共生合成产物前躯体,再在氮气气氛下烧结制得硅胶固载/氮、硫共掺  $\text{TiO}_2$  光催化剂( $\text{N,S/TiO}_2\text{-SiO}_2$ ).通过 TG-DSC、XRD、XPS、FT-IR 和 UV-vis 等测试手段对样品的物相、形貌、结晶结构等进行分析表征.通过光催化降解实验来考察制备样品的光催化性能,以此研究非金属元素共掺杂对改性  $\text{TiO}_2$  光催化性能的影响.研究表明:氮、硫共掺杂  $\text{TiO}_2$  晶粒处于硅胶介孔骨架结构中,成功实现了 N 和 S 的有效共掺杂,拓宽了  $\text{TiO}_2$  光催化剂的光响应范围,达到了光催化红移和高效利用太阳光的目的.而且产物纯度高、结晶状况好.在  $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=1:4$ ,  $n(\text{Ti}):n(\text{N,S})=1:0.05$ 、烧结温度  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时,可生成光催化性能最佳的硅胶固载  $\text{TiO}_2$  介孔材料.

**关键词:**氮、硫共掺杂;硅胶固载;介孔材料;光催化

**中图分类号:**O643.3

**文献标志码:**A

## Characterization and photocatalytic performance of silicon carrier/N,S codoped $\text{TiO}_2$

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

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

**Abstract:** The silicon carrier/N,S codoped titanium dioxide photocatalysts were synthesized by sol-gel and hydrothermal autoclave method in situ symbiosis precursors, using ethyl silicate, butyl titanate as silicone solid precursors of  $\text{TiO}_2$  materials, with different proportions of a mixture of sulfuric acid and nitric acid as the nitrogen and sulfur source, and as the sol gel initiator as well. And then sintered under nitrogen atmosphere to obtain the nitrogen and sulfur codoped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with silica carrier ( $\text{N,S/TiO}_2\text{-SiO}_2$ ). The phase, morphology, structure and microstructure of the samples were analyzed by means of DSC-TG, XRD, XPS, FT-IR and UV-vis methods. By means of photocatalytic degradation experiments, the

\* 收稿日期:2017-06-29

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51171096);陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM6223)

**作者简介:**张超武(1958—),男,陕西兴平人,教授,博士,研究方向:功能材料、环境材料

photocatalytic performance of the samples were investigated, in order to study the influence of doping nonmetallic elements on the modified  $\text{TiO}_2$ . The results showed that the N,S/ $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  grain was in mesoporous silica skeleton structure, successfully realized the effective of N and S codoping, widened the light response range, and reached the photocatalytic redshift and the purpose of efficient use of the sunlight. The samples had high purity and good crystallization conditions, and could generate the best photocatalytic properties when the Ti/Si mole ratio was 1 : 4, the Ti/(N,S) mole ratio was 1 : 0.05 and the sintering temperature was 700 °C.

**Key words:** N,S codoping; silicon carrier; mesoporous materials; photocatalytic

## 0 引言

目前,对于治理环境污染的方法,主要有物理法、化学法和生物法三种。而对于水溶液中的有机污染物,主要处理方法采用光催化降解法、化学法和生物法,其最终的目的都是将水溶液中有机污染物分解成为二氧化碳和水等对环境无害的物质。光催化降解是利用太阳能治理水污染的方法,与传统降解技术相比,光催化降解技术在环境治理方面具有很多优点,以二氧化钛为代表的半导体光催化材料的研究是近年来光催化领域研究的热点<sup>[1-5]</sup>。

二氧化钛作为一种价格比较低廉、无毒、理化性能相对比较稳定、高效的光催化材料<sup>[6]</sup>,不仅能够有效降解空气和水中的有机污染物,而且不会对人体和环境造成二次污染,因而是工业废水处理的理想清洁催化剂,亦可用于空气净化处理<sup>[7]</sup>。但由于二氧化钛光催化剂禁带宽度宽,只有在紫外光的激发下才能表现出光催化活性,而太阳光中紫外光的含量占有率小于 5%,极大地限制了太阳能的利用率;并且电子和空穴在二氧化钛粒子内部和表面易复合,进而降低其光催化活性<sup>[8]</sup>。

掺杂和固载是提高二氧化钛光催化性能和循环利用性能的两个有效的主要途径。已有研究表明,在其中掺杂非金属元素能在二氧化钛中引入晶格氧空位,拓宽辐射光的响应范围。因此,采用非金属离子共掺杂可能进一步提高二氧化钛光催化活性。

比较而言,在降解有机污染物的掺杂改性方面以非金属离子掺杂最为有效。使用非金属原子掺杂在一定程度上可以降低电子云轨道对电子的束缚,有利于电子-空穴迁移到  $\text{TiO}_2$  表面进行反应,因而有效拓展了光响应范围。近年来通过无机非金属的掺杂实现  $\text{TiO}_2$  可见光催化活性,发现掺杂 S、N、C、B、I、F 等元素可以成功地扩展  $\text{TiO}_2$  的光响应

范围。由于掺杂能级可以接受  $\text{TiO}_2$  价带上受到激发的电子,或者吸收光子使电子跃迁到  $\text{TiO}_2$  的导带上,使长波光光子也能被吸收,从而扩展了  $\text{TiO}_2$  吸收光谱范围。

以 N 为例,掺杂后 N 取代了  $\text{TiO}_2$  的晶格氧进入晶格,通过其 p 轨道和  $\text{O}_2\text{p}$  轨道杂化混合形成新的能带,进而降低带隙,使得改性后的  $\text{TiO}_2$  光响应范围扩展至可见光区。近些年来,在非金属离子掺杂改性方面,掺 N 的研究较多。例如,Asahi 等<sup>[9]</sup>首次报道了 N 掺杂的  $\text{TiO}_2$  具有可见光活性,并提出了掺杂氮的 2p 轨道能级的形成以及氮的 2p 与钛的 2p 能级的重叠对  $\text{TiO}_2$  实现可见光激发的影响原理。

总体而言,人们对非金属离子掺杂改性的研究相对较少,尤其对共掺杂的研究更为少见。究其原因,非金属元素的有效掺杂往往很难做到,常用的掺杂化合物大多是有机物质,如尿素、硫脲等,在二、三百度就分解并以气体放出。而锐钛矿  $\text{TiO}_2$  往往需要 600 °C 以上高温煅烧才能形成,在这样的高温下任何有机物都不能残存。所以,采用氮和硫的有机物掺杂,尽管先前采取了浸渍法、溶胶凝胶法、水热法等一系列措施,一旦在 600 °C 以上高温煅烧,就极少能实现有效掺入。因此,非金属离子有效掺杂已成为本领域亟待解决的问题。目前,采用硝酸和硫酸为共掺杂氮、硫源的研究相对较少,有的也只是用硝酸进行单一的氮掺杂,最常用硫源的还是硫脲<sup>[10]</sup>。考虑到高温烧结不易分解的要求,用硝酸和硫酸作为掺杂氮、硫源是一种新的方法。

很显然,解决了非金属离子有效掺杂问题,可以实现  $\text{TiO}_2$  光催化红移改性,并且实现了非金属离子的共掺杂会大幅度改善  $\text{TiO}_2$  的可见光光催化性能,这对充分利用太阳能和提高光催化效能,具有非凡意义。

## 1 实验部分

1.1 氮、硫共掺杂二氧化钛光催化剂制备

以正硅酸乙酯、钛酸丁酯做硅胶固载 TiO<sub>2</sub> 的前驱物原料,以不同比例的硫酸和硝酸的混合酸既做氮、硫掺杂源,同时又做溶胶凝胶的引发剂,其掺杂摩尔比为( $n(\text{Ti}) : n(\text{N}, \text{S}) = 1 : (0.05 \sim 0.1)$ ).先在磁力搅拌下将前驱物原料混合,再改变硫酸和硝酸的配比和掺入量,制得溶胶,接着先通过 50 ℃~60 ℃ 恒温水浴至生成凝胶后再移至室温静置陈化,制得含有硫酸根和硝酸根的硅钛凝胶共聚体,然后采用水热蒸压法,于 140 ℃~160 ℃ 反应 22~24 h 原位共生合成产物前驱体,最终在 N<sub>2</sub> 保护气氛下于 650 ℃~750 ℃ 烧结 5~8 h 制得硅胶固载/氮、硫共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂 (N、S/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) 材料.

1.2 表征与测试

采用日本 Rigaku 的 D/Max-2200PC 型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 对样品的物相类型和结晶程度进行分析,测试条件:Cu-K $\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$ ,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA.

采用德国耐驰公司的差热-热重联用仪 (Differential Scanning Calarmeutry and Thermogravimetry, DSC-TG) 对样品前驱物进行分析,从室温到 1 000 ℃ 升温速度为 10 ℃/min,由仪器记录热分解曲线,确定样品的最佳烧结温度.采用 Cary 5000 型紫外-可见分光光度计 (Ultraviolet-Visible Spectrophotometer, Uv-vis) 对样品的吸收光谱进行测试.

1.3 光催化性能测试

光催化活性评价采用甲基橙为目标降解物,所有装置及光催化反应均在暗箱中进行.使用 500 W 的氙灯模拟日光光源,保持光源与反应液面距离 15 cm.配制浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液,调节 pH 值为 3,按照 TiO<sub>2</sub> 含量为 0.5 g/L 的量加入所制得的样品,称取 50 mg 催化剂分散在 100 mL 甲基橙水溶液中,暗反应 30 min 使催化剂对染料吸附稳定.开启氙灯,每隔一定时间取一次样,用高速离心机 (3 000 r/min) 分离得到下层沉淀及上层清液,离心沉淀后用分光光度计在  $\lambda = 462\ \text{nm}$  处进行吸光度测定,以  $C/C_0$  ( $C$  为降解后甲基橙溶液的浓度值,  $C_0$  为未降解甲基橙溶液的浓度值) 为纵坐标,以时间  $t$  为横坐标作图,考察甲基橙的降解率.

2 结果与讨论

2.1 样品的结构及形貌表征

实验选取摩尔比  $n(\text{Ti}) : n(\text{Si}) = 1 : 4$ ,摩尔比  $n(\text{S}) : n(\text{N}) = 1 : 1$ ,摩尔掺杂比  $n(\text{Ti}) : n(\text{N}, \text{S}) = 1 : 0.05$ ,150 ℃ 水热蒸压反应 24 h 的未烧结样品进行综合热分析,以此来确定 N、S/TiO<sub>2</sub> 前驱体的最佳烧结温度范围以及在烧结过程中的样品的晶型转变.结果如图 1 所示.

图 1 为水热蒸压法制备的 N、S/TiO<sub>2</sub> 前驱体的 TG-DSC 曲线.从 DSC 图像可以看出,氮、硫共掺杂 TiO<sub>2</sub> 样品在温度为 72.6 ℃ 时有一个较宽的吸热峰,源于吸附水以及有机溶剂如乙醇等的脱附.相应温度的热重曲线呈现明显的失重现象.在 280 ℃ 和 350 ℃ 也均有一吸热峰,该峰为氮、硫共掺杂二氧化钛样品中吸附的有机杂质脱附氧化燃烧的结果,该温度下对应的热重曲线也有较大的失重.随着温度的升高,在 400 ℃ 左右,逐渐出现一个较宽的放热峰,为无定形 TiO<sub>2</sub> 开始转变为锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的温度,在 597.3 ℃ 时,出现了一个不明显的吸热峰,该峰初步确定为氮、硫元素掺杂进入锐钛矿相所致,所以,为保证晶型的完全转变,烧结制度应分两步进行,首先可以快速升温至 500 ℃,之后再慢速升温至烧结温度,再进行高温煅烧.这也就造成了 200 ℃~500 ℃ 之间有一个大面积放热峰.

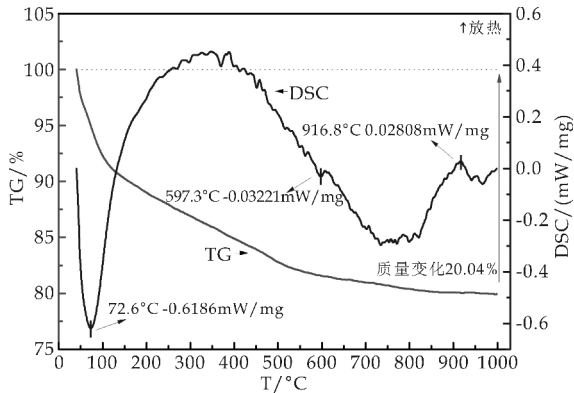


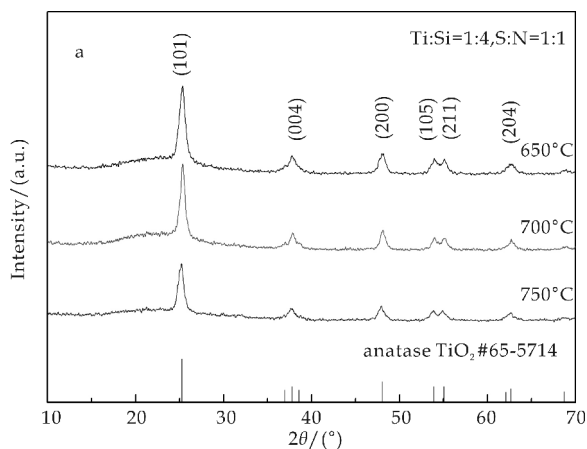
图 1 未烧结样品的 TG-DSC 曲线

到 916.8 ℃ 亦有一个放热峰,为锐钛矿晶型开始逐步向金红石相转变.由此可知,TiO<sub>2</sub> 前驱体的烧结温度的范围大约为 600 ℃~800 ℃,该温度范围内,热重曲线的失重现象趋于稳定.同时可知,氮、硫元素的掺杂对锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的相变几乎无影响.因此,为了进一步验证氮、硫共掺杂二氧化钛样品最佳烧结温度,实验设计了 650 ℃、700 ℃、750 ℃ 三个温度对样品进行烧结,并对烧结后的样品进行 XRD 测试,所得结果如图 2 所示.

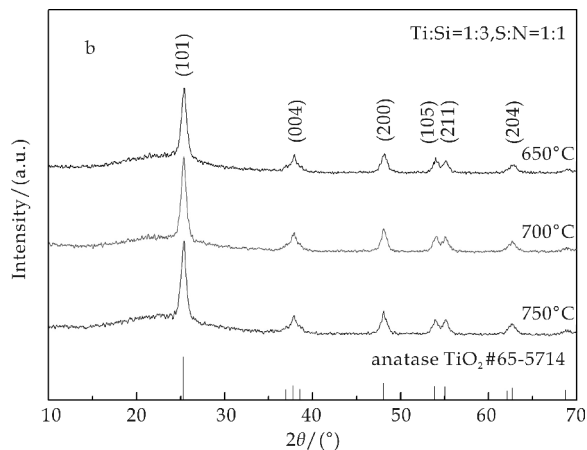
图 2(a)为  $n(\text{Ti}) : n(\text{Si}) = 1 : 4$ ,  $n(\text{S}) : n(\text{N})$

=1:1 的掺杂二氧化钛在不同烧结温度下的 XRD 图谱,由图中可看出,烧结样品均呈现出单一的锐钛矿相.而且在(101)(004)(200)(105)(211)(204)等晶格晶面之上有明显的特征峰,其(101)晶面峰值均很强,对比可知,在 700 °C 时峰值最强.

图 2(b)为  $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=1:3, n(\text{S}):n(\text{N})=1:1$  的掺杂二氧化钛在不同烧结温度下的 XRD 图谱,通过与标准 PDF 卡片的对比可以看出,各烧结产物在各自(101)(004)(200)(105)(211)(204)等晶格晶面之上有明显的特征峰,晶型完整单一均为锐钛矿相,而且样品在烧结温度为 700 °C 时峰值强度最高.说明在 650 °C~750 °C 的温度范围内,700 °C 下最利于锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的形成和生长.



(a)  $\text{Ti}/\text{Si}=1:4, \text{S}/\text{N}=1:1$



(b)  $\text{Ti}/\text{Si}=1:3, \text{S}/\text{N}=1:1$

图 2 不同烧结温度样品的 XRD 图谱

由图 2(a)和(b)对比可知,硅胶固载/氮、硫共掺杂  $\text{TiO}_2$  ( $\text{N}, \text{S}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) 具有晶型完整单一的锐钛矿相,且氮、硫的掺杂以及二氧化钛的负载量对掺杂二氧化钛的晶型无影响,这与图 1 TG-DSC 曲线所得结果一致.同时由图 2 可知,在实验范围内不论二氧化钛的负载量如何,其锐钛矿相的最佳

烧结温度均为 700 °C,这也与图 1 TG-DSC 曲线所得结果一致,因此实验所设计的温度合理.

图 3 为当  $n(\text{S}):n(\text{N})=1:1$  时,不同  $\text{TiO}_2$  固载量的掺杂样品的 XRD 图.众所周知,硅氧骨架载体呈现出无定形的非晶状态,几乎没有  $\text{SiO}_2$  晶相生成<sup>[11]</sup>.由图 3 可知,硅胶固载/氮、硫共掺杂  $\text{TiO}_2$  样品均显示出单一的  $\text{TiO}_2$  锐钛矿相,而且,随着  $n(\text{Ti}):n(\text{Si})$  比的增加,锐钛矿相衍射峰强度先变强后变弱,尤以(101)晶面衍射峰最为突出,此即表明在氮、硫掺杂量确定的情况下, $\text{TiO}_2$  固载量在  $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=1:4$  时锐钛矿相的结晶程度最强.

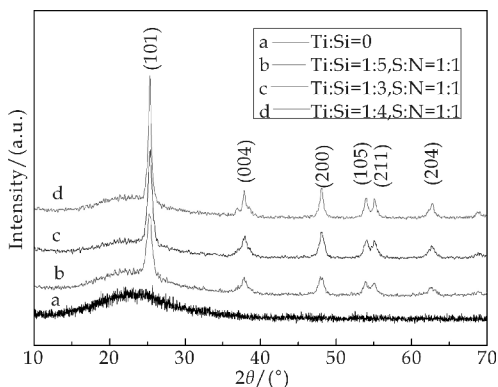


图 3 不同  $\text{TiO}_2$  固载量样品的 XRD 图

由图 2 和图 3 结果可知,硅胶固载/氮、硫共掺杂  $\text{TiO}_2$  在高温范围下烧结均能保持锐钛矿相结构.为了进一步研究温度对样品结构的影响,实验选取结晶度最好的掺杂二氧化钛样品: $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=1:4, n(\text{S}):n(\text{N})=1:1$  的在不同温度下进行小角度 XRD 测试结果如图 4 所示.

由图 4 可以看出,各掺杂样品均在  $2\theta=1.5^\circ \sim 2^\circ$  有衍射峰,其中在 700 °C 下烧结样品的衍射峰最强,而在 750 °C 下烧结样品的衍射峰较弱.这表明硅胶固载/氮、硫共掺杂  $\text{TiO}_2$  均具有介孔结构,且随着煅烧温度的提高,小角度衍射峰的强度先增加后减小,即烧结温度较低并不利于硅胶介孔骨架结构的形成;随着烧结温度的提高,硅氧介孔骨架结构变得越来越规整有序;但当烧结温度超过 700 °C 后,烧结温度的提高有利于锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的结晶长大,以体积位阻的形式导致介孔骨架结构收缩变弱,甚至达到一定温度,如大于 750 °C 后,介孔结构可能会逐渐减弱并消失.

由此可知,随着温度升高,硅胶固载/氮、硫共掺杂  $\text{TiO}_2$  的介孔结构先增强后减弱,由于细腻的介孔结构有较大的比表面积,有助于对被降解物质的吸附,从而加快样品的降解率.因此其比表面积



先增大后减小,从而其吸附性能先增强后减弱,因此,在 700 °C 时,样品的介孔结构最完整,其比表面积最大,吸附性能最强,由此推测其光催化降解性能可能较好.

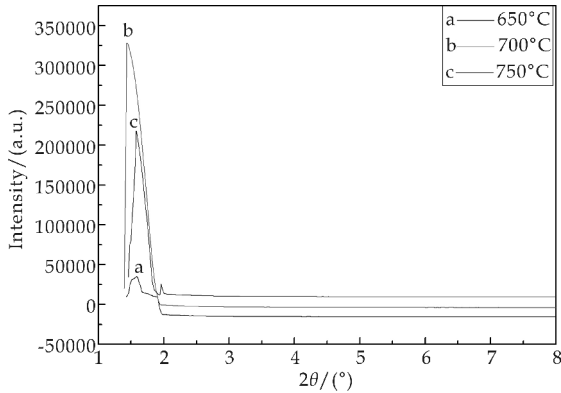


图 4 不同烧结温度下样品的小角度 XRD 衍射

2.2 N、S 掺杂的有效性验证

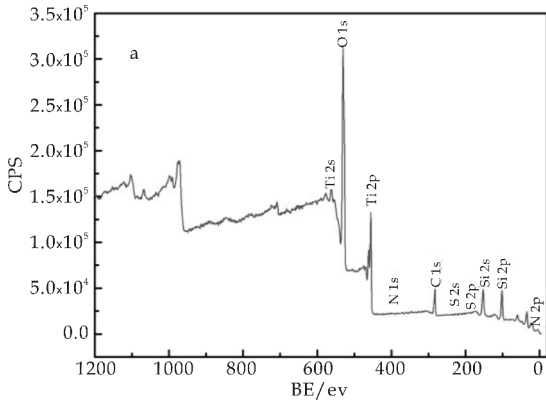
为了验证硅胶固载/氮、硫共掺杂 TiO<sub>2</sub> 材料氮、硫元素掺杂的有效性. 实验选取  $n(\text{Ti}) : n(\text{Si}) = 1 : 4$ ,  $n(\text{S}) : n(\text{N}) = 1 : 1$ ,  $n(\text{Ti}) : n(\text{N}, \text{S}) = 1 : 0.05$ , 700 °C 下烧结的 TiO<sub>2</sub> 样品进行 X 射线光电子能谱(XPS)测试,结果如图 5 所示.

X 射线光电子能谱能够反映样品表面的化学元素及其电子层结构等状况. 图 5(a)的宽扫描图谱表明,样品含有 Ti 元素(Ti2s, 2p 电子能谱), O 元素(O1s 电子能谱), Si 元素(Si2s, 2p 电子能谱), N 元素(N1s, N2p 电子能谱), S 元素(S2p 电子能谱)和可能由测试时模板剂分解残留的少量 C 元素(C1s 电子能谱). 图 5(a)中在 8 eV 左右显示出氮的 2p 的一个微弱的谱峰,在 398. 8 eV ~ 401. 2 eV<sup>[12]</sup>内也显示出氮的 1 s 的一个微弱的峰;图 5(c)即为 N1s 的高分辨图谱,这表明 N 元素已经掺杂进入硅氧骨架当中,在硫的 2p 谱峰范围 161. 5 eV ~ 180. 4 eV,以及硫的 2s 的范围 224. 7 eV ~ 232. 4 eV 均有一个微弱的谱峰;图 5(d)为 S2p 的高分辨图谱,这说明 S 元素也掺杂进入硅氧骨架中;图 5(b)为 Ti2p 的分辨图谱,由图可以看出, Ti2p 有两个峰,分别为 Ti2p<sub>3/2</sub> 和 Ti2p<sub>1/2</sub>. 对于未掺杂二氧化钛, Ti2p<sub>3/2</sub> 和 Ti2p<sub>1/2</sub> 的峰分别位于 458. 7 和 464. 4 eV 处<sup>[13]</sup>,而图 5(b)中 Ti2p<sub>3/2</sub> 和 Ti2p<sub>1/2</sub> 的峰增加到 459. 3 和 466. 2 eV,由此说明 N、S 元素掺杂改变了 Ti 的电荷分布. 从而说明非金属元素可以通过本实验方法实现共掺杂.

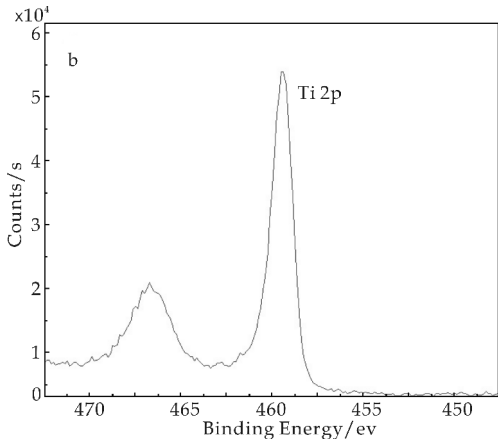
本实验中硝酸根、硫酸根是以硝酸、硫酸在溶胶凝胶中以引发剂形式引入的. 以硝酸根(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

和硫酸根(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的形式实现 N、S 共掺杂. 一般硝酸盐、硫酸盐分解温度较高,达 1 000 °C 以上. 即就是说,在锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 生成温度范围内,硝酸根、硫酸根一般不会分解. 另外,在无机氧化物体系中硝酸根(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、硫酸根(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的溶解性很强,溶解度大,而其它价态的 N 和 S 的氧化物溶解性差,易以气体形式放出. 因此,以硝酸根(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)和硫酸根(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)形式掺杂, N<sup>5+</sup> 离子就以 N—O 键的形式进入掺杂体系, S<sup>6+</sup> 离子就以 S—O 键的形式溶解在体系中,从而真正实现 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的有效 N、S 共掺杂.

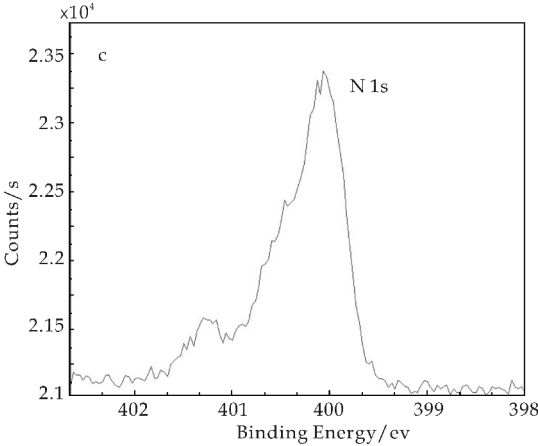
为了进一步说明 N、S 的有效掺杂,对图 5 掺杂样品进行红外测试,结果如图 6 所示. 由 FT-IR 图像看出,在波长为 3 450. 46 cm<sup>-1</sup> 和 1 630 cm<sup>-1</sup> 分别为表面吸附水分子或 O—H 键的伸缩和弯曲振动峰,其中 1 110 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O—Si 键的吸收峰;在 1 010. 25 cm<sup>-1</sup> 出现 Ti—O—S 键的吸收峰<sup>[14]</sup>,在 806. 71 cm<sup>-1</sup> 处为 N—O 键的吸收峰,表明掺入的 N、S 成功进入 TiO<sub>2</sub> 晶格中,形成晶格缺陷<sup>[15]</sup>;在 644. 47 cm<sup>-1</sup> 处为 Ti—O 键的伸缩振动峰<sup>[16]</sup>,这表明本实验通过溶胶凝胶与水热蒸压的方法成功的在硅胶固载上实现 N、S 共掺杂.



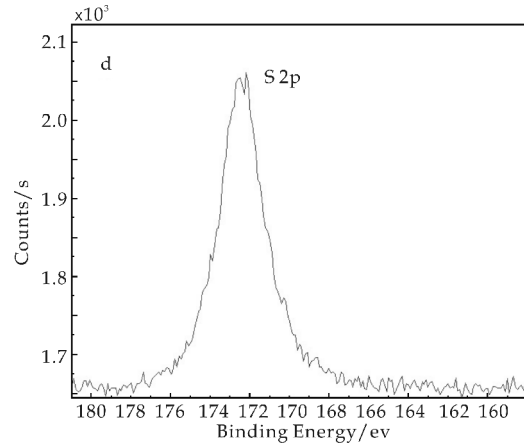
(a) 700 °C 下烧结样品的 XPS 广扫描图谱



(b) Ti2p 的高分辨图谱



(c) N1s 的高分辨图谱



(d) S2p 的高分辨图谱

图 5 700 °C 下烧结样品的 XPS 图谱

对样品进行紫外-可见漫反射(UV-Vis)测试,结果如图 7 所示.图 7 表明:掺杂后的样品  $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=1:0.1$  和  $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=1:0.05$  与未掺杂的样品  $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=0$  存在着明显的差异,掺杂后样品的吸收光谱线较未掺杂样品的光谱明显发生红移.

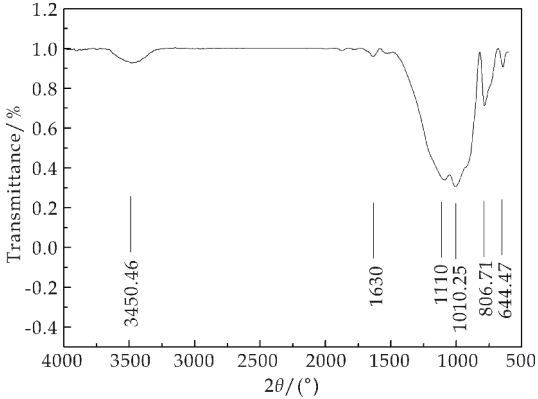


图 6 700 °C 下烧结样品的 FT-IR 图

一般可见光的波长范围在 390~760 nm 之间, $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=0$  的样品的吸收光谱位于波长小于 390 nm 的紫外光吸收区域,随着 N、S 掺杂

量的增加, $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=1:0.1$  的样品在波长 390~410 nm 的可见光区域的吸收较  $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=0$  的样品的吸收有明显提高, $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=1:0.05$  的样品在波长大于 410 nm 的可见光区域的吸收较  $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=1:0.1$  的样品的吸收也有明显提高,这源于氮、硫原子掺杂进入二氧化钛中,取代部分晶格氧.而且在掺杂样品中, $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=1:0.05$  的样品较  $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=1:0.1$  的样品红移的程度更大一些,这与氮和硫元素的引入量有关,可见摩尔比  $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=1:0.05$  的样品比  $n(\text{Ti}):n(\text{S},\text{N})=1:0.1$  的样品效果要好.

同时,根据公式  $E(\text{eV})=h\nu=hC/\lambda=1\,240/\lambda$  可以计算出 N、S 掺杂后样品( $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=1:0.1$ 、 $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=1:0.05$ )的带隙能为 2.4~2.9 eV,其对应的吸收光谱波长  $\lambda$  为 410~510 nm.而未掺杂样品( $n(\text{Ti}):n(\text{N},\text{S})=0$ )的带隙能为 3.2 eV,其对应的吸收光谱波长  $\lambda$  为 380 nm,这与氮、硫元素的引入有很大关系,说明氮、硫共掺杂能够使  $\text{TiO}_2$  的带隙变窄,从而使其感光范围拓展到可见光区<sup>[17]</sup>.

2.3 掺杂后样品的光催化性能分析

图 8 为不同温度下烧结制得的硅胶固载/氮、硫共掺杂二氧化钛( $\text{N},\text{S}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=1:4$ , $n(\text{S}):n(\text{N})=1:1$  样品光催化降解甲基橙的效率图以及纯二氧化钛光催化降解甲基橙的效率图.由图 8 可知,硅胶固载/氮、硫共掺杂二氧化钛在任意烧结温度下对甲基橙的降解效率均比纯二氧化钛的降解效率高,充分说明氮、硫共掺杂能够显著提高  $\text{TiO}_2$  的光催化性能.

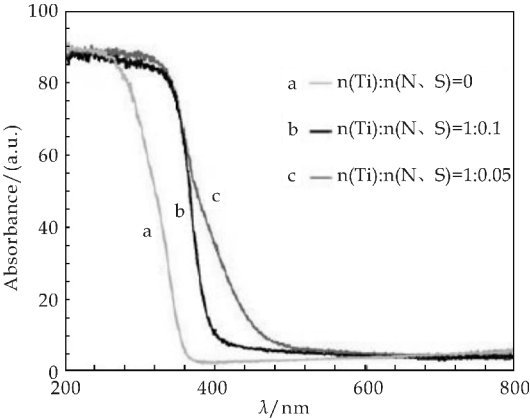


图 7 样品的 UV-Vis 光谱

结合图 7 紫外-可见漫反射光谱可得,由于氮、硫共掺杂能够使  $\text{TiO}_2$  产生光催化红移,使其带隙变窄,从而其感光范围拓展到可见光区,达到了高

效利用太阳光的目的;同时,700 ℃ 时样品对 MO 的降解作用非常明显。结合图 2、图 4 可知,样品均具有介孔结构,比表面积较大,更利于吸附甲基橙粒子,从而缩短了光生电子扩展到甲基橙上的时间,有利于甲基橙的降解。

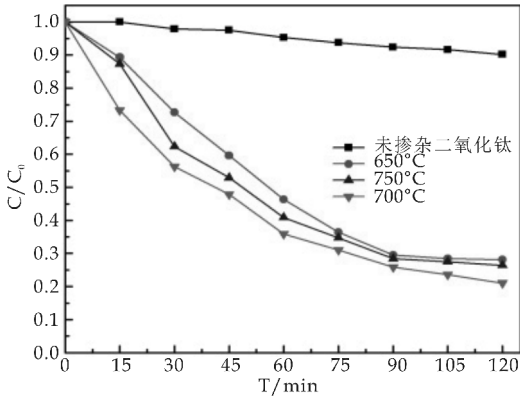


图 8 不同烧结温度与未掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化对比图

图 9 为  $n(\text{S}) : n(\text{N}) = 1 : 1$  时,不同 TiO<sub>2</sub> 固载量的硅胶固载/氮、硫共掺杂二氧化钛(N、S/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)样品光催化降解甲基橙的效率图以及纯二氧化钛光催化降解甲基橙的效率图。由图 9 可知,硅胶固载/氮、硫共掺杂二氧化钛光催化降解甲基橙的效率明显高于纯二氧化钛的降解效率,这与图 8 所得结果一致,从而说明真正实现了氮、硫共掺杂,且光催化性能提高明显。

同时,由图 9 可以看出,氮、硫掺杂比确定的情况下, $n(\text{Ti}) : n(\text{Si}) = 1 : 4$  的样品光催化性能最好,这与图 3 所得结果一致。由于介孔材料的比表面积很大,硅胶的吸附性能很强,MO 在可见光照射下其电子很容易被激发跃迁到 TiO<sub>2</sub> 的导带上。另外,TiO<sub>2</sub> 的固载量较少,即  $n(\text{Ti}) : n(\text{Si}) = 1 : 5$ ,硅氧骨架中的 TiO<sub>2</sub> 量很少,虽然介孔材料的吸附性能强,但光催化活性不高;而  $n(\text{Ti}) : n(\text{Si}) = 1 : 3$  时,由于硅氧骨架中的 TiO<sub>2</sub> 过量,破坏了介孔结构,其比表面积减小,吸附性能也大大降低。

综合以上分析可知,氮、硫共掺杂 TiO<sub>2</sub> 晶粒处于硅胶介孔骨架结构中,氮、硫共掺杂能够使 TiO<sub>2</sub> 产生光催化红移,带隙变窄,从而使其感光范围拓展到可见光区,因此甲基橙在可见光照射下就可以被激发跃迁到 TiO<sub>2</sub> 的导带上,光催化降解效率提高。

### 3 结论

(1)利用溶胶凝胶法和水热蒸压法制备了产物前驱体,再在氮气气氛下烧结能够制得硅胶固载的

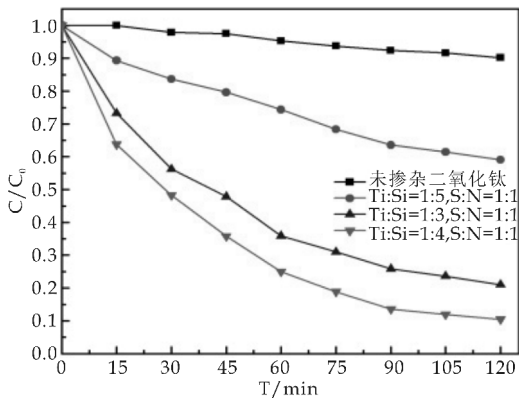


图 9 不同 TiO<sub>2</sub> 固载量与未掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化对比图

氮、硫共掺杂 TiO<sub>2</sub> 介孔材料(N、S/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)。

(2)N、S/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 为介孔状材料,所得锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 晶粒分布在硅胶介孔结构中。

(3)烧结温度和 TiO<sub>2</sub> 的固载量对氮、硫共掺杂样品的结构和光催化性能有很大影响。随着温度升高,TiO<sub>2</sub> 的固载量的增加,介孔结构先增强后减弱,光催化性能也随之先增强后减弱,故最佳烧结温度为 700 ℃,TiO<sub>2</sub> 最佳的固载量为  $n(\text{Ti}) : n(\text{Si}) = 1 : 4$ 。

(4)氮、硫共掺杂能够明显使 TiO<sub>2</sub> 产生光催化红移,而且产物纯度高、结晶状况好。氮、硫的最佳掺杂量为  $n(\text{Ti}) : n(\text{N,S}) = 1 : 0.05$ 。

### 参考文献

[1] C. M. Malengreaux, S. L. Pirard, G. Leonard, et al. Study of the photocatalytic activity of Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> single-doped and co-doped TiO<sub>2</sub> catalysts produced by aqueous sol-gel processing[J]. Alloys. Compd. J., 2017, 691:726-738.

[2] L. Gnanasekaran, R. Hemamalini. Intermediate state created by dopant ions (Mn, Co and Zr) into TiO<sub>2</sub> nanoparticles for degradation of dyes under visible light[J]. Mol. Liq. J., 2016, 223:652-659.

[3] T. Suwannaruang, K. Wantala. Single-step uncalcined N-TiO<sub>2</sub> synthesis, characterizations and its applications on alachlor photocatalytic degradations[J]. Appl. Surf. Sci., 2016, 380:257-267.

[4] N. C. Khang, D. Q. Van, N. M. Thuy, et al. Remarkably enhanced photocatalytic activity by sulfur-doped titanium dioxide in nanohybrids with carbon nanotubes[J]. Phys. Chem. Solids. J., 2016, 99:119-123.

[5] M. Behpour, M. Mehrzad, S. M. Ghoreishi, et al. Controlled photocatalytic degradation of basic red 46 in textile industrial wastewater with the aid of N-S codoped TiO<sub>2</sub>(NSTO) [J]. Mater. Sci-Mater. El. J., 2016, 27:

- 4 483-4 488.
- [6] W. E. Yang, M. L. Su, M. C. Lin, et al. Nano/submicron-scale  $\text{TiO}_2$  network on titanium surface for dental implant application[J]. *Alloys. Compd. J.*, 2009, 479(12): 642-647.
- [7] 唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [8] S. Anandan, P. Sathish, Kumar, et al. Effect of loaded silver nanoparticles on  $\text{TiO}_2$  for photocatalytic degradation of acid red 88[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(8): 929-937.
- [9] R. Asahi. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(26): 269-271.
- [10] 李伟玮, 肖瑞哈, 刘 聪, 等. 氮硫掺杂纳米二氧化钛的光催化活性研究[J]. *哈尔滨商业大学学报*, 2014, 30(6): 672-675.
- [11] 盛永刚, 梁雨萍, 徐 耀, 等. 溶胶-凝胶法低温制备 N 掺杂  $\text{TiO}_2$  可见光光催化剂[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(1): 78-82.
- [12] J. Liu, W. Qin, S. Zuo, et al. Solvothermal-induced phase transition and visible photocatalytic activity of nitrogen-doped titania[J]. *J Hazard Mater.*, 2009, 163(1): 273-278.
- [13] R. Huo, J. Y. Yang, Y. Q. Liu, et al. Preparation of W and N, S-codoped titanium dioxide with enhanced [J]. *Mater Res Bull.*, 2016, 76: 72-78.
- [14] C. Han, M. Pelaez, V. Likodimos, et al. Innovative visible light-activated sulfur doped  $\text{TiO}_2$  films for water treatment[J]. *Appl Catal B: Environ.*, 2011, 107: 77-87.
- [15] T. D. Nguyen-Phan, V. H. Pham, E. W. Shin, et al. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites[J]. *Chem. Eng. J.*, 2011, 170: 226-232.
- [16] S. Liu, H. Sun, S. Liu, et al. Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts [J]. *Chem. Eng. J.*, 2013, 214: 298-303.
- [17] S. Abu Bakar, C. Ribeiro. Prospective aspects of preferential {001} facets of N, S-co-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts for visible-light-responsive photocatalytic activity [J]. *RSC. Adv.*, 2016, 6: 89 274-89 287.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 52 页)

- [14] Zheng T, Wu J, Xiao D, et al. Composition-driven phase boundary and piezoelectricity in potassium-sodium niobate-based ceramics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(36): 20 332-20 341.
- [15] Tan C K I, Yao K, Ma J. Effects of ultrasonic irradiation on the structural and electrical properties of lead-free  $0.94(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $0.06\text{LiNbO}_3$  ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(3): 776-781.
- [16] He L, Zhou D, Yang H, et al. Low-temperature sintering  $\text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  magneto-dielectric composites for high-frequency application[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(8): 2 552-2 556.
- [17] Gul I, Amin F, Abbasi A, et al. Physical and magnetic characterization of co-precipitated nanosize Co-Ni ferrites [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(6): 497-500.
- [18] Lin Y, Liu X, Yang H B, et al. Low temperature sintering of laminated  $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ - $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  composites for high frequency applications[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(9): 11 265-11 269.
- [19] Gao Z, Wu L, Lu C, et al. The anisotropic conductivity of ferroelectric  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 37(1): 137-143.
- [20] Osman R A M, West A R. Electrical characterization and equivalent circuit analysis of  $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{1.5})\text{O}_7$  Pyrochlore, a relaxor ceramic [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(7): 767.
- [21] Zhou J P, He H, Shi Z, et al. Dielectric, magnetic, and magnetoelectric properties of laminated  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  composite ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(9): R123.
- [22] Kulawik J, Guzdek P, Szwagierczak D, et al. Dielectric and magnetic properties of bulk and layered tape cast  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  composites[J]. *Composite Structures*, 2010, 92(9): 2 153-2 158.
- [23] Yang H B, Zhang G, Hai G, et al. Simultaneous enhancement of electrical and magnetoelectric effects in  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  laminate composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 646: 1 104-1 108.
- [24] Yang S, Ahn C, Cho K, et al. Self-bias response of lead-free  $(1-x)[0.948\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ - $0.052\text{LiSbO}_3$ - $x\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -nickel magnetoelectric laminate composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(11): 3 889-3 899.

【责任编辑: 蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0061-04

# 基于 Ti/Al/TiC 体系的热爆反应低温快速合成 Ti<sub>2</sub>AlC 陶瓷

刘 毅, 李莹欣, 张梨梨, 崔 晗, 李 樊

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**为低温快速制备出纯度高、晶粒尺寸小的 Ti<sub>2</sub>AlC 陶瓷,以 Ti、Al 和 TiC 粉为原料,按一定比例混合均匀,压片成型后直接放入一定预加热温度的空气炉中进行热爆反应.利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪对热爆反应产物的物相和微观结构进行了表征,分别研究了起始原料配比、预加热温度、压片厚度对合成 Ti<sub>2</sub>AlC 纯度的影响,并提出了热爆反应过程中 Ti<sub>2</sub>AlC 的生成机制.结果表明:(1)当 Ti:Al:TiC 的摩尔比为 1.05:1.1:1,预加热温度为 600℃~750℃,压片厚度为 2~6 mm 时,热爆反应产物中 Ti<sub>2</sub>AlC 的纯度较高,晶粒形态为片层状结构,径向尺寸小于 2 μm.(2)当预加热温度大于 600℃时,Ti、Al 间热爆反应启动,并在坯体局部形成 Ti-Al 金属间化合物熔体,TiC 颗粒通过在 Ti-Al 熔体中的溶解-析出机制生成 Ti<sub>2</sub>AlC 陶瓷.热爆反应后 Ti<sub>2</sub>AlC 为多孔相对致密的陶瓷块体,经过破碎可以被磨成粉体.

**关键词:**Ti<sub>2</sub>AlC; 陶瓷; 热爆反应; 低温  
**中图分类号:**TM286      **文献标志码:**A

## Rapid synthesis of Ti<sub>2</sub>AlC ceramic through thermal explosion reactions of Ti/Al/TiC powder mixtures

LIU Yi, LI Ying-xin, ZHANG Li-li, CUI Han, LI Fan

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

**Abstract:**In order to prepare Ti<sub>2</sub>AlC ceramic with high purity and fine grains at low temperatures,Titanium, Aluminum and Titanium Carbide powders were used as raw materials. The powder mixtures with different molar ratios were pressed first and then put into a preheated air furnace to conduct thermal explosion reactions. The phase composition and microstructure of reaction products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The effects of molar ratio of starting materials, preheated temperature and the thickness of compacts on the purity of Ti<sub>2</sub>AlC were investigated. Ultimately,the formation mechanism of Ti<sub>2</sub>AlC during thermal explosion process was proposed according to the adiabatic analysis. It is revealed that Ti<sub>2</sub>AlC ceramic with high purity and grains less than 2 μm can be obtained when the molar ratio is 1.05:1.1:1(Ti:Al:TiC) and the thickness of compact is 2~6 mm at temperatures ranging from 600℃ to 750℃. It is also suggested

\* 收稿日期:2017-08-19  
基金项目:国家自然科学基金项目(51602184); 高等学校博士学科点专项科研基金新教师类资助课题(20136125120003); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-10)  
作者简介:刘 毅(1982—),男,陕西蓝田人,讲师,博士,研究方向:MAX 相陶瓷及 MXene 二维纳米材料

that Ti-Al intermetallics are firstly formed when the thermal explosion reactions is initiated as the preheated temperature is higher than 600 °C and then  $Ti_2AlC$  is produced due to the dissolution-precipitation process of TiC particles in the local Ti-Al melts.

**Key words:**  $Ti_2AlC$  ceramic; combustion synthesis; thermal explosion reaction; low temperature

## 0 引言

基于  $Ti_2AlC$  陶瓷粉体 Al 层原子的选择性腐蚀可以制备出  $Ti_2C$  二维纳米材料<sup>[1-4]</sup>, 其在锂离子电池、超级电容器等电化学储能领域具有非常广阔的应用前景<sup>[5]</sup>. 如何低温快速合成粒径小、纯度高的  $Ti_2AlC$  陶瓷粉体是后续低成本制备  $Ti_2C$  二维纳米材料的首要条件. 采用热等静压<sup>[6]</sup>、热压<sup>[7]</sup>、放电等离子体<sup>[8,9]</sup>等烧结方法均可在较低的温度下合成出高纯度的  $Ti_2AlC$  陶瓷, 但是其高的致密度不利于破碎成粉, 且这些方法所需设备昂贵、能耗高、合成产量低. 无压烧结<sup>[5]</sup>可以得到结构疏松的  $Ti_2AlC$  陶瓷, 但其合成过程一般需要比较高的烧结温度和较长的保温时间, 导致所得  $Ti_2AlC$  陶瓷的晶粒尺寸过大, 从而不利于后续选择性腐蚀的进行.

燃烧合成是利用反应物间的高放热效应使化学反应自行维持, 从而制备出所需材料的方法<sup>[10-12]</sup>, 其具有成本低、产量高、周期短等优点. 按其点火方式可分为一端点火的自蔓延模式和整体点火的热爆模式. Liu<sup>[13]</sup>, Liang<sup>[14]</sup>, Hashimoto<sup>[15]</sup>等利用 Ti/Al/C 混合粉体的自蔓延反应模式, Khoptiar<sup>[16]</sup>等利用 Ti/Al/C 混合粉体的热爆反应模式均合成出了小粒径的  $Ti_2AlC$  陶瓷. 但由于 Ti-Al、Ti-C 间高放热反应, 使得燃烧合成过程中容易产生  $Ti_3AlC_2$  和 TiC 等杂项, 从而很难得到高纯  $Ti_2AlC$  陶瓷. 对于 Ti/Al/TiC 反应体系, 虽然利用无压、热压等方式均能制备出纯度高的  $Ti_2AlC$  陶瓷, 然而迄今为止, 基于此体系的燃烧合成制备  $Ti_2AlC$  陶瓷还鲜有报道.

因此, 本研究将以 Ti 粉、Al 粉和 TiC 粉为起始反应原料, 基于其燃烧合成的热爆反应模式合成  $Ti_2AlC$  陶瓷. 研究了原料配比、预加热温度、压片厚度等工艺参数对合成  $Ti_2AlC$  纯度的影响规律, 在此基础上提出了  $Ti_2AlC$  陶瓷的形成机理. 这为低成本快速制备纯度高、粒径小的  $Ti_2AlC$  陶瓷粉体提供了新的方法, 并为其后续的选择性腐蚀提供了廉价的物质基础.

## 1 实验部分

以 Ti 粉(纯度 99.5%,  $<10\ \mu m$ , 皓田纳米科

技)、Al 粉(纯度 99.7%,  $1\ \mu m$ , 皓田纳米科技)和 TiC 粉(纯度 99.5%,  $<10\ \mu m$ , 皓田纳米科技)为起始原料, 按照不同摩尔配比称量, 置于玛瑙罐中. 以无水乙醇为球磨介质, 按照球料质量比为 4:1, 球磨转速为 300 r. p. m, 在行星式球磨机(QM-3SP2)上球磨 4 h. 将球磨后的混合浆料取出并于 80 °C 真空烘箱中干燥 10 h, 得到 Ti/Al/TiC 混合粉体. 将一定量的混合粉体放入内径为 12 mm 的不锈钢模具中, 在 100 MPa 的压强下压制成厚度为 1~10 mm 的压坯. 然后将此压坯直接放入预加热温度为 500 °C~850 °C 的空气炉中进行热爆反应, 经 2 min 后直接取出, 待其冷却后磨去表面氧化层, 得到反应后坯体, 其过程如图 1 所示.

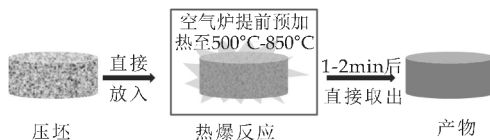


图 1 热爆反应过程示意图

采用日本理学公司(Rigaku)生产的 D/max-2200PC 型自动 X 射线衍射仪(XRD)对不同工艺条件下反应产物的物相进行分析, 采用日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察反应后坯体的断面微观结构.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ti/Al/TiC 体系的反应热力学及动力学分析

绝热温度( $T_{ad}$ )是判定自蔓延反应体系能否自我维持的重要热力学参数. 文献表明当且仅当绝热温度  $T_{ad} > 1\ 800\ K$  时, 反应才能自维持<sup>[17]</sup>. 对于 Ti/Al/TiC 混合粉体, 体系的放热主要由 Ti 粉与 Al 粉的反应提供<sup>[18]</sup>. 假设 Ti 粉与 Al 粉反应完全生成 TiAl, 且体系的放热全部用于加热 TiAl. 根据相关热力学参数及热平衡方程可计算出室温下 Ti、Al 反应的绝热温度为 1 517 K, 因此在室温下 Ti、Al 间的反应不能自发维持, 需要对体系进行预热. 进一步的计算表明, 当预热温度大于 605 K 时, Ti、Al 间的反应才能自发维持. 但是考虑到 Ti/Al/TiC 混合粉体中 TiC 的存在, 稀释了 Ti、Al 反应的热量, 从而使得反应体系的实际温度远小于绝热温度. 因此, 为了使反应能自发进行, 需要更高的预加热温度.

另一方面,由于压坯在反应过程中还要向外辐射热量,如果采用缓慢的加热方式进行预热,在达到预定的预热温度前,压坯中 Ti 粉与 Al 粉的反应已经开始进行,并持续向外辐射热量,从而使体系的实际温度远小于理论计算的绝热温度. 因此,在本研究中,采取燃烧合成的热爆反应模式,把压坯直接放入一定预加热温度的空气炉中,以此来减少体系反应过程中的热辐射损失,增加坯体的实际反应温度.

2.2 热爆反应产物的物相及结构分析

图 2 为 Ti : Al : TiC=1 : 1 : 1(摩尔比)的压坯在不同预加热温度下热爆反应前后的 XRD 图谱. 从图 2 可以看出,当预加热温度大于 600 °C 时,产物中已生成 Ti<sub>2</sub>AlC,并包含少量 TiC 及 Ti-Al 金属间化合物. 随着预加热温度的进一步升高,产物中的 TiC 及 Ti-Al 金属间化合物的相对含量降低,但不能完全消除. 当预加热温度升高至 850 °C 时,产物中 TiC 的相对含量再次升高并伴有 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 生成,这表明在当前摩尔配比下通过提高预加热温度很难得到高纯 Ti<sub>2</sub>AlC. 其原因可能是当热爆反应发生时,会在坯体局部瞬时形成高温,从而造成 Al 元素的挥发,使反应原料偏离化学计量比,最终导致 TiC 的剩余. 另一方面,过高的预加热温度会提高反应体系的绝热温度,从而加剧 Al 的挥发,并有利于 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 物相的形成. 因此,为了合成高纯度的 Ti<sub>2</sub>AlC 陶瓷,需适当增加混合粉料中 Al 元素的含量.

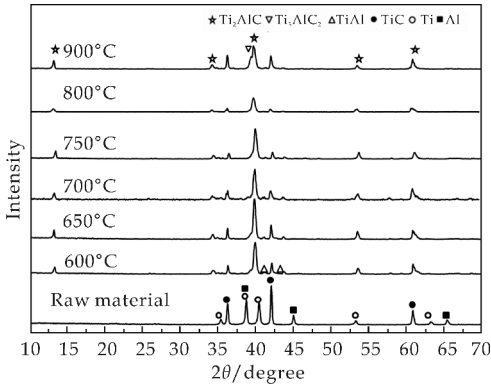


图 2 不同预加热温度下热爆反应前后产物的 XRD 图谱

图 3 为不同摩尔配比热爆反应合成 Ti<sub>2</sub>AlC 样品的 XRD 图谱. 从图 3 可以看出,适当增加混合坯体中 Ti、Al 元素的含量,可以有效减少产物中 TiC 和 Ti-Al 金属间化合物的含量. 当 Ti : Al : TiC 的摩尔比为 1.05 : 1.1 : 1 时,产物中 Ti<sub>2</sub>AlC 的相对含量最高. 当进一步增加混合粉体中 Ti、Al 元素的含量,产物中 TiC 的相对含量反而增加. 这一结果表明:添加一定量的 Al 可补充反应过程中 Al 的

损失,从而显著促进 Ti<sub>2</sub>AlC 的合成. 但 Ti、Al 过量仍然难以完全消除 TiC,且过量的 Ti、Al 导致 Ti-Al 中间相副产物再次出现,进而无法得到单相的 Ti<sub>2</sub>AlC.

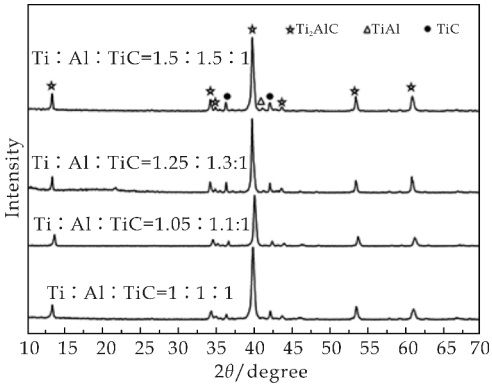


图 3 不同摩尔配比合成 Ti<sub>2</sub>AlC XRD 图谱

图 4 为不同厚度坯体热爆反应后的 XRD 图谱. 从图 4 可以看出,当厚度为 1 mm 时,预压坯体完全没有反应;当厚度增加至 2 mm 或 6 mm 时,反应产物由 Ti<sub>2</sub>AlC 和 TiC 相组成. 当厚度大于 8 mm 时,压坯表面的反应产物为 Ti<sub>2</sub>AlC 和 TiC,心部基本未有反应,并且从压坯心部至表面其物相具有一定的梯度(这里没有给出 XRD 图谱). 上述结果表明,压坯厚度对于热爆反应过程具有很大的影响,这和反应体系的热量产生和损失有关. 一方面,当压坯厚度过小时,起始反应物的含量较少,产生的热量也较少,而此时的热量损失较大,因此反应体系不能达到形成 Ti<sub>2</sub>AlC 所需的温度. 另一方面,由于 Ti/Al/TiC 混合粉体为低放热反应体系,当厚度较大时,压坯的表面积增加,热辐射损失的热量增加,从而热爆反应的燃烧波不能从表面传递至压坯心部,从而导致反应停止.

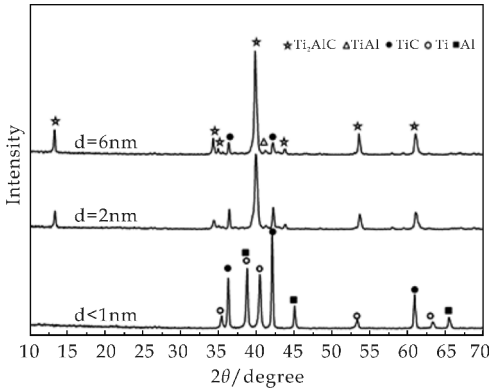
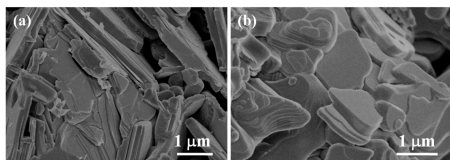


图 4 不同厚度坯体热爆反应后的 XRD 图谱

图 5 为 Ti/Al/TiC 热爆反应试样的微观形貌. 从图 5(a)、(b)可知,所合成的产物层状结构明显. 结合 XRD 测试结果可知这些层状的晶粒基本

上都为  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , 其尺寸在  $1\ \mu\text{m}$  左右. 从图 5(b) 可以看出,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  晶粒具有明显的阶梯状结构, 这和以  $\text{Ti}/\text{Al}/\text{C}$  体系自蔓延合成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的结构一致. 这种阶梯状结构表明在热爆反应合成过程中,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的形成是以固-液界面生长的方式进行的.



(a) 致密区 (b) 疏松区

图 5  $\text{Ti}/\text{Al}/\text{TiC}$  热爆反应试样不同部位的 SEM 照片

从图 2、3 以及图 4 中可以看出, 在合适的烧成条件下, 体系块体中  $\text{TiC}$  的含量都相对较少, 而  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的纯度提高,  $\text{TiC}$  作为原料粉体完全参与了燃烧反应, 最终生成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  陶瓷. 从  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  物相的晶体结构可以知道, 其晶胞自身是包含有  $\text{Ti}_6\text{C}$  八面体的, 因此, 通过从生成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  物相的纯度高低来判断  $\text{TiC}$  向  $\text{Ti}_6\text{C}$  的转化.

同时, 从图 5 的扫描图片中可以看出, 燃烧产物的微观组织形貌主要为片层状, 而  $\text{TiC}$  则是立方相, 在图片中只有少量存在.  $\text{Ti}_6\text{C}$  则是一种结构八面体, 存在于  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  物相结构中, 因此,  $\text{TiC}$  量的减少意味着  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  陶瓷的生成.

### 2.3 $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 形成机制

由以上分析可知, 基于  $\text{Ti}/\text{Al}/\text{TiC}$  体系的热爆反应合成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  陶瓷的机制如下: 当把压坯直接放入预加热温度大于  $650\ ^\circ\text{C}$  的空气炉中, 压坯表面温度快速升高, 导致表面的  $\text{Ti}$  粉与  $\text{Al}$  粉发生反应, 生成  $\text{TiAl}_3$  并放出大量热量. 放出的热量来不及损失使体系的温度进一步升高, 从而造成  $\text{Al}$  粉的熔化.  $\text{Al}$  粉的熔化增加了其与  $\text{Ti}$  粉的接触面积, 使得  $\text{Ti}$  粉与  $\text{Al}$  粉的反应加剧, 并形成  $\text{Ti-Al}$  金属间化合物, 从而造成体系的温度进一步升高. 在此高温  $\text{Ti-Al}$  熔融环境下,  $\text{TiC}$  粉分解为  $\text{Ti}_6\text{C}$  正八面体, 这些  $\text{Ti}_6\text{C}$  正八面体在  $\text{Ti-Al}$  熔体中通过共面的形式析出, 从而形成  $\text{Ti}_2\text{C}$  与  $\text{Al}$  层原子交替排布的晶胞结构<sup>[6-8]</sup>. 由于热爆反应持续的时间非常短, 在高温阶段如果  $\text{TiC}$  不能完全分解为  $\text{Ti}_6\text{C}$  正八面体, 则产物中则会有  $\text{TiC}$  剩余. 另一方面, 如果混合粉体中  $\text{TiC}$  的分布不均匀, 则在局部也会形成  $\text{TiC}$  的剩余. 因此, 基于  $\text{Ti}/\text{Al}/\text{TiC}$  体系合成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  陶瓷的关键在于体系中  $\text{TiC}$  颗粒的粒径大小及分散均匀性.  $\text{TiC}_x$  的存在是  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在高温自蔓延反应过程中的燃烧中间过渡产物,  $\text{TiC}_x$  的进一步反应形成  $\text{Ti}_6\text{C}$  正八面体结构, 进行

紧密排列形成晶胞结构. 本文所采用的热爆反应是属于高温自蔓延的一种,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的形成机理虽有差异但基本相同.

### 3 结论

(1) 将  $\text{Ti}/\text{Al}/\text{TiC}$  混合粉体直接放入预加热温度大于  $600\ ^\circ\text{C}$  的空气炉中可以快速制备出粒径小、层状结构明显的  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  陶瓷.

(2) 当  $\text{Ti}:\text{Al}:\text{TiC}$  的摩尔比为  $1.05:1.1:1$ , 预加热温度为  $650\ ^\circ\text{C}\sim 750\ ^\circ\text{C}$ , 压片厚度为  $2\sim 6\ \text{mm}$  时, 所得产物中  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  含量最高.

(3)  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的形成机制为:  $\text{Ti}$ 、 $\text{Al}$  间首先发生热爆反应, 在坯体局部形成  $\text{Ti-Al}$  熔体,  $\text{TiC}$  通过在  $\text{Ti-Al}$  熔体中溶解并析出形成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ .

### 参考文献

- [1] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4 248-4 253.
- [2] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, et al. Two-dimensional transition metal carbides [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1 322-1 331.
- [3] Ghidui M, Lukatskaya M R, Zhao M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide clay' with high volumetric capacitance [J]. *Nature*, 2014, 516: 78-81.
- [4] Urbankowski P, Anasori B, Makaryan T, et al. Synthesis of two-dimensional titanium nitride  $\text{Ti}_4\text{N}_3$  (MXene) [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11 385-11 391.
- [5] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992-1 005.
- [6] M W Barsoum, M Ali, T El-Raghy. Processing and characterization of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  and  $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31(7): 1 857-1 865.
- [7] M W Barsoum, D T Brodtkin, T El-Raghy. Layered machinable ceramics for high temperature applications [J]. *Scripta Materialia*, 1997, 36(5): 535-541.
- [8] W B Zhou, B C Mei, J Q Zhu. Rapid synthesis of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  by spark plasma sintering technique [J]. *Materials Letters*, 2004, 59(1): 131-134.
- [9] X Hong, B Mei, J Zhu, et al. Study on the fabrication of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  by spark plasma sintering [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2003, 31(10): 991-993.
- [10] V Gauthier Brunet, T Cabioch, P Chartier, et al. Reaction synthesis of layered ternary  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  ceramic [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(1): 187-194.



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0065-06

# 三步煅烧制备 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 基 荧光粉及其发光性能的研究

史永胜, 石景俊, 陈红国, 李家琪, 董 晨

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用三步煅烧固相法在相对较低温度条件下成功合成  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  红色硅酸盐荧光粉,且与传统的一步煅烧高温固相法(1 300 ℃)作对比,通过 X 射线衍射(XRD),场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)及荧光分光光度计(PL)等手段对样品进行测试表征.结果表明,在三步煅烧法的烧结温度为 950 ℃时可以制备出纯度较高、颗粒尺寸较均匀且发光性能优良的  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉.激发和发射光谱表明该荧光粉可被紫外光(394 nm)和蓝光(466 nm)有效激发,在 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁辐射的主要发射峰 620 nm 处发射的红光最强,强度远大于 594 nm 处的发射峰.其 CIE 坐标为(0.602 5,0.391 3),接近标准的红光坐标(0.67,0.33),在固态照明以及平板显示设备上具有潜在的应用价值.

**关键词:**三步煅烧固相法;红色荧光粉;稀土掺杂; $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$

**中图分类号:**TQ133.3      **文献标志码:**A

## Study on the luminescence property of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$ phosphors by three-step calcination solid-state method

SHI Yong-sheng, SHI Jing-jun, CHEN Hong-guo, LI Jia-qi, DONG Chen

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

**Abstract:** The  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  red phosphors were synthesized under relatively low temperature by three-step calcination solid-state method, which was compared with the traditional one-step high temperature solid-state method. The phosphors were characterized by the X-ray diffraction (XRD),file emission scanning electron microscope (SEM),fluorescence spectrophotometer (PL),respectively. The results show that the  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  phosphors with high purity and size-uniformity and favorable fluorecence properties can be synthesized at 950 ℃. Excitation and emission spectra show that the phosphor can be effectively excited by ultraviolet (394 nm) and blue light (466 nm). Due to the transition radiation of  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , the main emission peak is located at 620 nm with the strongest red light emission and its intensity is much larger than the emission peak at 594 nm. The color coordinate of the phosphors can be achieved at (0.602 5,0.391 3), which is close to the standard red light. It has

\* 收稿日期:2017-08-23  
基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2015GY173);陕西科技大学大学生创新创业训练项目(28)  
作者简介:史永胜(1964—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:功能复合材料

potential applications in the solid state lighting and display devices.

**Key words:** three-step calcination solid-state method; red phosphors; rare earth dopant;  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$

## 0 引言

白光发光二极管(LED)因具有效率高、寿命长、能量利用率低、环境友好、强度大、响应速度快、可靠性好等优点成为第四代绿色照明光源<sup>[1-4]</sup>. 目前,主流的生产商用白光LED的方法就是将芯片与荧光粉结合起来<sup>[5-7]</sup>. 第一是将蓝色LED芯片和黄色荧光粉组合封装得到白光;第二是红、绿、蓝三基色荧光粉与近紫外激发LED芯片相结合得到白光. 因此荧光粉的发光性能直接影响着白色LED的光学性能,目前白光LED所使用的红色荧光粉存在一些缺点,发射光谱里的红光成分相对较少,色温高,显色指数低,亮度低和化学性质不稳定性等<sup>[8,9]</sup>. 因此,寻找一种能被近紫外光激发的高效红色荧光粉是及其必要的.

以Si-O四面体为亚结构单元的硅酸盐作为一类发光材料基质,从众多的荧光粉基质中脱颖而出. 由于其具有良好的化学和热稳定性,成本低,发光效率高<sup>[10,11]</sup>,同时激发谱宽、发射谱宽比较容易通过微结构调制,是高亮度WLED的重要基质材料<sup>[12]</sup>. 稀土 $\text{Eu}^{3+}$ 是白光LED发光材料研究中重要的激活离子,能级结构简单、发光性能好、量子效率高. $\text{Eu}^{3+}$ 有一条主要的发射带(600~630 nm)位于红光区域,归因于 $\text{Eu}^{3+}$ 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的特征跃迁<sup>[13,14]</sup>,为实现 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发射红光提供理论基础. 传统的高温固相法制备的 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 基荧光粉方法操作简单,工艺成熟,可工业化生产,但烧结温度较高,能耗较大,对设备要求较高<sup>[15-17]</sup>.

本文采用三步煅烧固相法在相对较低温度条件下成功合成了 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 红色硅酸盐荧光粉,并与传统的一步煅烧高温固相法(1 300℃)作对比,通过XRD、FE-SEM、PL等测试,研究了在该制备工艺下不同烧结温度对荧光粉性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

(1)主要试剂: $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%),国药集团化学试剂有限公司; $\text{SrCO}_3$ ,分析纯,成都市科龙化工试剂; $\text{SiO}_2$ ,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂.

(2)制备方法:按照摩尔比为(2~2.2):1:

0.03,分别称取原料 $\text{SrCO}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,将其置于玛瑙研钵中,在室温下充分研磨1 h,再倒入乙醇将其进一步研磨,直至原料干燥混合均匀. 将研磨好的原料放入刚玉坩埚中,在高温电阻炉中先以2℃/min的速率提高到实验设定的温度C(℃),保温2 h后降至室温,将所得样品倒入玛瑙研钵充分研磨后得到样品1;再将样品1以7℃/min的速率升至实验设定的温度C(℃),保温4 h后降至室温,再将所得样品倒入玛瑙研钵充分研磨后得到样品2;最后将样品2以7℃/min的速率提高到实验设定的温度C(℃),保温2 h后降至室温,最后将所得样品倒入玛瑙研钵研磨成细小均匀的颗粒,所得的样品即为 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉.

### 1.2 表征及性能测试

通过D/max 2200PC型X射线衍射仪(XRD)进行相结构分析,所用的X射线源为Cu-K $\alpha$ ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ),扫描电流30 mA,扫描电压为40 kV,扫描速率为8°/min,扫描范围为10°~70°. STA-409PC型综合热分析仪对样品进行差热和失重分析;S-4800型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)(日本电子公司)观测样品的微观形貌;F-4600型荧光分光光度计测试样品的发射光谱和激发光谱及荧光寿命(日本日立公司);PMS-50紫外-可见-近红外光谱分析系统表征样品的发光性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 物相分析

制备硅酸盐荧光粉首先需要探测 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 基的烧成制度,在样品合成过程中其质量会随着煅烧与随炉冷却过程产生脱水、分解、还原、氧化等一系列变化,而且样品的结构与组成以及产生质量变化的温度节点与其相对应的质量变化百分数有着密切的联系,故本文对合成的 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 基质进行综合热分析以初步确定目标基荧光粉的烧结温度,升温范围从室温至1 300℃,速率为10℃/min.

图1为 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 前驱混料的TG-DSC曲线. 从DSC曲线可以看到在温度50℃~60℃、900℃~1 000℃、1 050℃~1 200℃处各有一个吸收峰, TG曲线表明反应过程中主要存在两个失重阶段,当反应温度在40℃时,第一阶段的失重过程开始,直至60℃时结束,失重率为1.5%,该过程可能是由于物理吸附水脱出引起的,850℃到1 000℃为第二阶段的失重过程,失重率为27%,在933.3℃

处存在明显的失重和吸热现象,认为是原料在该温度下发生化学反应  $\text{SrCO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  反应生成  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ . 初步可以确定将  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  的煅烧温度降低为  $950\text{ }^\circ\text{C}$  的合理性. 为保证实验过程的严谨,设定该  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  的煅烧制备温度分别为  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ }100\text{ }^\circ\text{C}$ .

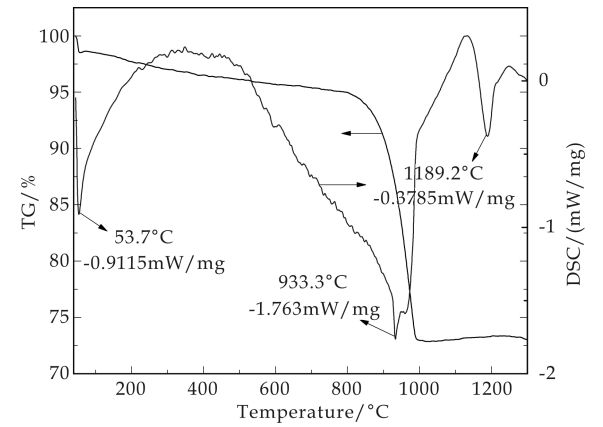


图 1  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  前驱混料的 TG-DSC 曲线

图 2 为三步煅烧法各阶段样品的 XRD 图. 曲线 a 为第一阶段以  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温  $2\text{ h}$  所样品 1 的 XRD 图; 曲线 b 为第二阶段将样品 1 以  $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温  $4\text{ h}$  所样品 2 的 XRD 图; 曲线 c 为第三阶段将样品 2 以  $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温  $2\text{ h}$  所样品 3 的 XRD 图.

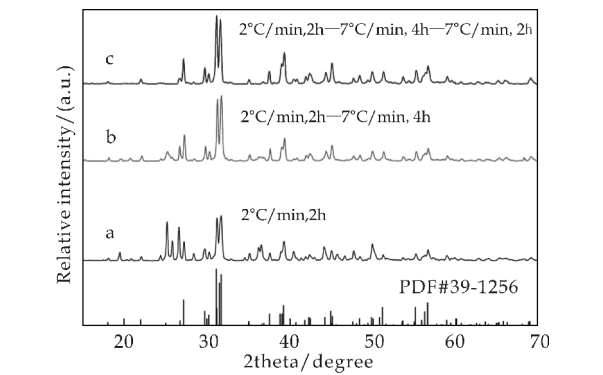


图 2 三步煅烧法各阶段样品的 XRD 图

可以看出,在第一阶段,杂相很多,部分峰相与  $\text{SrCO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的标准的 XRD 的峰相对应,说明第一阶段原料逐渐扩散反应,但该阶段下所得样品不纯,杂峰很多;第二阶段下所得样品的 XRD 图已经大体符合  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (PDF # 039-1256) 标准卡,存在少量杂峰;第三阶段下得到的样品的 XRD 与  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (PDF # 039-1256) 标准卡基本一致,杂峰基本消失. 推测在原料氧化反应阶段,采用相对较低升温速率可以使得原料有充足的时间进行氧化燃烧反应,并使反应放出的  $\text{CO}_2$  等能够及时的从样品中排出,降低生成杂相的温度,为相对较低温度下合成目标样品提供条件<sup>[18]</sup>. 在煅烧后期固相生

成反应阶段的采用较高的升温速率进行煅烧,能够调节减少杂相的生成,在相对较低温度下合成纯度较高的  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉.

图 3 表示在不同烧结温度下制备的  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 XRD 图谱. 分别是一步法  $1\text{ }300\text{ }^\circ\text{C}$  (保温  $12\text{ h}$ ) 和三步煅烧法的  $1\text{ }100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $950\text{ }^\circ\text{C}$  以及  $900\text{ }^\circ\text{C}$  所得样品 XRD 图谱. 从图中可以看出,所得样品的 XRD 与  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (PDF # 039-1256) 标准卡基本一致,即为单斜相晶系. 但是一步法下的  $1\text{ }300\text{ }^\circ\text{C}$  出现少量的杂峰,杂相产生的可能原因是由于煅烧过程中升温速率过快,当温度达到  $1\text{ }300\text{ }^\circ\text{C}$  时,原料氧化燃烧释放出的  $\text{CO}_2$  不能顺利排出,改变了样品周围的气氛,致使该杂相生成后不易消除;而分步煅烧下,目标温度分别为  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $950\text{ }^\circ\text{C}$  以及  $1\text{ }100\text{ }^\circ\text{C}$ , 随着温度的升高,杂峰先减少再增加,在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  时,杂峰最少且与标准卡最为符合,故三步煅烧该温度下制出的样品结晶性最好.

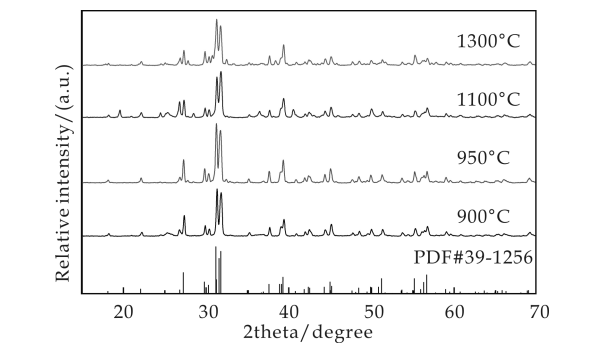


图 3 不同烧结温度下  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 XRD 图

2.2  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  形貌分析

图 4 为不同制备条件下  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 SEM 图. 图 4(a)、(b)、(c)、(d) 分别是三步煅烧法的  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ }100\text{ }^\circ\text{C}$  以及一步煅烧法  $1\text{ }300\text{ }^\circ\text{C}$  (保温  $12\text{ h}$ ) 所得样品的微观形貌图. 从图中可以看出,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉末呈现出高度结晶形态不规则的形貌,其晶粒没有统一的形状和尺寸,这可能是由于温度的不均匀分布导致的. 当三步煅烧法的烧结温度从  $900\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $950\text{ }^\circ\text{C}$  再到  $1\text{ }100\text{ }^\circ\text{C}$  时,颗粒平均尺寸是逐渐增大且逐渐发生团聚,这可能是由于较大的颗粒随着温度的升高吸收了较小的颗粒促进了其颗粒尺寸的增长<sup>[19]</sup>. Ostwald 熟化机制可以解释这一生长过程, Scherrer 公式可以计算出晶粒尺寸,如式(1)所示:

$$D = \frac{K\gamma}{B\cos\theta} \tag{1}$$

式(1)中:  $D$ —晶粒垂直于晶面方向的平均厚度(nm),即为晶粒尺寸;  $K$ —Scherrer 常数,一般在  $0.9$  至  $1$  之间;  $\gamma$ —X 射线波长(nm);  $B$ —实测样

品衍射峰半高宽度; $\theta$ —衍射角。

从式(1)可以看出,晶粒尺寸  $D$  与半高宽度  $B$  是成反比的,随着烧结温度的降低,晶粒尺寸逐渐减小,比表面积增大,表面层结构的缺陷就相对比较严重. 结构缺陷将导致衍射强度降低和衍射峰宽化,即半高宽度增大<sup>[20]</sup>. 而一步法烧结温度为 1 300 ℃,保温 12 h 时,颗粒表面逐渐变光滑,表明熔化发生在某些颗粒的表面,而主晶则被熔化的晶相包围。

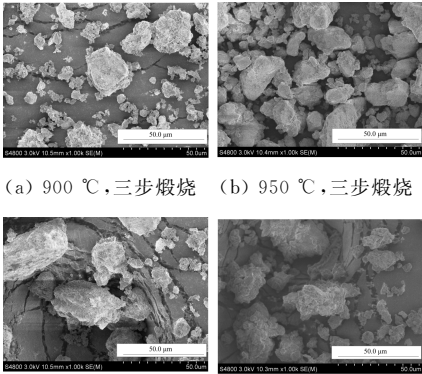
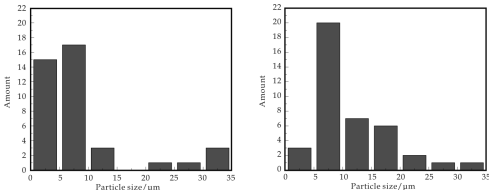


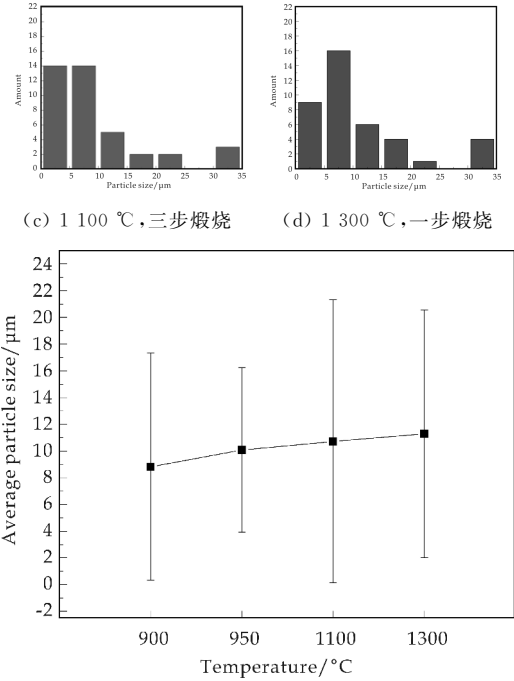
图 4 不同制备条件下  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉 SEM 图

图 5 为不同制备条件下合成的  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的颗粒尺寸统计图. 图 5(a)、(b)和(c)是三步煅烧法下烧结温度分别为 900 ℃、950 ℃和 1 100 ℃下颗粒尺寸统计图;图 5(d)是一步煅烧法下煅烧温度为 1 300 ℃下颗粒尺寸统计图;图 5(e)是不同温度和制备方法下颗粒的平均尺寸及其离散度的变化趋势. 表 1 为不同温度下的颗粒尺寸分布数据。

可以看出,图 5(b)的颗粒大小分布相对均匀且极差与离散度都是最小的. 荧光粉的粒度分布是影响 LED 封装的重要因素之一,一般用“离散度”来定义粒度分布的不均匀程度. 离散度越小,表示荧光粉中颗粒分布越均匀,就越利于涂覆,LED 封装的成本就越低;且离散度较小的荧光粉封装的 LED 器件其光通量相对离散度较大的荧光粉封装的 LED 来说更高,并且在光通量、色坐标和显色指数方面其波动性也更小,进一步说明荧光粉的粒度分布越集中,封装出来的 LED 器件光学参数一致性越好<sup>[21]</sup>.



(a) 900 ℃, 三步煅烧 (b) 950 ℃, 三步煅烧



(c) 1 100 ℃, 三步煅烧 (d) 1 300 ℃, 一步煅烧

(e) 晶粒的平均尺寸及其离散度的变化趋势

图 5 不同制备条件下  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{3+}$

荧光粉晶粒尺寸统计

表 1 不同温度的晶粒尺寸分布

| 温度 /℃ | 最小粒径 /μm | 最大粒径 /μm | 平均粒径 /μm | 离散度   |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| 900   | 1.90     | 34.51    | 8.819    | 8.50  |
| 950   | 3.17     | 31.23    | 10.08    | 6.09  |
| 1 100 | 1.88     | 51.19    | 10.72    | 10.46 |
| 1 300 | 2.47     | 38.16    | 11.29    | 9.29  |

2.3  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{3+}$  发光性能分析

图 6 为  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉激发光谱图. 从图 6 可知,荧光体以 620 nm 作为检测波长所得到的激发光谱中  $\text{Eu}^{3+}$  在短波紫外光激发下可产生很强的荧光发射. 图中出现的位于 361 nm、382 nm、394 nm、414 和 466 nm 处的激发带均是  $\text{Eu}^{3+}$  特征吸收尖峰,分别对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_4$ 、 ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{L}_7$ 、 ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{L}_6$ 、 ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_3$  和  ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_2$  吸收跃迁,是  $\text{Eu}^{3+}$  固有的内在结构的 4f-4f 跃迁窄带吸收峰<sup>[22]</sup>.

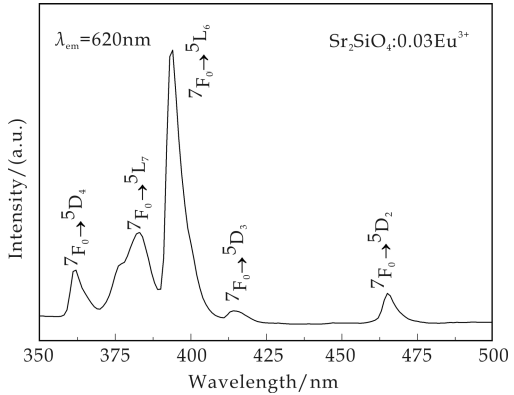


图 6  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉 激发光谱图



图 7 是  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉在不同的烧结温度下的发射光谱图。三步煅烧法的烧结温度分别是 900 °C、950 °C 和 1 100 °C, 以及一步法的烧结温度 1 300 °C。观察到合成的  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉存在两个明显的发射峰, 分别位于 594 nm 的红橙光 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  跃迁) 和 620 nm 的纯红光 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁), 此外在 658 和 705 nm 处存在两个弱发射峰, 分别对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  跃迁<sup>[23]</sup>。  $\text{Eu}^{3+}$  发光是由内层电子发生发生 f-f 跃迁辐射产生, 因而它的发光性能受外场(如晶体场)影响较小<sup>[24]</sup>。

明显观察到, 三步煅烧法下烧结温度为 950 °C 时,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁辐射的 620 nm 的红光最强, 且主要发射峰位于 620 nm 处, 强度远大于 594 nm 处的发射峰, 表现出强烈的红光发射。在 620 nm 处  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁时发射峰产生劈裂, 这是由于  $\text{Eu}^{3+}$  的基态轨道旋转和晶体场劈裂导致的<sup>[25]</sup>。随着温度的升高, 荧光粉在 594 nm 处的发光强度逐渐减小, 且焙烧温度为 950 °C 时荧光粉在 620 nm 处的发射强度最大。594 nm 和 620 nm 两个发射峰发光强度随温度变化规律不同的原因是:  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉晶格中存在两种  $\text{Sr}^{2+}$  格位分别为  $\text{Sr}(\text{I})$  和  $\text{Sr}(\text{II})$ ,  $\text{Sr}(\text{I})$  为 10 氧配位,  $\text{Sr}(\text{II})$  为 9 氧配位, 中心对称的  $\text{Sr}(\text{I})$  格位和非中心对称的  $\text{Sr}(\text{II})$  格位在基质晶格中平均分布<sup>[26,27]</sup>。

从发射光谱的主要衍射峰强度也能看出, 当烧结温度为 950 °C 时, 620 nm 和 594 nm 处的衍射峰呈现明显的不对称性, 说明  $\text{Eu}^{3+}$  进入  $\text{Sr}(\text{II})$  格位的几率越来越高, 随着烧结温度的升高, 导致 620 nm 处发光强度越来越大,  $\text{Eu}^{3+}$  浓度一定的情况下, 594 nm 处发光强度则相对减弱<sup>[28]</sup>。经过分析可以看出, 考虑发光强度应当选择 950 °C 作为合成  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的最佳温度。

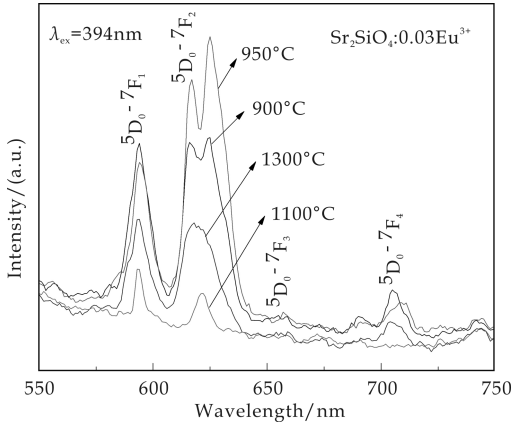


图 7 不同烧结温度下  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱图

根据激发光谱数据, 利用软件计算出  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 CIE 色坐标。图 8 为三步煅烧法下烧结温度分别为 900 °C、950 °C、1 100 °C 和一步法下烧结温度 1 300 °C 下样品的色坐标, 分别是 (0.497 1, 0.479 8)、(0.602 5, 0.391 3)、(0.595 1, 0.397 3)、(0.503 3, 0.475 0)。从图 8 可以看出, 温度在 900 °C 和 1 300 °C 下的样品偏橙色, 温度在 1 100 °C 和 950 °C 下样品发红光, 由此可见, 温度在 950 °C 下制备出来的样品发光效果最好。

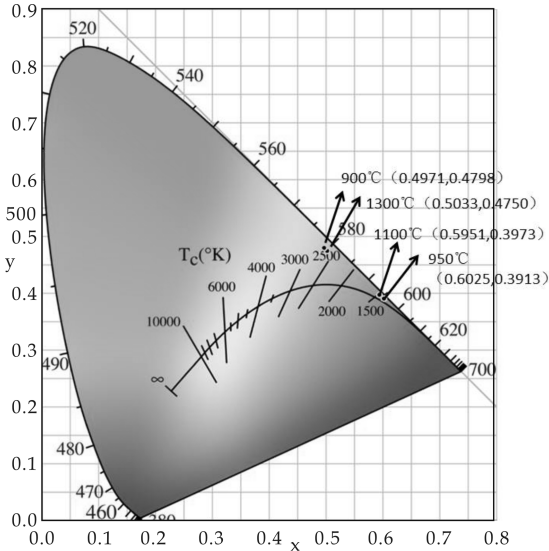


图 8 不同温度下  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  的色坐标图

3 结论

(1) 采用三步煅烧固相法研究不同烧结温度下对制备出来的荧光粉的影响, 并与传统的一步法高温固相作对比, 结果表明, 在 950 °C 左右能够制备合成结晶度较高、相纯度高、颗粒尺寸较均匀发光性能优良的  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉, 并且少量  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂并没有改变  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  结构。

(2) 三步煅烧法烧结温度为 950 °C 时, 在近紫外的激发下,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : 0.03\text{Eu}^{3+}$  荧光粉主要发射强峰在 620 nm 处, 表现出强烈的红光发射, 优于传统固相法的发射强度且极大降低了烧结温度。当温度为 950 °C 时, 其 CIE 坐标为 (0.602 5, 0.391 3), 接近标准的红光坐标 (0.67, 0.33), 在固态照明以及平板显示设备上具有潜在的应用价值。

参考文献

[1] N Pradal, A Potdevin, G Chadeyron, et al. Spectroscopic study and enhanced thermostability of combustion-derived  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$  blue phosphors for solid-state lighting[J]. Optical Materials, 2017, 64: 334-344.

- [2] Tang Wei, Wang Mingwen, Meng Xiangxue, et al. Luminescence properties of tunable white-light long-lasting phosphor  $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$  [J]. *Optical Materials*, 2016, 54: 120-125.
- [3] G Annadurai, S M M Kennedy, V Sivakumar, et al. Photoluminescence properties of a novel orange-red emitting  $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17} : \text{Sm}^{3+}$  phosphor [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 169: 690-694.
- [4] Xiao Lixin, Chen Zhijing, Qu Bo, et al. Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(8): 926-952.
- [5] W Ahn, Y J Kim. Effects of flux on the synthesis and the luminescence of  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$  phosphors [J]. *Sci. Adv. Mater.*, 2016, 8(4): 904-908.
- [6] Liang Yujun, Yu Dongyan, Huang Wenzhu, et al. Molten salt synthesis and luminescent properties of nearly spherical YAG:Ce phosphor [J]. *Mater. Sci. Semicon. Process.*, 2015, 30(30): 92-97.
- [7] G H Kim, S J Lee, Y J Kim. The effects of zinc on the structural and luminescent properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  phosphors [J]. *Opt. Mater.*, 2012, 34 (11): 1 860-1 864.
- [8] E F Schubert, J K Kim. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1 274-1 278.
- [9] S Neeraj, N Kijima, A K Cheetham. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system  $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x : \text{Eu}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$ ) [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 387(1): 2-6.
- [10] K W Park, H S Lim, S W Park, et al. Strong blue absorption of green  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$  phosphor by doping heavy  $\text{Mn}^{2+}$  concentrations [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, 636: 141-145.
- [11] Z Chen, J H Zhang, S Chen, et al. Preparation and luminescence property of  $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  co-doped silicates phosphors for white LED [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632: 756-759.
- [12] 俞 军. 稀土掺杂硅酸盐材料的制备和发光性能研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2010.
- [13] T H T Tong, N D Hung, N T K Lien, et al. Synthesis and optical properties of red/blue-emitting  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  phosphors for white LED [J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2016, 1(2): 204-208.
- [14] M Venkataravanappa, H Nagabhushana, P B Duka, et al. Dual color emitting Eu doped strontium orthosilicate phosphors synthesized by bio-template assisted ultrasound for solid state lightning and display applications [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34: 803-820.
- [15] M G Ha, J S Jeong, K R Han, et al. Characterizations and optical properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  phosphors [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(7): 5 521-5 526.
- [16] Li Xucheng, Zhang Rongfen, Cui Ruirui, et al. Luminescent properties of  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}$  by the two-step synthesis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 650: 470-474.
- [17] Wang Yulong, Zhang Wentao. Influence of  $\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$  ions substitution on the structure and luminescence properties of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$  phosphors for white light emitting diodes [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 2 824-2 828.
- [18] 王立秋. 钛酸盐粉体材料的制备研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [19] Liu Hongli, Hao Yuying. Luminescent properties of  $\text{R}^{+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  ( $\text{R}^{+} = \text{Li}^{+}, \text{Na}^{+}$  and  $\text{K}^{+}$ ) red-emitting phosphors for white LEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2011, 131(11): 2 422-2 426.
- [20] K Upadhyay, R K Tamrakar, V Dubey. High temperature solid state synthesis and photoluminescence behavior of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{GdAlO}_3$  nanophosphor [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2015, 78: 116-124.
- [21] Luo Zhijun, Li Huaming, Xia Jiexiang. Microwave-assisted synthesis of barium tungstate nanosheets and nanobelts by using polymer PVP micelle as templates [J]. *Materials Letters*, 2007, 61 (8~9): 1 845-1 848.
- [22] Xie Mubiao, Zeng Lihua, Zhou Xiaoping, et al. Synthesis and photoluminescence properties of novel red emitting phosphor  $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{F} : \text{Eu}^{3+}$  [J]. *Solid State Sciences*, 2014, 46(12): 6-9.
- [23] 徐青光, 郑治祥, 汤文明.  $\text{Mn}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$  共掺杂  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  材料的溶胶-凝胶法制备及光学性能研究 [J]. 合肥工业大学学报 (自然科学版), 2006, 29 (4): 42-47.
- [24] Shen C H Y, Yang Y, Jin Sh Z, et al. Synthesis and luminous characteristics of  $\text{Ba}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphor for white LED [J]. *Light-emitting Diode Materials and Devices*, 2007, 32(3): 12-16.
- [25] K R And, M Haase. Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles:  $\text{YVO}_4 : \text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$ ) [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(50): 10 129-10 135.
- [26] S K Gupta, A K Yadav, S Nigam, et al. Speciation and site occupancy of uranium in strontium orthosilicate by photoluminescence and X-ray absorption spectroscopy: A combined experimental and theoretical approach [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 151: 453-458.
- [27] Hao Feng, Yang Yang. Synthesis and luminescence of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  micro-spherical phosphors by a spray-drying process [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2015, 78: 150-155.
- [28] Wei Fengjun, JIA Qiuli. Massive production of  $\text{A}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  and  $\text{A}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) microspheres and luminescent properties [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2015, 82: 11-17.

【责任编辑: 蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0071-06

# 多孔钛表面羟基磷灰石钙磷涂层的 制备及生物活性的研究

杨立军, 施 兰, 闫程程, 张 佳, 王 哲, 代文豪, 李宁宁

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对钛及钛合金用于生物医用材料所表现的生物活性不够高的问题,选用多孔钛为基体利用仿生矿化法在其表面制备 HA 钙磷涂层,得到 Ti/HA 钙磷涂层复合材料,分析不同表面前处理对涂层形貌的影响,并对涂层的表面形貌、组成和微观结构进行系统分析和表征。再通过模拟体液(SBF)体外浸泡实验对 Ti/HA 复合材料和多孔钛的生物活性进行研究。结果表明,经前处理后的多孔钛在模拟体液中能诱导羟基磷灰石生成,表现出良好的生物活性。且经沉积液浸泡后的多孔钛的生物活性更高。

**关键词:**多孔钛; 羟基磷灰石; 仿生矿化; 模拟体液; 生物活性

**中图分类号:**TG14

**文献标志码:**A

## Preparation and research of bioactive activity of hydroxyapatite calcium phosphate coating on porous titanium surface

YANG Li-jun, SHI Lan, YAN Cheng-cheng, ZHANG Jia,  
WANG Zhe, DAI Wen-hao, LI Ning-ning

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

**Abstract:** In order to solve the problem that the biological activity is not high enough when titanium and titanium alloy used in biomedical materials, The hydroxyapatite calcium phosphate coating was prepared by using biomimetic mineralization on the surface of porous titanium. And analyze the effects of different surface pretreatments on the morphology of the coating and the surface morphology, composition and microstructure of the coating were systematically analyzed and characterized. The bioactivity of Ti / HA composites and porous titanium was investigated by simulating body fluid(SBF)immersion experiments. The results showed that the pre-treated porous titanium could induce the formation of hydroxyapatite in simulated body fluids and showed good biological activity. And the biological activity of the porous titanium after immersion in the sediment is higher.

**Key words:** porous titanium; hydroxyapatite; biomimetic method; simulation body fluids; biological activity

\* 收稿日期:2017-06-20

基金项目:国家自然科学基金项目(50972086)

作者简介:杨立军(1974—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:生物医用材料

0 引言

医用金属材料具有较高的机械强度、硬度及较好的韧性、抗冲击性能,已广泛的应用于人体硬组织修复及替换材料.常用的医用金属材料主要是钛及钛合金材料,其主要特点是密度小、比强度高、耐腐蚀性好且具有良好的生物相容性.但是,钛及钛合金是生物惰性金属材料,与新生骨之间只能形成机械锁合,两者之间的结合强度较低,会引起植入体松动或自体骨断裂.另外,钛及钛合金与骨的弹性模量不匹配,且其拉伸强度、抗压强度和抗弯强度都比人骨高得多,在应力作用下,将产生不同的应变,出现"应力屏蔽"现象,使得骨组织退化、萎缩,导致植入体的松动和断裂,不能满足长期的使用要求<sup>[1]</sup>.

目前常用的植入体是多孔结构材料,其中多孔钛被认为是最有应用前景的生物医用材料之一.多孔钛及其合金具有开放多孔状结构,使得新骨细胞组织可在植入体内生长及体液传输,且能促进成骨细胞在植入材料表面和孔隙中生长.另外,多孔钛在弹性变形后有一个较长的应力平台,可起到缓冲外来冲击力的作用<sup>[2]</sup>.羟基磷灰石(HA)是脊椎动物硬组织的矿物质成分,具有良好的生物相容性及生物活性,HA种植体能诱导周围骨组织的生长<sup>[3-5]</sup>,但是它强度低、脆性大,难以植入承重部位作为替代材料.

目前多数研究者在多孔钛及其合金表面通过多种方法制备 HA 钙磷生物活性涂层,HA 涂层的制备工艺主要包括等离子喷涂法、溶胶-凝胶法、离子束辅助沉积技术、电化学沉积法<sup>[6]</sup>、激光法和仿生法等<sup>[7]</sup>.Oliveira 等<sup>[8]</sup>利用仿生矿化法在种植体表面纳米级的羟基磷灰石涂层中掺入锆,促进成骨和种植体-骨之间形成骨整合的作用.陈建良等<sup>[9]</sup>采用碱处理法经过预钙化处理后在不同孔隙率的多孔钛样品表面制备了磷灰石涂层.

本文采用不同的前处理方式,利用仿生矿化法在多孔钛表面制备 HA 钙磷涂层,分析不同表面处理对涂层形貌的影响,并对涂层的表面形貌、组成和微观结构进行系统分析和表征.再通过模拟体液(SBF)体外浸泡实验对 Ti/HA 复合材料及多孔钛的生物活性进行研究.

1 实验部分

1.1 试样前处理

实验采用的多孔钛最大孔径为 30 μm,将多孔

钛板切割成尺寸规格为 10 mm×10 mm×1.5 mm 的试样,依次用 400 号、600 号、800 号金相砂纸磨光,分别在无水乙醇、蒸馏水中进行超声波清洗.各次清洗加热温度均为 20 ℃、超声功率密度 40%、清洗时间 30 min.在室温下进行干燥,干燥后备用.

切割打磨后的试样在 100 mL 18 wt% HCl 和 100 mL 48 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合酸溶液中浸泡 30 min,用恒温水浴锅将温度控制在 60 ℃,处理完后用去离子水超声波清洗 30 min,干燥后试样再分成 3 组,A3 组放入 10 mol/L 的 NaOH 溶液处理 18 h.清洗干燥后放在饱和的 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中室温浸泡 24 h. A4 组浸泡在 10%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中处理 18 h,再放在饱和的 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中室温浸泡 24 h. A5 组先放入 10 mol/L 的 NaOH 溶液中处理再浸泡在 10%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中处理 2 h,用水浴锅将温度控制在 60 ℃,之后浸泡在饱和的 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中.试样分组及其前处理方式如表 1 所示.

表 1 试样分组及其前处理方式

| 样品分组 | 前处理方式                                                            |
|------|------------------------------------------------------------------|
| A1   | 砂纸磨光处理                                                           |
| A2   | 磨光处理+18% HCl 和 48% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 混合酸处理          |
| A3   | 磨光+混合酸+10 mol/L NaOH 处理+预钙化处理                                    |
| A4   | 磨光+混合酸+10% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 处理+预钙化处理                |
| A5   | 磨光+混合酸+10 mol/L NaOH + 10% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 预钙化处理 |

1.2 仿生沉积

将 HA 粉末溶解于 0.1 mol/L HCl 溶液中,用三羟甲基氨基甲烷和 0.1 mol/L 的 HCl 溶液调节溶液 pH 至 7.4,离心处理,得到沉积液.将 A3、A4、A5 各组样品浸泡沉积液中,首先在 4 ℃下恒温浸泡 24 h 以获得晶种,然后转移至 37 ℃下浸泡 5 天(d)从而获得涂层<sup>[10,11]</sup>,浸泡完成后,用蒸馏水小心清洗样品表面,真空干燥箱 37 ℃恒温干燥 12 h.

1.3 体外模拟体液浸泡

为了检测不同前处理方式下多孔钛的生物活性,将前处理的 A3、A4、A5 组试样及 A4 组经沉积液浸泡后的样品分别浸泡在标准模拟体液(SBF)中,每两天更换一次 SBF 溶液,每次 SBF 的加入量为 50 mL,浸泡 12 d 后取出干燥.

1.4 表面检测

用金相显微镜观察表面形貌,X 射线衍射进行涂层物相结构分析,扫描电子显微镜观察涂层表面形貌并用设备自带的能谱分析仪对涂层进行能谱



分析,计算钙磷比。

2 结果与讨论

2.1 试样前处理

图 1 为在 100 倍的金相显微镜下不同前处理工艺的表面形貌. 图 1(a)是未经表面处理的多孔钛试样,表面凹凸不平并可以看到不规则的孔隙;图 1(b)为金相砂纸打磨后的多孔钛基板,表面呈现清晰的直线状平行的结构,凹坑已明显被磨平,仍能看见微小的孔隙;图 1(c)是酸处理后的试样,由图可以看出试样表面出现交错复杂的沟壑状结构;图 1(d)是碱溶液处理后的试样,其表面的凹点或沟壑较图 1(c)有所平缓,凹坑孔径更小,试样的表面粗糙度更高;图 1(e)是  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液处理后的试样表面形成一层模糊的凝胶状物质;图 1(f)为  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合处理的试样,由图可以看出试样表面有少量的凝胶物质,凹点和沟壑平缓,表面相对粗糙。

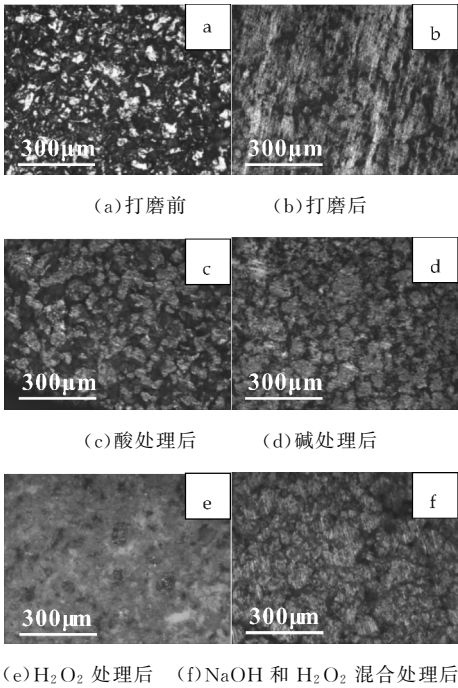
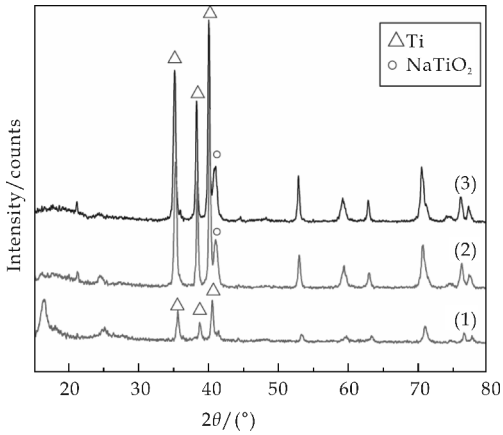


图 1 不同前处理工艺的表面形貌

对不同前处理后的多孔钛试样进行了 X 射线衍射分析. 如图 2 所示,其中曲线 1、2、3 分别为 A4、A3、A5 组经过不同前处理后的多孔钛基板 XRD 衍射图谱,从图 2 中可以看到明显的钛酸钠峰. 比较三组不同前处理方式下的 XRD 衍射图谱,发现曲线 2、3 十分相似,说明  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合前处理与  $\text{NaOH}$  溶液前处理的效果相似。

通过各组试样的表面形貌和 XRD 衍射图谱,可以看出前处理方式的不同,对基体表面的形貌影



1: A4 组; 2: A3 组; 3: A5 组

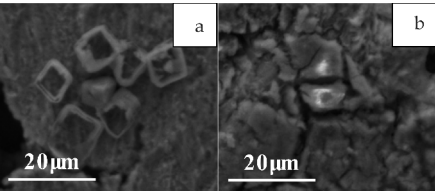
图 2 前处理后试样的 XRD 图谱

响很大,采用硫酸和盐酸配置的混合酸可以使基体表面产生大量的酸蚀凹点或沟槽,增大钛基体的表面粗糙度,同时基体的表面积也增大,为  $\text{HA}$  的生长提供了更大的空间. 碱液处理也会增大钛基体的表面粗糙度,会使钛基体表面产生纳米级微孔<sup>[12]</sup>,有利于磷灰石的形成. 有研究表明,粗糙表面较之光滑表面更易于骨基质沉淀和成骨细胞的附着,从而有利于“骨整合”的形成<sup>[13]</sup>. 此外,经过碱处理后的钛基体表面会形成多孔钛酸钠结构,含有带负电的  $\text{Ti}-\text{OH}$  基团,有利于  $\text{HA}$  的形成. 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中,钛表面促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解及钛的氧化,基体表面产生空洞,溶液中产生  $\text{OH}^-$ 、 $\text{OOH}^-$ ,这些离子吸附到基体表面的氧化钛层上,使基体表面带上一  $\text{OH}$  或一  $\text{OOH}$ <sup>[14]</sup>,可以在钛表面形成一层富含  $\text{Ti}-\text{OH}$  基团的非晶态  $\text{TiO}_2$ ,这同碱液处理的效果很接近.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预钙化液为碱性,其中含有  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$ ,预钙化过程中这两种离子均可能吸附于基体表面,它们都是  $\text{HA}$  构晶离子,因此样品经过预钙化后,在沉积液中培养,吸收钙离子更加迅速,有利于  $\text{HA}$  在钛酸盐的多孔表面上成核长大。

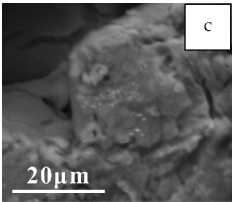
2.2 仿生沉积结果

图 3 (a)、(b)、(c)为 A3~A5 各组试样在 37 °C 沉积液中浸泡 5 d 后的 SEM 图,可以看出试样表面有少量白色的沉积物,说明多孔钛板在 pH 为 7.4 的  $\text{HA}$  过饱和溶液 4 °C 低温浸泡 24 h,再经 37 °C 恒温浸泡可以在表面制备出  $\text{HA}$  钙磷涂层。

实验过程中,转入 37 °C 恒温箱后,对 A3、A4、A5 各组样品每隔 1 d 检测残余沉积液的 pH 值. 表 2 为 4 °C 低温浸泡后转移至 37 °C 沉积液浸泡 5 d, A3、A4、A5 各组沉积液的 pH 变化数据. 图 4 为 37 °C 沉积液浸泡 5 d 溶液 pH 值变化曲线,浸泡 1



(a) A3 沉积液浸泡 5 d (b) A4 沉积液浸泡 5 d



(c) A5 沉积液浸泡 5 d

图 3 各组试样 37 ℃ 沉积液浸泡 5 d 的 SEM 图  
d 后 A3、A4 组的 pH 值增大,随后又减小,A5 组前三天 pH 呈下降趋势,浸泡 4 d 的三组试样沉积液的 pH 值均有回升,之后又是大幅下降。总的来看,沉积液的 pH 值随时间的增加呈下降趋势,且整个过程中 pH 处于波动状态,说明沉积过程是一个动态过程。

表 2 37 ℃ 下沉积液的 pH 值数据

| 样品 | 0 d | 1 d  | 2 d  | 3 d  | 4 d  | 5 d  |
|----|-----|------|------|------|------|------|
| A3 | 7.4 | 7.43 | 7.38 | 7.34 | 7.46 | 7.23 |
| A4 | 7.4 | 7.46 | 7.36 | 7.29 | 7.44 | 7.20 |
| A5 | 7.4 | 7.22 | 7.14 | 7.09 | 7.30 | 7.03 |

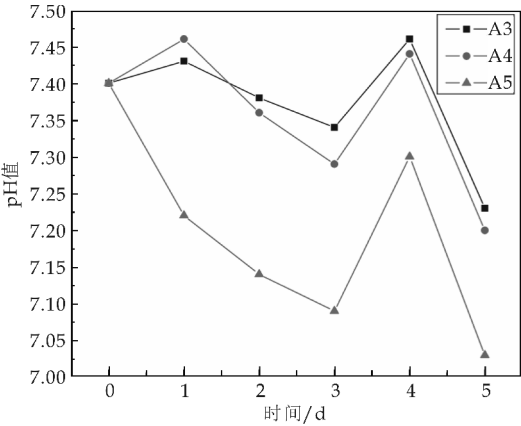
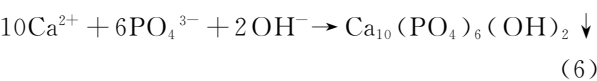
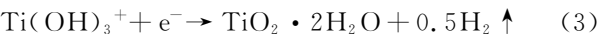
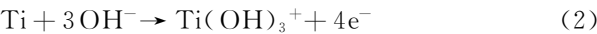


图 4 37 ℃ 下沉积液 pH 值变化曲线

沉积过程中会发生以下的反应<sup>[15,16]</sup>：



从式(6)可以看出,HA 钙磷涂层的沉积反应会消耗沉积溶液中的 OH<sup>-</sup> 离子,使得溶液的 pH

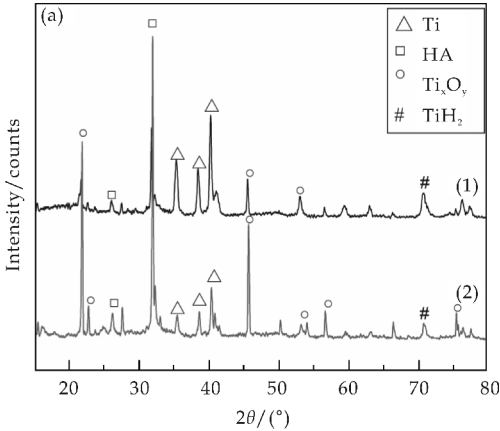
值降低,由于所有的化学反应都是可逆的,若沉积液中 OH<sup>-</sup> 离子过度消耗而得不到补充即有可能促使涂层沉积反应逆向进行<sup>[17]</sup>. 在这种情况下,涂层就可能发生降解. 从图 4 的曲线图中可以看出,沉积 3 d 时 pH 值达到了第一个最小值,3 d 后沉积液的 pH 值开始缓慢升高是因为涂层周围的 OH<sup>-</sup> 离子因离子扩散作用的补充量超过消耗量引起的,因此在沉积过程中可以 2~3 d 之间更换沉积液,使得沉积效果更佳明显。

2.3 模拟体液浸泡实验结果

由前面可知 NaOH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合前处理与 NaOH 溶液前处理的效果相似. 因此将 A3、A4 组的试样经过标准 SBF 溶液 12 d 培养,干燥后对其表面进行 XRD 衍射分析,衍射图谱如图 5(a)所示. 其中,曲线 1 为 A3 组的 XRD 衍射图谱,曲线 2 为 A4 组的 XRD 衍射图谱. 对比羟基磷灰石标准 XRD 衍射 PDF 图片可知,2θ=26°、2θ=32°等均为 HA 的特征. 相比图 2 中,HA 的特征峰很明显,且钛的特征峰部分被覆盖,说明多孔钛表面有羟基磷灰石生成,进而表明几种前处理方式均提高了多孔钛的生物活性. 另外,图 5(a)、图 5(b)中均可以看到钛的氧化物(TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)和氢化物(TiH<sub>2</sub>). 这是因为前期在强碱溶液加热的条件下金属钛电解反应会生成 TiH<sub>2</sub>,碱热处理过程中多孔钛表面会生成金红石型 TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 则能是由钛的高价氧化物与低价氧化物相互作用生成的<sup>[18]</sup>.

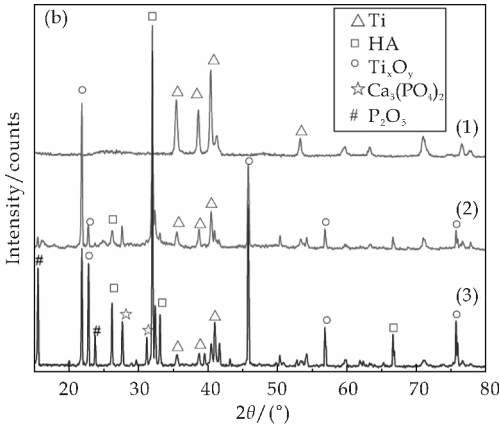
图 5(b)为 A4 组(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 前处理)经标准模拟体液培养前后试样的 XRD 图谱. 其中曲线 1 为沉积液浸泡 5 d 后试样的 XRD 衍射图谱,HA 的特征峰十分微小,曲线 2 是 A4 组试样经过标准 SBF 溶液培养 12 d 后的 XRD 衍射图谱,可以看到在 2θ=26°、2θ=32°明显的 HA 特征峰且有钛的氧化物产生,曲线 3 为沉积液浸泡 5 d 后再经标准 SBF 溶液培养 12 d 后的 XRD 衍射图谱,图中 HA 的特征峰比曲线 2 高,且有磷酸三钙生成,磷酸三钙在人的骨骼中普遍存在,是一种良好的骨修复材料. 比较 3 条曲线可以发现经过沉积浸泡,再用模拟体液培养后的试样表面的 Ti 特征峰基本完全被覆盖,说明该复合涂层材料具有良好的生物活性。

对不同前处理后在标准模拟体液中浸泡 12 d 的试样进行扫描电镜观察,如图 6(a)、图 6(b)、图 6(c)所示. 其中,图 6(a)为 A3 组标准模拟体液浸泡后试样的 SEM 图,表面生成了少量的网状磷灰石结构. 图 6(b)为 A4 组浸泡后的 SEM 图,试样



1:A3 SBF 浸泡 12 d;2:A4 SBF 浸泡 12 d

(a) A3、A4 组 SBF 浸泡 12 d 的 XRD 图谱



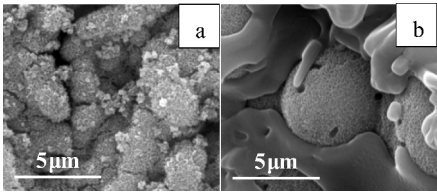
1:A4 沉积液浸泡 5 d; 2:A4 SBF 浸泡 12 d; 3:A4 沉积液浸泡 5 d+SBF 浸泡 12 d

(b) A4 组沉积液、SBF 浸泡的 XRD 图谱

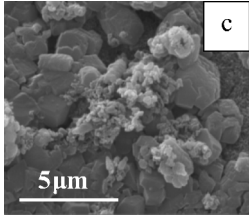
图 5 试样的 XRD 图谱

表面生成了羟基磷灰石聚集体,还有集聚的盐类结构,由 XRD 可知该物质为磷酸三钙。由相关文献可知<sup>[19,20]</sup>,经  $H_2O_2$  处理过的多孔钛表面生成了双相磷酸钙涂层。双相磷酸钙陶瓷是由羟基磷灰石和磷酸三钙两相成分构成的陶瓷。通常其生物活性高于羟基磷灰石陶瓷,其化学组成与骨组织的无机成分相似,且具有良好的生物相容性、生物活性和生物安全性。

图 6(c)为 A5 组标准模拟体液浸泡后试样的 SEM 图,可以看到少量片状的磷灰石结构。多孔钛与羟基磷灰石涂层复合材料在标准 SBF 溶液中浸泡 12d 后,涂层表面被新的 HA 涂层基本完全覆盖。这表明,Ti/HA 钙磷涂层复合材料能够引导磷灰石晶核在其表面形成,而模拟体液为磷灰石的过饱和溶液,磷灰石晶核一旦形成,就可以通过消耗周围溶液中的钙离子和磷离子而自发长大。同时也说明羟基磷灰石与钛的复合材料具有良好的生物活性。



(a) A3 组 SBF 浸泡 12 d (b) A4 组 SBF 浸泡 12 d



(c) A5 组 SBF 浸泡 12 d

图 6 SBF 浸泡 12 d 后复合试样的 SEM 图

图 7 是 A3 组试样在模拟体液中浸泡 12 d 后试样表面涂层的 EDS 能谱,图 7 中可以看到显着的 Ca、P 信号,表明试样表面有磷灰石相形成,计算其 Ca/P 比大约是 1.53,这与羟基磷灰石( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ )的化学计量比十分接近,表明该涂层试样具有良好的生物活性。

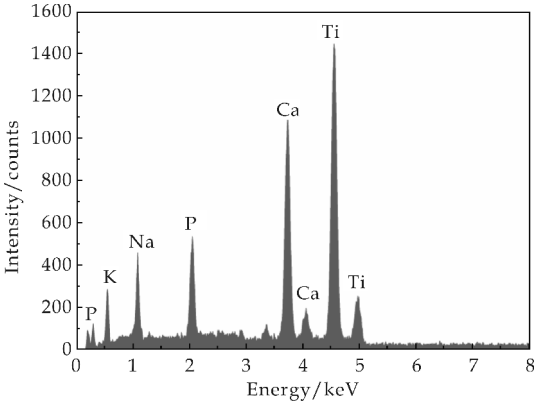


图 7 模拟体液浸泡后表面涂层 EDS 能谱

3 结论

本文通过仿生矿化法在多孔钛表面制备 HA 钙磷涂层,分析不同表面处理对涂层形貌的影响并对涂层的表面形貌、组成和微观结构进行系统分析和表征。再通过模拟体液(SBF)体外浸泡实验对 Ti/HA 复合材料及多孔钛的生物活性进行研究。结果表明,通过初始 pH 为 7.4 的 HA 过饱和溶液 4  $^{\circ}C$  低温浸泡 24 h 和 37  $^{\circ}C$  恒温浸泡 5 d 能在多孔钛板表面制备 HA 钙磷涂层。前处理后的多孔钛在模拟体液中能诱导羟基磷灰石钙磷涂层的生成,表现出良好的生物活性,且经沉积液浸泡后的多孔钛的生物活性更高。

参考文献

[1] 刘 辉, 慈 勇. 医用多孔金属的制备及其生物活化研究进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(5): 40-56.

[2] 杨 坤, 王 建, 杨保军. 生物医用多孔钛的表面仿生处理研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(20): 252-256.

[3] Katti D R, Sharma A, Ambre A H, et al. Molecular interactions in biomineralized hydroxyapatite amino acid modified nanoclay; in silico design of bone biomaterials[J]. Materials Science & Engineering C, 2015, 46: 207-217.

[4] 刘美红. 仿生溶液法制备磷灰石涂层研究新进展[J]. 生物骨科材料与临床研究, 2005, 2(2): 48-51.

[5] 乔荫颇, 刘 晶, 张 攀, 等. 锶含量对钙羟基磷灰石的结构及性能影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(4): 54-59.

[6] 何剑鹏, 赵雪妮, 张 靖, 等. 碳纤维表面电沉积制备钙磷涂层的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(3): 68-72.

[7] 李 莺, 李长义. 钛种植体表面改性策略及对骨整合的影响[J]. 中国组织工程研究, 2013, 17(29): 5 395-5 402.

[8] Oliveira A L, Reis R L, Li P. Strontium-substituted apatite coating grown on  $Ti_6Al_4V$  substrate through biomimetic synthesis[J]. Key Engineering Materials, 2007, 83B(1): 258-265.

[9] 陈良建, 张思慧, 李益民, 等. 改性后不同孔隙度多孔钛对成骨细胞的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 749-755.

[10] 张其翼, 陈继铺, 张兴栋. 多孔钛的制备及磷灰石涂层的仿生沉积[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2003, 40(4): 700-703.

[11] H. K. Varma, Y. Yokogawa, F. F. Espinosa, et al. Porous calcium phosphate coating over phosphorylated chitosan film by a biomimetic method[J]. Biomaterial, 1999(20): 879-884.

[12] 杨 辉, 肖兵娟. 碱处理法制备钛合金表面羟基磷灰石涂层[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(1): 84-89.

[13] Brinkmann J, Hefti T, Schlottig F, et al. Response of osteoclasts to titanium surfaces with increasing surface roughness: An in vitro study [J]. Biointerphases, 2012, 7: 34.

[14] 林岚云, 刘榕芳, 肖秀峰. 羟基磷灰石涂层的生物仿生法研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2005(1): 70-75.

[15] 王兰英, 成 艳, 郑玉峰. 仿生溶液法制备 Ca-P 陶瓷涂层研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(5): 732-736.

[16] 郭智文. 钛合金表面生物活性及仿生长羟基磷灰石研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

[17] 邓春林. Ca-P 生物陶瓷表面类骨磷灰石的形成、机理及其成骨性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.

[18] 张怀法, 赵朝勇, 朱向东, 等. 多孔钛表面改性对其蛋白质吸附行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(8): 1 488-1 491.

[19] Habibovic P, Li J, Cm V D V, et al. Biological performance of uncoated and octacalcium phosphate-coated  $Ti_6Al_4V$  [J]. Biomaterials, 2005, 26(1): 23-36.

[20] 薛双丽, 包崇云. 骨诱导性双相磷酸钙陶瓷的研究与应用[J]. 中国组织工程研究, 2013, 17(47): 8 235-8 241.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 64 页)

[11] Moore J J, Feng H J. Combustion synthesis of advanced materials; Part I. reaction parameters [J]. Progress in Materials Science, 1995, 39(4-5): 243-316.

[12] Moore J J, Feng H J. Combustion synthesis of advanced materials; Part II. classification, application and modeling [J]. Progress in Materials Science, 1995, 39(4-5): 275-316.

[13] G H Liu, K X Chen, H P Zhou, et al. Layered growth of  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3AlC_2$  in combustion synthesis[J]. Materials Letters, 2007, 61(3): 779-784.

[14] B Y Liang, M Z Wang, X P Li, et al. Synthesis of  $Ti_2AlC$  by laser-induced self-propagating high-temperature sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 501(1): L1-L3.

[15] Hashimoto S, Nishina N, Hirao K, et al. Formation mechanism of  $Ti_2AlC$  under the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mode[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(5): 1 164-1 168.

[16] Y Khoptiar, I Gotman.  $Ti_2AlC$  ternary carbide synthesized by thermal explosion[J]. Materials Letters, 2002, 57(1): 72-76.

[17] 何祖明, 冯旺军, 夏咏梅, 等. 自蔓延高温合成  $TiC-Al$  的热力学计算与分析[J]. 甘肃科学学报, 2008, 20(3): 35-38.

[18] 梁宝岩, 张艳丽, 张旺玺, 等.  $Ti/Al/TiN$  体系自蔓延高温合成钛铝氮复合材料[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2016, 21(2): 276-281.

【责任编辑: 蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0077-05

# 碳纤维的表面改性及羟基磷灰石涂层的制备

张 黎, 赵雪妮\*, 王旭东, 王婉英, 张 靖,  
杨建军, 何富珍, 杨 柯, 刘军鹏

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用浓  $\text{HNO}_3$  对碳纤维(CF)进行了表面改性,通过电化学沉积法分别在浓  $\text{HNO}_3$  改性前后的 CF 表面制备了羟基磷灰石(HA)涂层. 分别采用电子扫描显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)对涂层微观组织和物相组成进行了表征. 研究表明:CF 表面的电沉积产物为 HA; 经浓  $\text{HNO}_3$  改性后,CF 表面 HA 涂层的沉积量明显增加,且形貌更加均匀致密;随着沉积电流的增加,涂层的沉积量先增加后减小,当电流为 5 mA 时,沉积量达到最大,约为 2.7 mg,且涂层形貌由针状逐渐变为棒状;随着沉积时间的增加,涂层的沉积量逐渐增加,当沉积时间为 2 h 时,沉积量达到最大值 3.6 mg.

**关键词:**碳纤维; 表面改性; 电化学沉积; 羟基磷灰石涂层

**中图分类号:**TQ174.1      **文献标志码:**A

## Surface modification of carbon fiber and preparation of hydroxyapatite coating

ZHANG Li, ZHAO Xue-ni\*, WANG Xu-dong, WANG Wan-ying, ZHANG Jing,  
YANG Jian-jun, HE Fu-zhen, YANG Ke, LIU Jun-peng

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

**Abstract:**In this study, the carbon fiber (CF) was modified by concentrated  $\text{HNO}_3$ , and the hydroxyapatite (HA) coating with uniform morphology was prepared by electrochemical deposition on the surface of CF before and after  $\text{HNO}_3$  modification. The microstructure and phase composition of the coating were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The results show that the deposition products on CF are HA; After being modified by concentrated  $\text{HNO}_3$ , the deposition mass of HA coating increase obviously, and the morphology is more uniform and dense; With the increase of deposition current, the deposition mass of the coating first increased and then decreased, when the current is 5 mA, the deposition mass reaches the maximum about 2.7 mg, and grain grad-

\* 收稿日期:2017-08-02  
**基金项目:**国家自然科学基金项目(51072107); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM6233); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201208); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-09); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1349); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(025)  
**作者简介:**张 黎(1993—),女,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:生物复合材料  
**通讯作者:**赵雪妮(1974—),女,陕西礼泉人,教授,博士,研究方向:生物复合材料,86720973@qq.com

ually changed from needle to sticks; With the increase of deposition time, the deposition mass of the coating gradually increased, when the deposition time is 2 h, the deposition mass reaches the maximum 3.6 mg.

**Key words:** carbon fiber; surface modification; electrochemical deposition; hydroxyapatite coating

## 0 引言

羟基磷灰石(HA)具有良好的生物相容性和生物活性,植入人体后在短时间内能诱导骨组织在其表面生长,并与骨组织形成良好的化学键合<sup>[1-6]</sup>. 但纯 HA 陶瓷材料强度低、脆性大,使其难以承受负荷或冲击力,极大限制了其作为人体材料种植体的使用<sup>[7-10]</sup>. 因此,相关研究人员通过引入增强材料与 HA 的复合来改善纯 HA 的综合力学性能. 在这些增强材料中,碳纤维(CF)是一种具有良好生物相容性且力学性能优异的无机非金属材料,在基体中能够有效控制裂纹的产生和扩展,有望在保持其生物相容性的同时,较大幅度地提高、改善复合材料的综合力学性能<sup>[11-13]</sup>. 因此制备 CF/HA 复合材料是目前生物医用材料领域研究的重点.

由于 CF 与 HA 之间的热膨胀系数相差近 12 倍(CF:  $1.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ ; HA:  $11.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ ), 导致 CF/HA 复合材料在制备过程中, CF 与 HA 基体不能紧密结合,这极大地降低了 CF 对基体的增强增韧效果. 因此,在 CF 表面制备有效的过渡层是改善 CF 与 HA 界面相容性的重要途径之一. 王新广等<sup>[14]</sup>对 CF 表面进行了硝酸氧化改性,以氧化改性后的短切 CF 作为增强相制备 CF/HA 生物复合材料,提高了 CF 与 HA 基体之间的结合性能; Ślósarczyk 等<sup>[15]</sup>采用溶胶-凝胶法在 CF 表面涂覆了一层 HA 涂层,结果表明当 CF 表面包覆上钙磷酸盐层时,能够获得更好的力学性能;何剑鹏等<sup>[16]</sup>通过电化学沉积法,在未改性 CF 表面制备了钙磷涂层,研究了沉积电流和沉积电压对涂层形貌的影响;Wang X 等<sup>[17]</sup>同样采用电化学沉积法在混合酸改性后的 CF 表面制备了形貌均匀的 HA 涂层,研究了混合酸改性和沉积时间对涂层形貌的影响.

因此,为了缓解 CF 与 HA 热膨胀系数不匹配,改善 CF 与 HA 界面相容性,提高 CF 增强增韧效果,本研究采用浓  $\text{HNO}_3$  对 CF 进行了表面改性,并通过电化学沉积法在 CF 表面制备了 HA 涂层;在恒电流模式下,研究了沉积电流和沉积时间对涂层沉积量和形貌的影响,采用 SEM、XRD 等相关测试技术对涂层的微观组织和物相组成进行

了分析表征.

## 1 实验部分

### 1.1 CF 的表面改性

本实验采用质量分数为 68% 的浓  $\text{HNO}_3$  对 CF 进行表面改性. 首先,称取一定量的 CF 在 KQ-100DE 型超声清洗仪中采用去离子水、无水乙醇、去离子水依次清洗,每次清洗 10 min; 然后,将清洗干净的 CF 完全浸泡于浓  $\text{HNO}_3$  溶液中并于 80 °C 恒温处理 2 h, CF 与浓  $\text{HNO}_3$  质量比为 1 : 50; 最后,将浓  $\text{HNO}_3$  改性后的 CF 用去离子水洗净,在 60 °C 下真空干燥 12 h. 实验所用原料: TENAX-J HTA40 PAN 基碳纤维,浓  $\text{HNO}_3$  为 AR 级.

### 1.2 HA 涂层的制备

本实验采用电化学沉积法在 CF 表面制备 HA 涂层. 电解液按 Ca/P 摩尔比为 1.67 配制: 分别称取一定量的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaNO}_3$  药品溶于去离子水中,配制成浓度分别为  $3.80 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $6.35 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $0.10 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaNO}_3$  溶液,以体积比为 1 : 1 : 1 的比例制备 300 mL 电解液,并在磁力搅拌状态下,采用  $\text{HNO}_3$  溶液调节电解液 pH 至  $6.00 \pm 0.02$ ; 在电沉积过程中,保持水浴温度为  $100 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , 将配制好的电解液放入水浴箱中保温 15 min, 接下来以石墨片作为阳极, CF 作为阴极,通过 CS150 电化学工作站,采用恒电流模式,在 CF 表面沉积涂层; 沉积结束后将带涂层的 CF 取出洗净,并于 60 °C 真空干燥 2 h 得到带涂层 CF. 以上药品均为 AR 级.

### 1.3 测试表征

采用 JSM-6390A 型电子扫描显微镜(SEM)、对改性前后的 CF 表面涂层微观结构进行了测试分析; 采用 D/max-2200X 型 X 射线衍射仪(XRD) ( $\text{Cu}$  靶,  $\text{K}\alpha$  射线, 工作电压为 40 kV, 管电流为 50 mA, 扫描速率  $4^\circ/\text{min}$ ), 对涂层物相组成进行了测试; 分别采用沉积质量-电流强度曲线、沉积质量-时间曲线、沉积电压-时间曲线对涂层沉积量和电沉积过程进行了分析说明.

2 结果与讨论

2.1 硝酸处理对 CF 及涂层的影响

本课题组在之前的研究中<sup>[17]</sup>已经证明了 CF 在经混合酸改性后表面能够产生大量的一OH、—COOH等含氧官能团吸引电解质中的Ca<sup>2+</sup>形成特殊化学键,从而诱导HA晶体的形核生长.图1是浓HNO<sub>3</sub>改性前后CF的SEM图.从图1可以看出,改性后的CF表面出现了细微的凹槽,但凹槽较小,这与本实验处理温度较低且时间较短有关;同时,这也进一步表明了本实验所采用的改性方法对CF没有明显的破坏性损伤现象,有利于CF后期的使用.

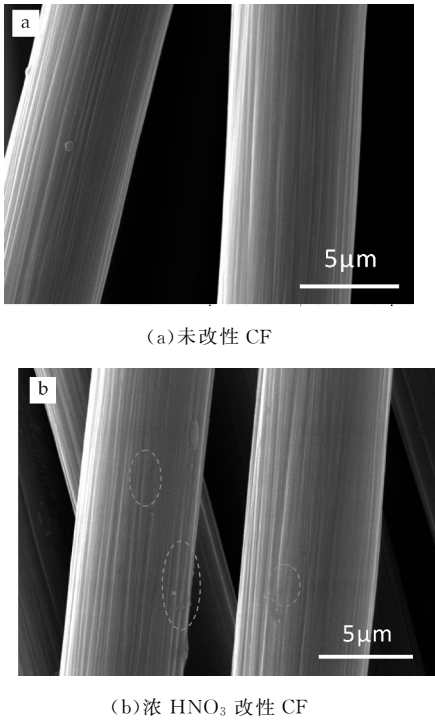


图 1 CF 改性前后 SEM 图

图 2 是恒电流模式下,浓HNO<sub>3</sub>改性前后CF表面涂层的SEM图.实验选择电流强度为5mA,沉积时间为1h.从图2可以看出,未改性CF表面涂层较为松散、稀薄,晶体生长呈现无序状态;而经浓HNO<sub>3</sub>改性后CF表面涂层更加致密,分布均匀且晶体主要沿CF表面垂直生长.这是因为未改性CF表面不含或含有少量的形核点且形核点排布无序,这使得CF表面晶体生长速度差异较大,形核点部位生长速度明显大于其他部位,因此涂层松散、致密性差且易于脱落;而浓HNO<sub>3</sub>改性后的CF由于表面出现细小凹槽,使CF比表面积增加,从而增加了涂层沉积面积;同时,改性后CF表面状态趋于一致,形核点分布均匀,这些有利因素的

存在将极大的促进电解液中Ca<sup>2+</sup>与CF表面形核点结合,诱导涂层生长.

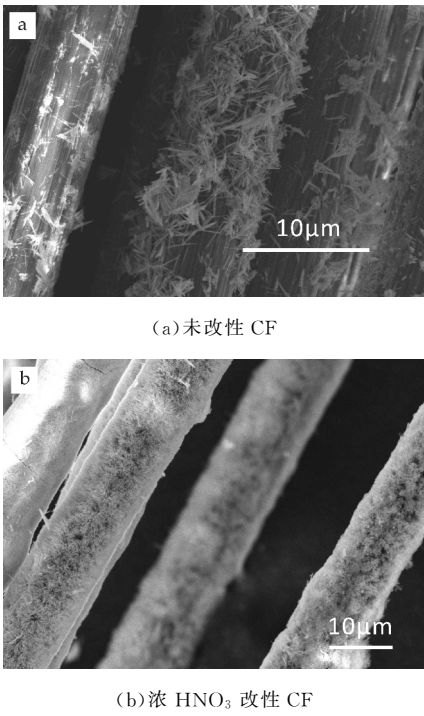


图 2 CF 表面涂层 SEM 图

图 3 是浓HNO<sub>3</sub>改性CF表面涂层的XRD图谱.从图3可以看出,XRD衍射峰中主要有来自基体的C峰和涂层的HA峰.具体在2θ为31.7°、32.9°、34.0°、39.8°、46.7°、49.5°和53.2°时出现了HA的特征衍射峰,对应晶面分别为(211)、(300)、(202)、(130)、(222)、(213)和(004);由于在其他条件不变的情况下,峰的强度与涂层沉积量成正比<sup>[18]</sup>,因此图中HA的特征峰强度不明显,但杂峰相对较少,说明涂层成分主要为HA.

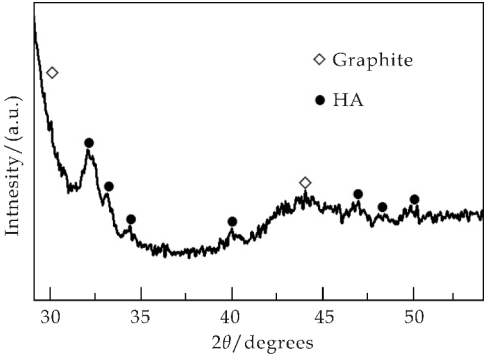


图 3 CF 表面涂层 XRD 图谱

2.2 沉积电流对 HA 涂层的影响

图 4 是不同电流强度下,CF表面涂层沉积质量图.由图4可以看出,随着电流强度的增加,HA涂层的沉积量先增加后减少.当电流强度从2mA增加至5mA时,涂层沉积量由1.4mg增加至



2.7 mg,这是因为电流强度适当的增加会使电解液中离子扩散速度增加,从而促进了涂层的沉积;当电流强度增加至 8 mA,沉积时间为 0.5 h 时涂层沉积量为 1.6 mg,但当沉积时间为 1 h 时涂层沉积量为 2.2 mg;这是由于沉积速率的异常提高可能导致部分已沉积的涂层出现剥落现象,不利于涂层的沉积,从而致使沉积量相对于 5 mA 有所减少.

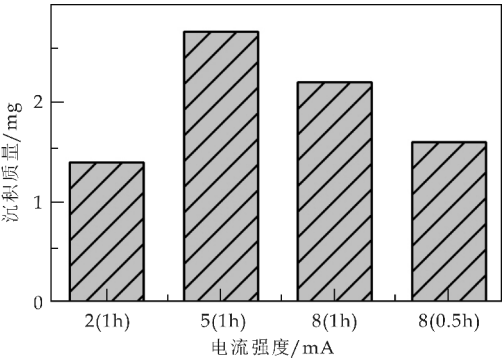


图 4 不同电流强度下涂层质量变化

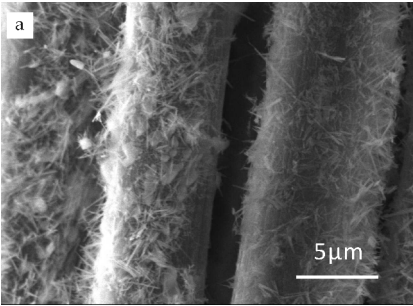
图 5 为不同电流强度下,浓  $\text{HNO}_3$  改性后 CF 表面 HA 涂层 SEM 图.由图 5 可以看出,随电流强度的增加,涂层由针状晶粒逐渐变为棒状晶粒.具体地,当电流强度为 2 mA 时,HA 涂层主要由针状晶粒构成,涂层的致密度较差,在 CF 表面无序堆积且较为松散;当电流强度为 5 mA 时,涂层逐渐变厚,由针状晶粒变为棒状晶粒,且致密度增加,均匀性也明显提高,表现出一定的垂直于基体生长的特征;但当电流强度增加至 8 mA 时,涂层致密度下降,出现了严重的剥落现象.

电流强度的增加使 CF 表面单位面积带电量增加,从而使 CF 表面反应活性点增加,这有利于 HA 涂层在 CF 表面更好的沉积;另外,电流强度的增加也会使电解液中的  $\text{H}_2\text{O}$  快速电离产生  $\text{OH}^-$ , $\text{OH}^-$  与  $\text{HPO}_4^{2-}$  不断反应生成  $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{OH}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  在 CF 表面形核点周围聚集,增加了其局部过饱和度,进一步促进了 HA 在其表面的形成和长大,导致涂层致密度增加.

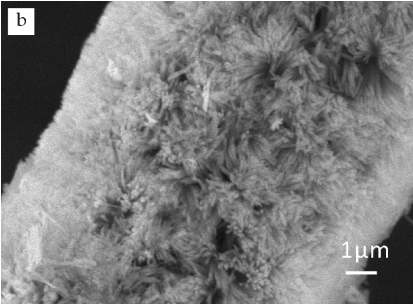
2.3 沉积时间对 HA 涂层的影响

图 6 是 5 mA、2 h 参数下电沉积过程的沉积电压-时间曲线.由图 6 可以看出,沉积初始电压分别为 1.43 V 和 1.90 V.根据法拉第定律,沉积量应该与通过电极的电量成正比.在电沉积过程中,HA 涂层的沉积量随着沉积时间的增加而增加;但由于 HA 导电性能极差,随沉积时间的增加电极的导电性会降低,通过电极的电量减少,致使沉积

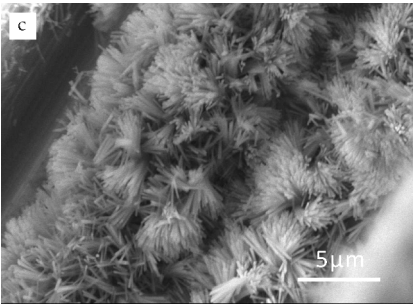
速率降低;同时,电解液浓度的减小也会使沉积速率降低.这与本实验沉积曲线趋势吻合.



(a) 2 mA



(b) 5 mA



(c) 8 mA

图 5 不同电流强度下 CF 表面 HA 涂层 SEM 图

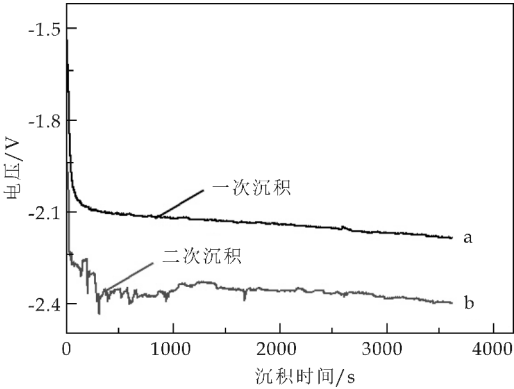
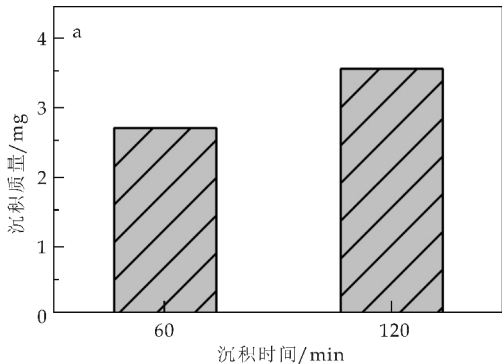


图 6 沉积电压-时间曲线

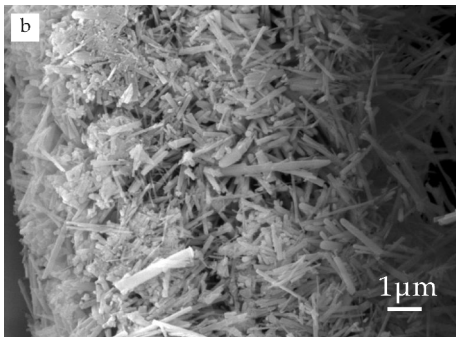
图 7(a)是 CF 表面涂层质量变化图.从图 7(a)可以看出,HA 涂层沉积量随沉积时间的增加也相应增加.当沉积时间由 1 h 增加至 2 h 时,沉积量由 2.7 mg 增加至 3.6 mg;图 7(b)是 CF 表面



涂层 SEM 图。从图 7(b)可以看出,随着沉积时间的增加涂层逐渐变厚且堆积致密。涂层主要还是由棒状晶粒组成,但表面出现了部分杂乱分布的针状晶粒。这是因为到达一定时间时,CF 表面涂层致密度极大且沉积趋于饱和状态,因此,HA 出现了沿已沉积涂层的 CF 表面杂乱分布的现象。



(a) 沉积时间-质量图



(b) 2 h 涂层 SEM

图 7 不同沉积时间下涂层质量变化图及 SEM

3 结论

(1)浓 HNO<sub>3</sub> 改性后 CF 表面出现了细微的凹槽,比表面积相对增加,但 CF 表面没有明显的破坏性损伤现象;改性后 CF 表面沉积产物为 HA,与未处理 CF 相比,涂层沉积量、致密性明显增加且涂层形貌更均匀。

(2)随着电流强度的增加,HA 涂层质量先增加后减少。在电流强度 5 mA 时,沉积量达到最大值 2.7 mg;当电流强度为 2 mA、5 mA、8 mA 时,HA 由针状晶粒逐渐变为棒状晶粒且致密度和均匀性明显增加;同时,HA 涂层质量随沉积时间的增加也相应增加。

参考文献

[1] Li H,Zhao X,Cao S,et al. Na-doped hydroxyapatite coating on carbon/carbon composites: Preparation, in vitro bioactivity and biocompatibility[J]. Applied Surface Sci-

ence,2012,263(24):163-173.  
[2] Sandeman S R,Jeffery H,Howell C A,et al. The in vitro corneal biocompatibility of hydroxyapatite[J]. Biomaterials,2009,30(18):3 143-3 149.  
[3] 于方丽,周永强,张卫珂,等. 羟基磷灰石生物材料的研究现状、制备及发展前景[J]. 陶瓷,2006(2):7-12.  
[4] 赵雪妮,王婉英,王旭东,等. 镁掺杂羟基磷灰石的制备及其生物活性的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2017,35(2):61-65.  
[5] Fenglan Xu,Yubao Li,Yingpin Deng,et al. Porous nano-hydroxyapatite/poly(vinyl alcohol) composite hydrogel as artificial cornea fringe: Characterization and evaluation in vitro[J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 2008,19(4):431-439.  
[6] Wang X G. Mechanical properties and microstructure of short carbon fiber reinforced hydroxyapatite bio-composite[J]. Materials Science Forum,2011,685:357-361.  
[7] Yoshikawa H,Myoui A. Bone tissue engineering with porous hydroxyapatite ceramics[J]. Journal of Artificial Organs,2005,8(3):131-136.  
[8] Tampieri A,Celotti G,Sprio S,et al. Porosity-graded hydroxyapatite ceramics to replace natural bone[J]. Biomaterials,2001,22(11):1 365-1 370.  
[9] Bagambisa F B,Joos U,Schilli W. Mechanisms and structure of the bond between bone and hydroxyapatite ceramics[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 1993,27(8):1 047-1 055.  
[10] Yoshikawa H,Myoui A. Bone tissue engineering with porous hydroxyapatite ceramics[J]. Journal of Artificial Organs,2005,8(3):131-136.  
[11] Rajzer I,Menaszek E,Bacakova L,et al. In vitro and in vivo studies on biocompatibility of carbon fibres[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2010,21(9):2 611-2 622.  
[12] Kumar S,Doshi H,Srinivasarao M,et al. Fibers from polypropylene/nano carbon fiber composites[J]. Polymer,2002,43(5):1 701-1 703.  
[13] Paiva M C,Bernardo C A,Nardin M. Mechanical, surface and interfacial characterisation of pitch and PAN-based carbon fibres[J]. Carbon,2000,38(9):1 323-1 337.  
[14] 王新广,牛宗伟,谷万里. 短切碳纤维/羟基磷灰石生物复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报,2011,28(2): 105-110.  
[15] Ślósarczyk A,Klisch M,Biażewicz M,et al. Hot pressed hydroxyapatite-carbon fibre composites[J]. Journal of the European Ceramic Society,2000,20:1 397-1 402.  
[16] 何剑鹏,赵雪妮,张 靖,等. 碳纤维表面电沉积制备钙磷涂层的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2015, 33(3):68-72.  
[17] Wang X,Zhao X,Wang W,et al. Controllable preparation of a nano-hydroxyapatite coating on carbon fibers by electrochemical deposition and chemical treatment[J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications,2016,63:96-105.  
[18] Ren H,Lin C,Shi H,et al. Electrochemical deposition mechanism of calcium phosphate coating in dilute Ca-P electrolyte system[J]. Materials Chemistry & Physics, 2009,115(2-3):718-723.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0082-04

# 玄武岩纤维长度对麦秸秆/PBS 发泡 复合材料力学性能的影响

于 旻, 党 哲, 葛正浩\*, 孙立新, 田普建, 孙 凯, 郑寒一

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以麦秸秆/PBS 发泡复合材料为基础,玄武岩纤维(BF)为增强纤维,制备了 BF/WS/PBS 发泡复合材料.研究了 BF 纤维长度对 WS/PBS 发泡复合材料力学性能的影响.结果表明,BF 纤维的添加使复合材料的力学性能显著提高,随着 BF 纤维长度的增加,复合材料的弯曲强度和弯曲模量先增大后减小,拉伸强度和冲击强度随纤维长度的增加而下降.当 BF-WS 总量为 10%时,3 mm BF 纤维增强复合材料拉伸强度比未添加 BF 纤维的提高了 14.6%,6 mm BF 纤维增强复合材料的弯曲强度达到最大值 29.64 MPa,击强度分别比未添加 BF 纤维的提高了 47.6%.当 BF-WS 总量增加至 20%时,3 mm BF 纤维的承载效果更加明显,其拉伸强度比未添加 BF 纤维的复合材料提高了 27.5%.

**关键词:**玄武岩纤维; PBS; 麦秸秆; 发泡复合材料; 力学性能

**中图分类号:**TB332      **文献标志码:**A

## Effect of basalt fiber length on mechanical properties of wheat straw/PBS foam composites

YU Min, DANG Zhe, GE Zheng-hao\*, SUN Li-xin,  
TIAN Pu-jian, SUN Kai, ZHENG Han-yi

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

**Abstract:**Based on wheat straw/PBS foam composites,basalt fiber (BF) was used as reinforcing fiber,and BF/WS/PBS foam composites were prepared. The effect of BF fiber length on the mechanical properties of WS/PBS foam composites was studied. The results show that the mechanical properties of the composites increase significantly with the addition of BF fibers. With the increase of the length of BF fiber,the flexural strength and flexural modulus of the composites increased and then decreased. When the total amount of BF-WS is 10%,the tensile strength of 3 mm BF fiber reinforced composites is 14.6% higher than that of non-added BF fibers,and the bending strength of 6 mm BF fiber reinforced composites reaches

\* 收稿日期:2017-08-11  
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0092);咸阳市科技计划项目(2010K05-11);国家级大学生创新创业训练计划项目(201610708039);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-01)  
作者简介:于 旻(1986—),女,宁夏银川人,讲师,博士,研究方向:复合材料成型及控制  
通讯作者:葛正浩(1964—),男,上海人,教授,博士,研究方向:材料成型加工、机构学,gezha@sust.edu.cn

the maximum value of 29.64 MPa, compared with the addition of BF fiber increased by 47.6%. When the total amount of BF-WS is increased to 20%, the bearing effect of 3 mm BF fiber is more obvious, and its tensile strength is 27.5% higher than that of the composite without BF.

**Key words:** basalt fiber; PBS; wheat straw; foam composites; mechanical properties

## 0 引言

木塑复合材料(WPCs)是以热塑性塑料为基体,天然纤维(如木竹纤维、农作物秸秆等)增强的环境友好型生物质复合材料,是高效利用农林剩余物资源的一种重要途径<sup>[1]</sup>.近十多年来,WPCs在建筑、装饰和家装等领域已发展为一种新型的功能性材料,如何有效提高WPCs的力学性能一直是研究的热点<sup>[2,3]</sup>.目前,传统改善WPCs力学性能的方法(如木粉和塑料改性或添加偶联剂等)已不能满足WPCs作为结构用材的需求<sup>[4-6]</sup>,借鉴增强纤维在树脂材料中的应用,通过在WPCs中添加增强纤维的方法来提高其力学性能是简单有效的途径之一<sup>[7-9]</sup>.

玄武岩纤维(Basalt Fiber, BF)是一种性能优异的新型复合材料增强体,具有导热系数低、使用温度范围广、吸湿能力低、抗震性好等优点,此外玄武岩纤维制造过程危害低且能自然降解为土壤的母质,且对人类健康无危害,被称为“绿色环保型纤维”<sup>[10-12]</sup>.增强纤维在树脂基体中起着传力应力的作用,为了更好地发挥纤维的增强作用,增强纤维的长度必须达到临界长度( $l_c$ )以上才能起到增强作用,即纤维与基体的粘结强度大于等于纤维本身的抗拉强度时,增强效果最佳<sup>[13-15]</sup>.然而,纤维过长时,其增强效果不但不明显,反而会增加纤维在基体中的分散难度,造成缺陷<sup>[16]</sup>.Greco A等<sup>[17]</sup>研究发现BF纤维的长度对其在聚丙烯基体的拉伸强度有显著影响.Wang Y等<sup>[18]</sup>发现,大于临界长度且均匀分布的BF纤维比短切BF纤维能够显著改善聚甲醛基复合材料的机械强度和冲击韧性.因此研究纤维长度对复合材料性能的影响有重要的实际应用价值.

目前关于玄武岩纤维长度与木塑复合材料性能的影响研究还较少.本文以麦秸秆(WS)/聚丁二酸丁二醇酯(PBS)发泡复合材料为基础,通过添加BF纤维制备BF/WS/PBS发泡复合材料,研究了BF纤维长度与WS/PBS发泡复合材料力学性能的关系,为WPCs性能改性提供理论基础.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与设备

(1)主要材料:PBS,3001,日本昭和株式会社;

麦秸秆粉(WS),120目,正阳县一帆秸秆综合利用专业合作社;玄武岩纤维(BF),长度3 mm、6 mm、9 mm,海宁安捷复合材料有限责任公司;发泡剂偶氮二甲酰胺(AC),桂林广和新材料科技有限公司.

(2)主要设备:温控高速混料机,SHR-5c型,张家塔市生光降解塑料机械厂;塑料注射成型机,TT1-130F2V,东华机械公司;烘箱,101A-1B型,上海市实验仪器厂;体视显微镜,XYH-Z型,上海光学仪器一厂;电子万能试验机,CMT5504型,深圳新三思材料检测有限公司;冲击试验机,XJUD-5.5型,承德市金建检测仪器有限公司.

### 1.2 材料制备及性能测试

(1)材料制备:将WS、BF、PBS原料置于烘箱中80℃下干燥12 h;保持BF纤维和WS质量比1:1不变,BF-WS总量分别为BF/WS/PBS发泡复合材料的10 wt%和20 wt%,BF纤维长度分别为3 mm、6 mm、9 mm,AC发泡剂含量为4 wt%;将称量好的BF纤维、WS、PBS和AC发泡剂放入温控高速混合机内搅拌15 min充分混合均匀;最后以注射机注射成标准哑铃型试样.另外,采用不添加BF纤维、WS含量分别为10 wt%和20 wt%的WS/PBS发泡复合材料和工艺条件制备标准哑铃型试样,与BF纤维增强试样进行对比.

(2)性能测试:拉伸性能按GB/T1040.1-2006进行测试,弯曲性能按GB/T9341-2008进行测试;悬臂梁冲击性能按GB/T1043.1-2008进行测试;采用体视显微镜观察复合材料断面形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 BF/WS/PBS复合材料断面形貌

由图1(a)、(b)可以看出,3 mm和6 mm BF纤维均能在复合材料中分布均匀,复合材料能够较好的发泡,泡孔尺寸小且分布较均匀.随着纤维长度的增加,9 mm的BF纤维有局部搭桥的现象,且泡孔分布不均,部分相邻泡孔合并连通,导致泡孔形状不一,孔径增大,对复合材料的力学性能产生消极影响,如图1(c)所示.

当BF-WS的含量为10%时,BF纤维和WS纤维混合均匀且分布较均匀,随着纤维总体含量提高至20%,可见BF纤维、WS纤维分别成簇并发生明显团聚(图1(d)),这会导致应力集中,且严重



影响发泡,造成相邻泡孔连通从而形成较大的孔洞,大大降低了复合材料抵抗应力破坏的能力,在一定程度上抵消了 BF 纤维对复合材料强度的改善.

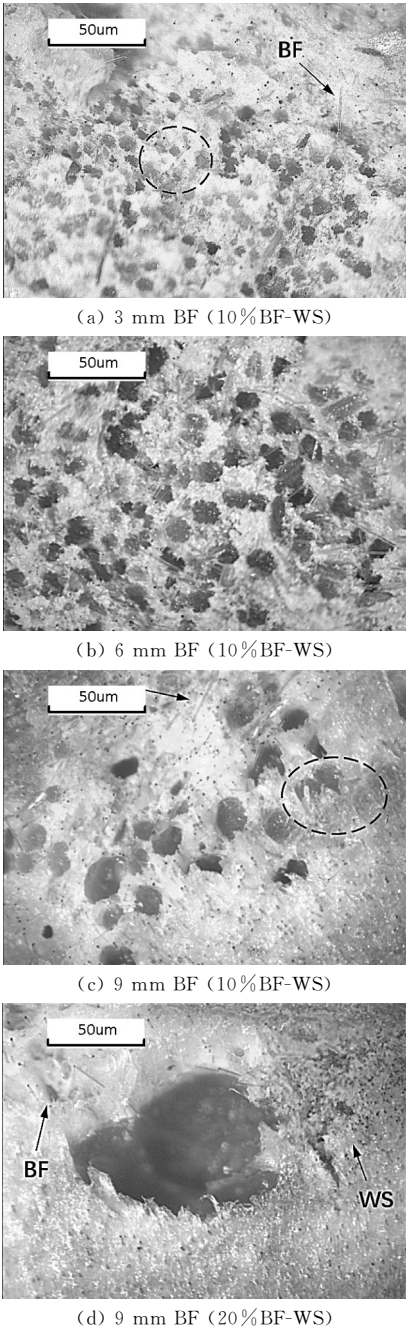


图 1 BF/WS/PBS 复合材料断面形貌图

通过对断面纤维破坏形态的观察,可以发现断面上存在较多 BF 突出的端头,部分 BF 纤维被完全拔出(如图 1(a)、(b)、(c)所示),说明纤维破坏的主要形式是拔出.从侧面反映出,以后的研究还需对 BF 纤维进行适当的表面处理,从而提高界面粘接性.

2.2 BF 纤维长度对复合材料弯曲性能的影响

图 2 为不同长度 BF 纤维的 WS/PBS 发泡复合材料的弯曲性能,BF 纤维的加入使复合材料的

弯曲强度和弯曲模量相比未添加 BF 纤维的复合材料都有不同程度的提高,这是因为 BF 纤维具有优异的力学性能,在基体中能够较好的传递载荷,改善了单纯由 WS 纤维承受外力的状况.

由图 2(a)可知,BF-WS 总量为 10%时,随着 BF 纤维长度的增加复合材料的弯曲强度先增大后减小,当 BF 纤维为 6 mm 时,复合材料的弯曲强度达到最大值 29.64 MPa,说明当 BF-WS 总量较少时,BF 纤维表面亲油特性使其能够较好的分散在 WS/PBS 复合材料中,纤维与基体间的界面性能较好(如图 1(b)所示),当复合材料受力时,6 mm BF 纤维相比 3 mm BF 纤维能够更好的起到承载作用,使材料应力得以更好的分散,进而提高了复合材料的弯曲强度.而当 BF 纤维增加至 9 mm 时,长纤维之间容易搭桥,纤维之间以及纤维与 PBS 基体之间易产生孔隙,降低结合作用,并容易受力时产生应力集中现象,导致弯曲强度下降.当 BF-WS 总量为 20%时,复合材料的弯曲强度随着 BF 纤维长度的增加逐渐下降,这主要是由于 BF-WS 总量增加,使 PBS 基体不足以完全包裹 BF 纤维和 WS 纤维,易出现结合不均匀现象,导致缺陷的出现,当材料受力时,降低了应力传递效率.

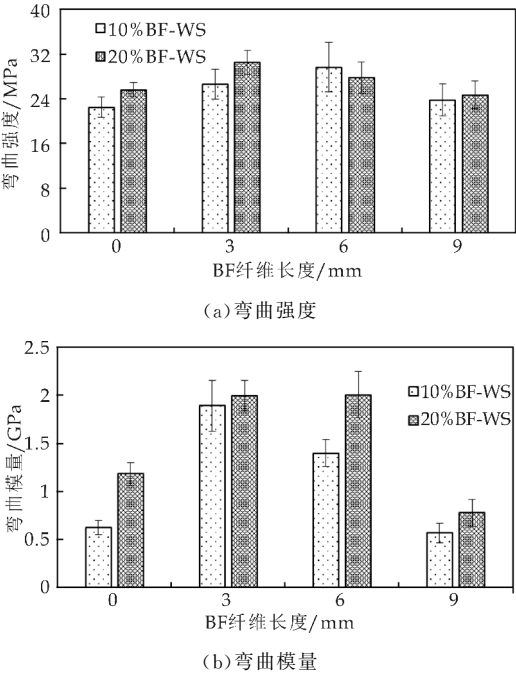


图 2 不同 BF 纤维长度下复合材料的弯曲性能

图 2(b)为 BF 纤维长度对复合材料的弯曲模量的影响.由图 2(b)可知,复合材料的弯曲模量随着 BF 纤维长度增加而下降,当 BF 纤维为 9 mm 时,10%和 20%BF-WS 总量的复合材料弯曲模量迅速下降至 0.57 Gpa 和 0.78 Gpa,这是因为较长的 BF 纤维在 WS/PBS 复合材料中分散性较差,易

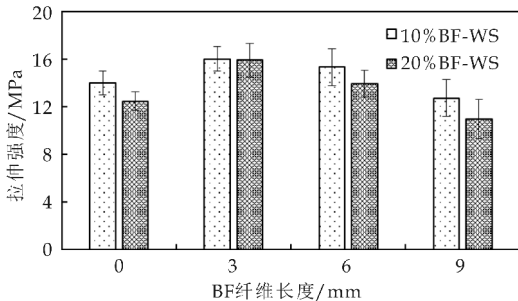


发生团聚,并且长纤维在发泡过程中无法提供更多的成核点位置,从而使复合材料泡孔尺寸较大且分布不均(如图 1(d)所示),导致复合材料的弯曲模量在 BF 纤维为 9 mm 时显著下降.

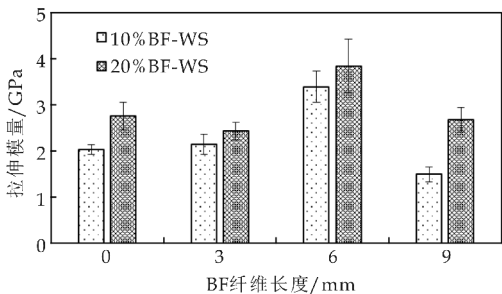
2.3 BF 纤维长度对复合材料拉伸性能的影响

图 3 为 WS/PBS 发泡复合材料拉伸性能与 BF 纤维长度的关系.由图 3(a)可知,复合材料的拉伸强度随着 BF 纤维长度的增加先增大后减小.当 BF-WS 总量为 10%时,BF 纤维为 3 mm 的复合材料拉伸强度比未添加 BF 纤维的提高了 14.6%,说明短切 BF 纤维起到了良好的承载作用,随着 BF-WS 总量增加至 20%时,承载效果更加明显,复合材料的拉伸强度比未添加 BF 纤维的提高了 27.5%.

由图 1(a)、(b)断面可见许多纤维外伸或拔出的小孔,说明在破坏过程中,存在纤维拔出的过程,BF 纤维起到了增强的作用.当 BF 纤维长度继续增加,BF 纤维为 9 mm 时,复合材料的拉伸强度比未添加 BF 纤维的复合材料分别下降了 9%和 12%,这是由于 BF 纤维长度过大,易发生团聚,造成应力集中,且过长的 BF 纤维不利于发泡,使泡孔孔径不均,也是造成拉伸强度显著下降的原因.



(a)拉伸强度



(b)拉伸模量

图 3 BF 纤维长度对拉伸性能的影响

图 3(b)是复合材料拉伸模量与 BF 纤维长度的关系,由图 3(b)可知,刚性 BF 纤维的加入能够提高复合材料的拉伸模量,BF 纤维为 6 mm 时的效果最好,拉伸强度为 3.39 Gpa.但随着 BF 纤维长度的增加,BF-WS 含量为 10%,9 mm BF-WS/PBS 复合材料拉伸模量比 6 mm BF-WS/PBS 复

合材料拉伸模量下降了 61.1%,说明适当增加 BF 纤维长度能够使 BF 纤维较好的起到增强的作用,而当纤维过长时,无法在基体中均匀分散,并对 PBS 基体发泡产生消极影响,降低了复合材料的拉伸性能.

2.4 BF 纤维长度对复合材料冲击性能的影响

由图 4 可知,BF 纤维的加入能够提高复合材料的冲击强度,随着 BF 纤维长度的增加,复合材料的冲击强度逐渐下降,用 3 mm BF 纤维增强的复合材料,当 BF-WS 总量为 10%和 20%时,冲击强度分别比未添加的复合材料提高了 47.6%和 80.2%.这是由于 3 mm BF 纤维在 WS/PBS 复合材料中分散性好,较短的 BF 纤维能够成为发泡过程中的成核点,使泡孔均匀(如图 1(a)所示),能够更有效的承载并分散冲击能量,因此提高了复合材料的冲击强度.继续增加 BF 纤维长度,复合材料的冲击强度下降,这是由于长纤维填料易发生团聚,并影响发泡过程导致泡孔不均,从而产生较大的空隙造成应力集中的缺陷.

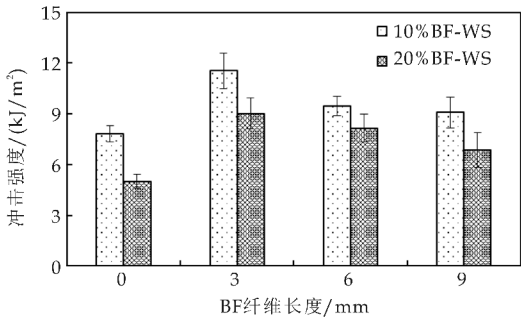


图 4 纤维长度对冲击性能的影响

3 结论

(1)BF 纤维的添加使复合材料的力学性能显著提高,随着 BF 纤维长度的增加,复合材料的弯曲强度和弯曲模量先增大后减小,拉伸强度和冲击强度逐渐下降,当 BF-WS 总量为 10%时,3 mm BF 纤维增强复合材料拉伸强度比未添加 BF 纤维的提高了 14.6%,6 mm BF 纤维增强复合材料的弯曲强度达到最大值 29.64 MPa,冲击强度分别比未添加 BF 纤维的提高了 47.6%.当 BF-WS 总量增加至 20%时,3 mm BF 纤维的承载效果更加明显,其拉伸强度比未添加 BF 纤维的复合材料提高了 27.5%.

(2) 3 mm BF 纤维在 WS/PBS 复合材料中分散性好,较短的 BF 纤维能够成为发泡过程中的成核点,使泡孔均匀,综合力学性能较好.适当增加 BF 纤维长度能够起到较好的增强作用,而当纤维过长时,无法在基体中均匀分散,并对 PBS 基体发

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0086-06

# 包覆型滑爽硅微粉的制备与表征

安秋凤, 郭晓晓, 李晓璐, 王婉辉

(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:**在水性体系中,以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为原料、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为催化剂进行水解、缩合反应,通过改变表面活性剂的用量,制得粒径均一的硅微粉(PMQS),并用聚醚硅烷(TMS)及石油醚对其进行表面修饰,制得包覆型滑爽硅微粉(HPMQS).先用激光粒径仪对 PMQS 的粒径分布进行表征;再分别用傅里叶红外(FTIR)和扫描电镜(SEM)对 PMQS/HPMQS 结构和形貌进行表征.主要讨论合成工艺条件对 PMQS 粒径分布的影响及不同包覆工艺对 HPMQS 滑爽度的影响,从而探索出最佳的合成条件和包覆工艺.结果表明,当  $m(\text{MTES}):m(\text{H}_2\text{O})=1:5$ ,表面活性剂用量为 5% 时,制得的 PMQS 蓬松且粒径均一;当  $m(\text{PMQS}):m(\text{TMS}):m(\text{PHMS}-1):m(\text{石油醚})=1:2:3:4$  时,得包覆型滑爽硅微粉(HPMQS).

**关键词:**硅微粉;表面修饰;包覆型;滑爽性  
**中图分类号:**TS195.2;TQ324.21      **文献标志码:**A

## Preparation and characterization of smooth coated silicon powder preparation

AN Qiu-feng, GUO Xiao-xiao, LI Xiao-lu, WANG Wan-hui

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

**Abstract:** With methyltriethoxysilane (MTES) as raw materials,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as the catalyst for hydrolysis-condensation reaction in the aqueous system, by changing the amount of surfactant, prepared silicon powder with uniform particle size (PMQS), and using polyether silane (TMS) and petroleum ether were surface modified, prepared smooth coated silica powder (HPMQS). The particle size distribution of PMQS was characterized by laser particle size analyzer; The structure and morphology of PMQS/HPMQS were characterized by fourier transform infrared (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Mainly discusses the influence effect of synthesis conditions on PMQS particle distribution and different coating process of HPMQS smooth degree, so as to explore the best synthesis conditions and coating technology. The results show that when  $m(\text{MTES}):m(\text{H}_2\text{O})=1:5$ , the surfactant dosage is 5%, the PMQS is fluffy and the particle size is uniform; when  $m(\text{PMQS}):m(\text{TMS}):m(\text{PHMS}-1):m(\text{石油醚})=1:2:3:4$ , have smooth coated silica fume (HPMQS).

**Key words:** microsilica; surface finish; coated type; smoothness

\* 收稿日期:2017-08-26  
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2015KTCL01-14)  
作者简介:安秋凤(1965—),女,陕西临潼人,教授,博士,研究方向:功能性聚硅氧烷的制备、应用及其基础理论

## 0 引言

聚倍半硅氧烷是聚硅氧烷中较为特殊的一类,其分子通式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ,可呈梯形、树枝型或笼型等结构.聚甲基倍半硅氧烷微粉简称硅微粉(PMQS)是 R 基被 $-\text{CH}_3$ 取代时水解缩聚的产物<sup>[1]</sup>.硅微粉(PMSQ)也叫作甲基硅树脂微粉,是一种微米级的固体粉末,其化学结构为以 T 链节为主体的高度交联的空间网状结构,不溶于有机溶剂.硅微粉(PMSQ)具有密度小、憎水性、润滑性、耐热性、耐候性好等优点,可用做塑料、橡胶、化妆品等的填料和改性添加剂,以改善其手感、光泽、疏水、润滑、流动、耐磨、耐热等性能<sup>[2]</sup>.

硅微粉(PMSQ)的制备方法主要有均聚法、共聚法、乳液聚合、溶胶-凝胶法及模板法等.如: Arkhireeva 等<sup>[3]</sup>分别以甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷为单体,在苄索氯铵或壬基酚聚氧乙烯醚和水组成的乳液中,通过氢氧化钠催化,合成了平均直径在 3.5~300 nm 的聚硅氧烷实心微球.调节乳化剂的含量和种类,可以得到不同环状和链状的聚硅氧烷实心微球. Matsumoto 等<sup>[4]</sup>将甲基三甲氧基硅烷在 span85、辛烷和水组成的油包水型的乳液中进行反应,该反应在室温下不需要酸或碱催化就能进行.通过改变乳的组成和反应时间,得到直径在 1~80  $\mu\text{m}$  的微球.而碱催化直接水解缩聚法因成本低、投资小、不使用表面活性剂、无污染等优点便于扩大化生产<sup>[5-7]</sup>. Kikuchi 等<sup>[8]</sup>将含乙烯基的聚硅氧烷、高含氢硅油和乙烯基-铂配合物混合在一起,用吐温-20 和水乳化成粒径为 0.5  $\mu\text{m}$  的乳液;然后在 50  $^{\circ}\text{C}$  反应 2 h;加氨水后,再于 70  $^{\circ}\text{C}$  反应 30 min;然后进行沉淀、过滤、干燥,得粒径为 600 nm 的聚硅氧烷微球.黄朝等<sup>[9]</sup>以甲基三氯硅烷( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ )为主要原料、乙二胺为梯形控制剂,合成了聚甲基倍半硅氧烷,讨论了梯形控制剂、水解介质、催化剂、单体浓度、温度等因素对聚合物摩尔质量及结构规整性的影响,筛选出最佳的梯形控制剂和聚合条件.张晓菊<sup>[10]</sup>随着粉体技术的日益发展,人们对超细粉体材料的要求也不断提高.由于超细粒子,尤其是纳米级粒子的粒径很小、比表面积很大、表面能高、很容易发生团聚,形成二次粒子,无法表现出其受人青睐的表面积效应、体积效应及量子尺寸效应等<sup>[11]</sup>,因此,对其表面进行处理成为了近年来人们关注的技术之一.表面包覆改性只是表面改性技术中重要的一种<sup>[12]</sup>.包覆,又称为涂覆或涂层,是利用无机物或有机物在粒子表面引入一层化学组成不同的包覆层以达到改性的方法.本文主要以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为原

料、碱为催化剂,在水相体系中进行水解、缩合反应,通过改变表面活性剂的用量,制得粒径均一的硅微粉(PMQS),并用聚醚硅烷(TMS)及石油醚进行表面修饰,制得包覆型滑爽硅微粉(HPMQS).

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

甲基三乙氧基硅烷(MTES),工业级,张家港市国泰华荣化工新材料有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(1631),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;石油醚,分析纯,天津天力化学试剂有限公司;聚醚硅烷(TMS),工业品,张家港市国泰华荣化工新材料有限公司; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (25%),分析纯,天津天力化学试剂有限公司;KOH,分析纯,成都金山化学试剂有限公司;NaOH(粒),分析纯,天津天力化学试剂有限公司.

智能超声波清洗器(DL-120E),上海之信仪器有限公司;红外光谱(IR),德国布鲁克公司的 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪;扫描电镜(SEM),日本理学的场发射扫描电镜 S4800;粒径,英国 Malvern 公司的 Zetasizer NANO-ZS90 型激光粒度仪.

### 1.2 合成

#### 1.2.1 硅微粉(PMQS)的合成

在装有磁力搅拌器、温度计和回流冷凝管的三口烧瓶中,先加入 125 g  $\text{H}_2\text{O}$ 、1.25 g 1631 和 10 g  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  搅拌混合均匀后调 pH 约为 10~11,搅拌升温至 60  $^{\circ}\text{C}$ ,后缓慢加入 25 g MTES,碱性条件下反应 10 h,得乳白色液体,然后进行抽滤、水洗、醇洗三次、烘干得粒径细小均一的白色蓬松粉末,产率约为 50%.反应式如图 1 所示<sup>[13]</sup>.

硅微粉 PMQS 产率按文献<sup>[14]</sup>的方法计算.

理论为  $\frac{M_{\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}}}{M_{\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3}} \times 100\% = \frac{67}{178} \times 100\% = 37.6\%$ ;实际为  $\frac{m(\text{PMQS})}{m(\text{MTES})} = \frac{5.61}{17.8} \times 100\% = 31.5\%$  (其中:5.61 为制得的硅微粉 PMQS 的质量,g;17.8 为原料 MTES 的质量,g).

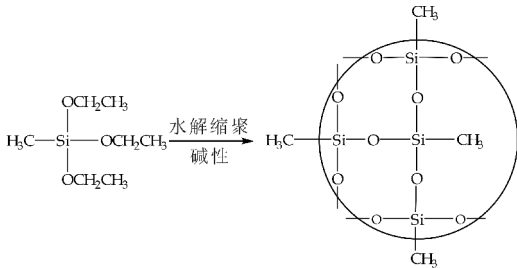


图 1 PMQS 合成反应式

#### 1.2.2 包覆型滑爽硅微粉(HPMQS)的制备



称取上述烘干的白色细小粉末少许,分散于一定量的石油醚中,并用不同的包覆材料分别进行表面处理,搅拌混合均匀,在高频 60 ℃ 下超声振荡分散 60 min 后,置于 120 ℃ 烘箱中烘干,得包覆型滑爽硅微粉(HPMQS).

1.3 产物表征

(1)粒径分布:取少量硅微粉用乙醇稀释至浓度为 0.5%,超声分散均匀后用激光粒径仪进行测试.

(2)红外光谱(IR):常温下,取少量硅微粉 PMQS 与 KBr 一起研磨,磨细后压成薄片,放入光谱仪中测量.

(3)扫描电镜(SEM):将干燥好的硅微粉 PMQS 制样,对其形貌进行表征.

2 结果与讨论

2.1 硅微粉 PMQS 的红外表征

用红外光谱(IR)对硅微粉 PMQS 进行表征,其 IR 谱图如图 2 所示.由图 2 可看出,776  $\text{cm}^{-1}$ 、1 277  $\text{cm}^{-1}$  处是聚硅氧烷中  $\text{Si}-\text{CH}_3$  较强的对称变形振动特征吸收峰,1 030  $\text{cm}^{-1}$ 、1 129  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的偶合振动吸收峰,在 2 975  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_3$  较强的反对称伸缩振动吸收峰,3 300  $\text{cm}^{-1}$  附近几乎无峰,说明此处无  $-\text{OH}$  的特征吸收峰,说明该水解缩聚反应比较充分.初步测试表明,合成目标产物 PMQS.

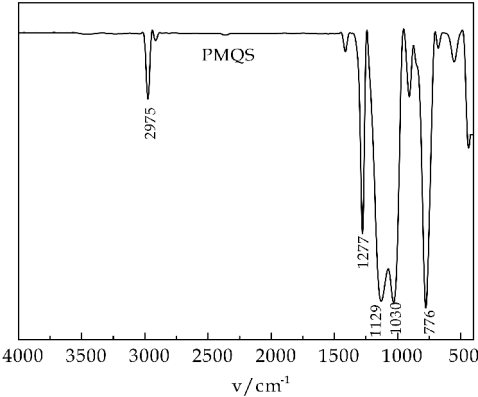


图 2 PMQS 红外光谱图

2.2 扫描电镜对硅微粉 PMQS 形貌表征

将硅微粉 PMQS 溶于乙醇中,通过 SEM 对其形貌进行表征,SEM 照片如图 3 所示.由扫描电镜可以看出,硅微粉 PMQS 的微观形貌呈球形,且大小均一,分布比较均匀.由于球形结构的相互摩擦和滚动,将使该硅微粉的滑爽度明显增加.

2.3 硅微粉 PMQS 的粒径分布图

取少量硅微粉 PMQS 用乙醇稀释至浓度为 0.5%,超声分散均匀后用激光粒径仪进行测试,粒

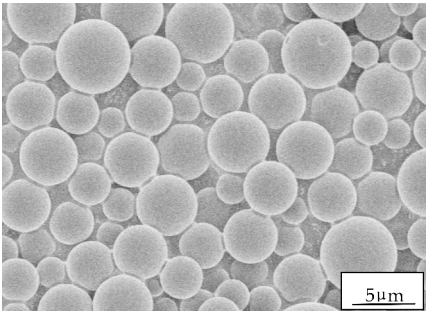


图 3 PMQS 的 SEM 照片

径分布图如图 4 所示.由图 4 可看出,PMQS 的平均粒径为 3 323.5 nm,且粒径分布为单峰分布,分布范围比较窄,主要集中在 2 000~4 000 nm,初步测试表明,目标产物粒径大小分布基本均一.

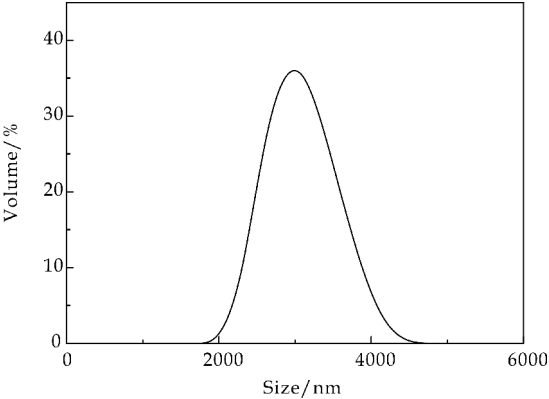


图 4 PMQS 粒径分布图

2.4 合成工艺讨论

2.4.1 反应温度对 PMQS 粒径分布的影响

温度对甲基三乙氧基硅烷的水解缩聚反应有一定影响.反应温度越高,水解缩聚反应更剧烈,从而使产品的粒径分布变宽,一致性<sup>[5]</sup>下降,容易结块;温度越低,水解缩聚越缓慢.因此,反应在适宜温度下进行,可以避免局部反应过快结块等问题.控制其他反应条件不变,考察不同反应温度下的粒径大小、分布及一致性的影响,结果见表 1 所示.由表 1 知,当反应温度为 60 ℃ 时,粒径分布越小,一致性越好.

表 1 不同反应温度对 PMQS 粒径分布的影响

| 反应温度/℃ | 粒径/μm | 径距    | 一致性   |
|--------|-------|-------|-------|
| 40     | 5.994 | 2.876 | 0.575 |
| 50     | 4.684 | 1.945 | 0.456 |
| 60     | 3.570 | 1.069 | 0.391 |
| 70     | 3.424 | 2.115 | 0.624 |

注:径距为颗粒的分布宽度,径距越大,粒径分布越宽;一致性为粒径分布偏离平均粒径的程度,相当于标准差.

2.4.2 催化剂碱性强弱对 PMQS 粒径分布的影响

催化剂碱性对甲基三乙氧基硅烷的水解缩聚反应的影响较复杂.碱性越强,水解缩聚反应越剧



烈,水解反应时间越短,但使产品的粒径分布变宽,一致性下降,易于聚集成块;碱性越弱,水解缩聚反应时间较长,但反应更充分,产品粒径分布窄,一致性好.因此,反应在较弱碱性条件下进行,可以避免不充分等问题.控制其他反应条件不变,考察不同碱催化下对粒径大小、分布及一致性的影响,结果见表 2 所示.由表 2 可知,当用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (25%) 催化时,粒径分布小,一致性较好.

| 表 2 不同碱催化对 PMQS 粒径分布的影响                      |                   |       |       |
|----------------------------------------------|-------------------|-------|-------|
| 不同强弱碱                                        | 粒径/ $\mu\text{m}$ | 径距    | 一致性   |
| $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) | 3.048             | 1.637 | 0.438 |
| $\text{NaOH}$ (10%)                          | 3.756             | 2.768 | 0.731 |
| $\text{KOH}$ (10%)                           | 4.152             | 2.974 | 0.861 |

2.4.3 水的用量对 PMQS 粒径分布的影响

水作为甲基三乙氧基水解的反应物之一,对反应影响较大,为保证缩聚产物聚集成微球,水的用量通常较大.甲基三乙氧基硅烷的水解反应是可逆的,为了使平衡右移,水解尽可能充分,提高产率,必须加大水的用量.而在水解产物脱水缩合过程中,产物有可能聚集成微球,又可能交联成凝胶<sup>[15]</sup>.所以也需要水作为分散剂来打破交联.在反应温度为 60 ℃ 下,控制甲基三乙氧基硅烷的用量为 25g,考察水的用量对粒径大小、分布及一致性的影响,结果见表 3 所示.由表 3 可知,在反应温度为 60 ℃ 下,当 MTES 与  $\text{H}_2\text{O}$  的质量比为 1 : 5 时,粒径分布越小,一致性越好.

| 表 3 加水量对 PMQS 粒径分布的影响 |                   |       |       |
|-----------------------|-------------------|-------|-------|
| 水的用量/g                | 粒径/ $\mu\text{m}$ | 径距    | 一致性   |
| 50                    | 4.914             | 3.529 | 0.685 |
| 100                   | 3.684             | 2.745 | 0.556 |
| 125                   | 3.225             | 1.876 | 0.394 |
| 150                   | 5.416             | 2.215 | 0.428 |
| 200                   | 5.793             | 3.974 | 0.531 |

2.4.4 MTES 加入方式对 PMQS 粒径分布的影响

不同的加料方式对硅微粉 PMQS 的粒径也有一定的影响.当一次性加入 MTES 时,会使反应物易于聚集成块,反应不充分;当缓慢滴加 MTES 时,反应物不易结块,水解反应会更充分.在氨水催化,反应温度为 60 ℃ 下,MTES 与  $\text{H}_2\text{O}$  的质量比为 1 : 5 时,考察加料方式对粒径大小、分布及一致性的影响,结果见表 4 所示.由表 4 可知,当反应温度为 60 ℃ 时,MTES 与  $\text{H}_2\text{O}$  的质量比为 1 : 5 时,粒径分布越小,一致性越好.

| 表 4 加料方式对 PMQS 粒径分布的影响 |                   |       |       |
|------------------------|-------------------|-------|-------|
| MTES 加入方式              | 粒径/ $\mu\text{m}$ | 径距    | 一致性   |
| 一次性加入                  | 5.470             | 2.376 | 0.575 |
| 缓慢滴加                   | 3.224             | 1.937 | 0.492 |

2.4.5 1631 用量对 PMQS 粒径分布的影响

1631 的用量不同对硅微粉 PMQS 的粒径也有一定的影响.当 1631 用量较大时,会使硅微粉的粒径较小;当 1631 用量较小时,会使硅微粉的粒径较大,均一性较差.在氨水催化,反应温度为 60 ℃ 下,MTES 与  $\text{H}_2\text{O}$  的质量比为 1 : 5 时,考察 1631 用量对粒径大小及产物形态的影响,结果见表 5 所示.由表 5 可知,当反应温度为 60 ℃ 时,MTES 与  $\text{H}_2\text{O}$  的质量比为 1 : 5 时,1631 用量为 5% 时,粒径分布越小,一致性越好.

| 表 5 1631 用量对 PMQS 粒径及产物形态的影响 |                   |        |
|------------------------------|-------------------|--------|
| 1631 用量/%                    | 粒径/ $\mu\text{m}$ | 产物形态   |
| 4                            | 5.991             | 乳白色液体  |
| 4.5                          | 4.124             | 乳白色液体  |
| 5                            | 3.824             | 乳白色液体  |
| 5.5                          | 2.851             | 乳白泛蓝液体 |
| 6                            | 1.747             | 乳白泛蓝液体 |
| 7                            | 0.996             | 泛蓝液体   |

注:1631 用量为 MTES 质量的百分数

2.5 包覆工艺

HPMQS 滑爽度评价标准:在人群中随机抽取 20 位测试者,对不同滑爽度的 HPMQS 进行盲测评价,滑爽度最佳五星,余类推<sup>[16]</sup>,不同修饰剂种类及用量讨论如下:

2.5.1 TMS 包覆

PMQS 与 TMS 以一定比例混合超声分散形成包覆结构.将其溶于沸点为 60 ℃ ~ 90 ℃ 的石油醚中,按一定比例包覆 PMQS,通过超声分散、自然干燥、高温再烘干后评价手感,结果见表 6 所示.

| 表 6 TMS 与 PMQS 质量比对粉体滑爽度影响 |       |       |     |
|----------------------------|-------|-------|-----|
| PMQS/g                     | 石油醚/g | TMS/g | 滑爽度 |
| 0.5                        | 2     | 0.3   | ★   |
|                            |       | 0.5   | ★★  |
|                            |       | 1.0   | ★★★ |
|                            |       | 1.5   | ★★  |
|                            |       | 2.0   | ★★  |

由表 6 可知,聚醚硅烷(TMS)的加入会使粉体更加松散,但包覆后表面修饰的粉体滑爽度无明显改善变化.当 PMQS 与 TMS 比例为 1 : 2 时,超声分散 60 min 后再将其于 120 ℃ 下烘干 30 min,制得的硅微粉相对较滑爽.

2.5.2 硅油包覆

将 PMQS 与低含氢硅油(PHMS-1)以一定比例混合超声分散形成包覆结构.将其溶于沸点为 60 ℃ ~ 90 ℃ 的石油醚中,按一定比例包覆 PMQS,通过超声分散、自然干燥、高温再烘干后评价手感,结果见表 7 所示.

表 7 PHMS-1 与 PMQS 质量比对粉体滑爽度的影响

| PMQS/g | 石油醚/g | PHMS-1/g | 滑爽度 |
|--------|-------|----------|-----|
| 0.5    | 2     | 0.1      | ★   |
|        |       | 0.2      | ★★  |
|        |       | 0.3      | ★★★ |
|        |       | 0.4      | ★★  |
|        |       | 0.5      | ★★  |

由表 7 可知,含氢硅油的加入会使硅微粉表面有油腻感,在 120 ℃ 下油很难彻底烘干,对滑爽度有明显的影 响,当 PMQS 与 PHMS-1 比例为 5 : 3 时,超声分散 30 min,制得硅微粉相对较滑爽。

2.5.3 TMS 与 PHMS-1 协同包覆

将 PMQS 与 TMS、PHMS-1 以一定比例混合超声分散形成包覆结构.将其溶于沸点为 60 ℃ ~ 90 ℃ 的石油醚中,按一定比例包覆 PMQS,通过超声分散、自然干燥、高温烘干后评价手感,结果见表 8 所示。

表 8 PHMS-1 与 TMS 质量比对粉体滑爽度影响

| PMQS/g | 石油醚/g | $m(\text{TMS}) : m(\text{PHMS-1})$ | 滑爽度 |
|--------|-------|------------------------------------|-----|
| 0.5    | 2     | 2 : 1                              | ★   |
|        |       | 1 : 1                              | ★★  |
|        |       | 2 : 3                              | ★★★ |
|        |       | 1 : 2                              | ★★  |
|        |       | 2 : 5                              | ★★  |

由表 8 可知,当 TMS 与 PHMS-1 协同包覆时,不仅能够提高粉体的蓬松感,且含氢硅油的油性有一定的保水作用,会使粉体悬浮在其中,进而提高了微粉之间相互摩擦的可能性和作用力,从而使滑爽度有明显改善.结果表明当 TMS 与 PHMS-1 比例为 2 : 3 时,超声分散再将其于 120 ℃ 下烘干 30 min,进行表面修饰的 PMQS 微粉更滑爽。

2.6 包覆前后结构与形貌对比

通过对比三种不同包覆工艺,结果表明:当用 TMS 与 PHMS-1 协同包覆时,硅微粉较滑爽,且  $m(\text{PMQS}) : m(\text{TMS}) : m(\text{PHMS-1}) : m(\text{石油醚}) = 1 : 2 : 3 : 4$  时,进行表面修饰的硅微粉更滑爽。

2.6.1 包覆前后结构对比

用红外光谱(IR)分别对硅微粉(PMQS)和包覆型滑爽硅微粉(HPMQS)进行表征,其 IR 谱图如图 5 所示。

由图 5 可看出,PMQS 与 HPMQS 出峰位置基本不变,仅仅是在  $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,129\text{ cm}^{-1}$  两处 Si—O—Si 的偶合振动吸收峰强度大小发生改变. PMQS 两处 Si—O—Si 的偶合振动吸收峰强度大小基本一致;而 HPMQS 两处 Si—O—Si 的偶合振动吸收峰强度大小有少许差异.结果表明,进行

表面修饰后的硅微粉两处 Si—O—Si 偶合振动吸收峰强度差距变大,导致使相互间的摩擦力增强,从而使滑爽度得到提高。

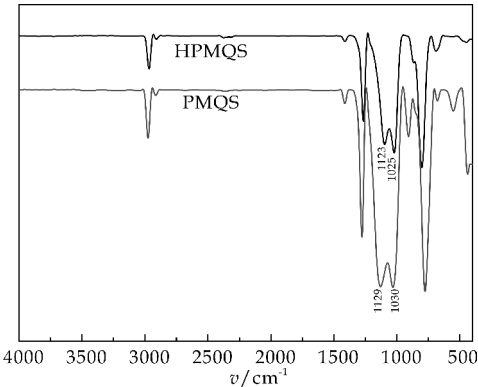


图 5 PMQS 与 HPMQS 红外光谱图

2.6.2 包覆前后形貌对比

将硅微粉 PMQS 和包覆型滑爽硅微粉 HPMQS 分别溶于乙醇中,通过 SEM 对其形貌进行表征,其 SEM 照片如图 6、7 所示。

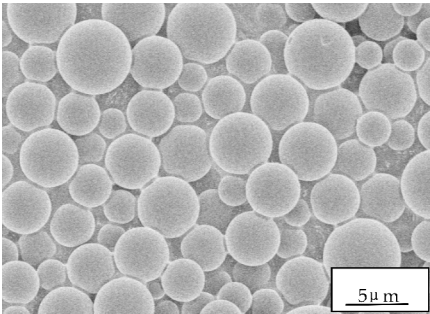


图 6 包覆前 PMQS 的 SEM 照片

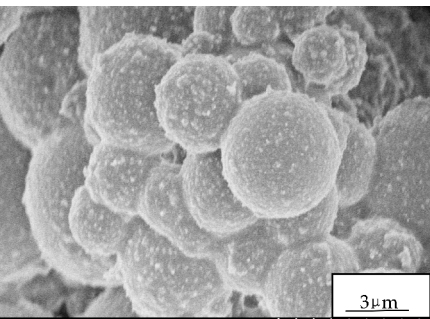


图 7 包覆后 HPMQS 的 SEM 照片

由包覆前后 SEM 照片对比可知,包覆后的微球表面有明显凸起,微球自身之间和凸起间的有效摩擦力增大,从而滑爽度显著提高。

3 结论

在水性体系中,以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为原料、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为催化剂进行水解、缩聚反应,当 1631 用量为 5% 时,所制得的硅微粉(PMQS)蓬松且粒径均一.当对合成的硅微粉 PMQS 进行表面修饰之后,使相互间摩擦力增强,

滑爽度提高. 确定  $m(\text{PMQS}) : m(\text{TMS}) : m(\text{PHMS-1}) : m(\text{石油醚}) = 1 : 2 : 3 : 4$  时, 进行表面修饰的硅微粉更加滑爽.

参考文献

[1] 黄文润. 球形硅树脂微粉[J]. 有机硅材料, 2007, 21(5): 294-299.

[2] 幸松民, 王一路. 有机硅技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 758-759.

[3] Arkhireeva A, Hay J N, Oware W. A versatile route to silsesquioxane nanoparticles from organically modified silane precursors[J]. J Non-Cryst Solids, 2005, 351 (19-20): 1 688-1 695.

[4] Matsumoto T, Takayama Y, Wwda N, et al. Acid-free synthesis of polyorganosiloxane spherical particles using a W/O emulsion[J]. J Mater Chem, 2003, 13(7): 1 764-1 770.

[5] 薛瑜军, 郑 铮, 肖燕平, 等. 聚甲基倍半硅氧烷微粉的合成[J]. 有机硅材料, 2015, 29(4): 288-290.

[6] 姚旭霞, 李齐芳, 沈之荃, 等. 多面齐聚硅倍半氧烷研究进展[J]. 化学通报, 2006(3): 161-167.

[7] 李建利, 苏新艳, 徐洪耀. 笼形八聚(氯甲基二甲基硅氧基)倍半硅氧烷的合成及表征[J]. 精细化工, 2009, 26(4):

323-326.

[8] Kikuchi S, Ikeda T, Sato R, et al. Recovery method of spherical silicone polymer fine powders[P]. JP: 4202226, 1997-07-23.

[9] 黄 朝, 陈跃平, 胡 萍, 等. 聚甲基倍半硅氧烷的合成[J]. 有机硅材料, 2013, 27(2): 8-10.

[10] 张晓菊. 超细粉体表面包覆改性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.

[11] 尹 强, 付廷明, 杨 毅, 等. 超细粒子的表面改性研究[J]. 江苏化工, 2002, 30(2): 33-36.

[12] 陈加娜, 叶红齐, 谢辉玲. 超细粉体表面包覆技术综述[J]. 安徽化工, 2006(2): 12-15.

[13] 张冬桥, 马文石, 段 宇. 聚硅氧烷微球的制备及应用[J]. 有机硅材料, 2012, 26(6): 411-415.

[14] 陈剑华, 于伟泳, 邱化玉. 高耐温的立体规整性苯基有机硅树脂[J]. 有机硅材料及应用, 1994(5): 8-11.

[15] Wang J J, Hung J N. Cosmetic composition containing hydrophilic spherical polymethylsilsesquioxane powder [P]. US: 20080118537, 2008-05-22.

[16] 李晓璐, 安秋凤, 李海波, 等. 聚甲基倍半硅氧烷微粉的合成及应用[J]. 精细化工, 2016, 33 (9): 1 043-1 047.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 85 页)

泡产生消极影响, 降低了复合材料的力学性能.

参考文献

[1] 王海刚, 张京发, 王伟宏, 等. 纤维增强木塑复合材料研究进展[J]. 林业科学, 2016, 52(6): 130-139.

[2] 冯 莉, 谢渭仁, 赵春雁. 木塑复合材料弯曲性能影响因素研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(5): 93-95.

[3] 唐 禹, 梁嘉鸣, 梁 兵. 聚烯烃基木塑复合材料增强改性的研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(8): 20-22.

[4] 杜虎虎, 王伟宏, 王海刚, 等. 木纤维含量对木塑复合材料蠕变特性的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(2): 333-339.

[5] 吴玲燕, 陆绍荣, 李裕祺, 等. PP/MCC/H20-g-SA 木塑复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(1): 101-104.

[6] 张 涛, 杨双燕, 高晓菊. 木塑复合材料力学性能的影响因素探讨[J]. 科技创新导报, 2015, 12(25): 64-65.

[7] 杜 凤, 王伟宏. 碳纤维增强木粉/聚乙烯复合材料的制备及其力学性能[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2015, 39(2): 132-136.

[8] 徐朝阳, 李健昱, 苏文迪, 等. 玄武岩纤维增强橡胶木粉/回收 HDPE 复合材料性能的研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(3): 128-130.

[9] 杨 莉, 徐文正. 聚乳酸/玄武岩纤维复合材料的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2016, 30(11): 48-52.

[10] 邓鹏飞, 裴熙林, 王振兴, 等. 玄武岩纤维/聚丙烯复合材料力学性能的研究[J]. 广州化工, 2017, 45(3): 45-47.

[11] 杨越飞, 徐建锋, 赖佳佳, 等. 玄武岩纤维改进亚麻纤维/不饱和聚酯复合材料的耐候性[J]. 农业工程学报, 2015, 31(8): 308-314.

[12] 冯宗东, 吕云伟, 高学敏, 等. 玄武岩纤维增强高密度聚乙烯的力学性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(12): 110-114.

[13] Fu S Y, Lauke B. Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers[J]. Composites Science & Technology, 1996, 56(10): 1 179-1 190.

[14] Dhand V, Mittal G, Rhee K Y, et al. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Part B Engineering, 2015, 73: 166-180.

[15] Rezaei F, Yunus R, Ibrahim N A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites[J]. Materials & Design, 2009, 30(2): 260-263.

[16] 张民杰. 玄武岩纤维临界长度及增强木塑复合材料性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.

[17] Greco A, Maffezzoli A, Casciaro G, et al. Mechanical properties of basalt fibers and their adhesion to polypropylene matrices[J]. Composites Part B Engineering, 2014, 67: 233-238.

[18] Wang Y, Wang X, Wu D. Mechanical and tribological enhancement of polyoxymethylene-based composites with long basalt fiber through melt pultrusion[J]. Composite Interfaces, 2016(8): 1-19.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0092-05

# 聚苯胺/纳米镍复合材料的制备及屏蔽性能

李小瑞, 王瑞芳, 费贵强, 王海花, 罗 璐

(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:**以纳米镍和苯胺为原料,柠檬酸( $C_6H_8O_7$ )为掺杂剂,过硫酸铵(APS)为引发剂,聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10)为分散剂,采用原位聚合法制备不同质量比的聚苯胺/纳米镍复合物.研究表明:复合物中 Ni 与 PANI 之间不存在化学相互作用,但聚苯胺/纳米镍复合材料结构为纳米镍球吸附于棒状聚苯胺,形成网状结构.用制备的聚苯胺/纳米镍复合粉作为填料,水性聚氨酯作为基底制成复合膜,讨论不同质量比的复合物的电导率及电磁屏蔽效能,得到在原位聚合法制备的复合物中纳米镍与苯胺质量比为 1 : 3 时,复合物的电导率达到最大值 1.82 S/cm,且制备的复合膜的屏蔽效能比其他复合物制备的复合膜的屏蔽效能均较好,当填料为 25%时,屏蔽效能可在 3.6 到 5.36 GHz 频率范围内达到最高值 66.5 dB.

**关键词:**纳米镍; 聚苯胺; 复合膜; 屏蔽效能  
**中图分类号:**TQ314.2      **文献标志码:**A

## Preparation and shielding properties of polyaniline/nano nickel composite materials

LI Xiao-rui, WANG Rui-fang, FEI Gui-qiang, WANG Hai-hua, LUO Lu

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

**Abstract:** Polyaniline/nano-nickel composites of different mass ratio were prepared by in-situ polymerization of aniline in the presence of nano-nickel, using ammonium persulfate (APS) as oxidant, citric acid ( $C_6H_8O_7$ ) as dopant and polyethylene glycol octyl phenyl ether (OP-10) as dispersant. The results indicated that there is no chemical interaction between polyaniline and nano Nickel in the composite. And network structure was formed based on the adsorption of nano-nickel onto rod-like polyaniline. The composite films were prepared with polyaniline/nano-nickel composite powder as fillers and water-based polyurethane as matrix. The conductivity of the composite and electromagnetic shielding performance of the film with different mass ratio were investigated. The electrical conductivity of the composite reached 1.82 S/cm when the mass ratio of nano-nickel to aniline was 1 : 3. The composite film displayed the optimum shielding property when the mass ratio of nano-nickel to aniline was 1 : 3. The shielding effectiveness increased to 66.5 dB in the frequency range of 3.6 to 5.36

\* 收稿日期:2017-08-25  
基金项目:国家自然科学基金项目(21544011,51373091); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JS057)  
作者简介:李小瑞(1958—),女,河南洛阳人,教授,博士,研究方向:功能性纸张专用化学品



GH when the filler content was 25%.

**Key words:** nano nickel; polyaniline; composite films; shielding effectiveness

0 引言

电磁屏蔽导电复合涂料,由于其生产工艺简单、成本低及适应面广等优点备受青睐<sup>[1-3]</sup>. 纳米镍具有良好的抗氧化性和抗腐蚀性等优点,常被用作电磁屏蔽材料,但这种电磁屏蔽材料仅在低频段具有较好的屏蔽效能,在高频段的屏蔽效能较差. 聚苯胺由于原料易得、制备方法简易、介电性能可控和吸收频带宽等优点,其主要是通过吸收损耗达到电磁屏蔽的效果,可以满足高吸收、低反射的要求<sup>[4,5]</sup>,但是较单一的聚苯胺电导率提高幅度较低,难以满足较高的要求. 近年来,聚苯胺/纳米镍复合材料在电磁屏蔽材料领域被人们广泛研究. 毛卫民等<sup>[6]</sup>采用机械共混法将导电聚苯胺与镍粉以 2 : 8 的比例制成复合粉,制备了导电聚苯胺/纳米镍复合屏蔽材料,在 0~1 500 MHz 的频段范围可获得 80~100 dB 的屏蔽效能,提高了其材料的吸收损耗. Dong X L 等<sup>[7]</sup>采用化学聚合法制备了核壳结构的镍/聚苯胺纳米复合粒子,在 4. 2~18 GHz 频段范围,吸收损耗小于-10 dB. 张君燕等<sup>[8]</sup>采用原位聚合法制备了柠檬酸掺杂的镍/聚苯胺复合材料,当复合材料中 Ni 与苯胺的质量比为 1 : 4 时,涂层的电导率和屏蔽效能最好,屏蔽效能在所测频率范围内在 70dB 以上,其中 60% 左右为吸收损耗. 刘健等<sup>[9]</sup>采用原位聚合法制备了镍@聚苯胺(Ni@PANI)纳米复合材料,在 14 GHz 时测得最大反射损耗为-35 dB,吸波频带宽度约 4 GHz,这种复合材料优于单一的聚苯胺材料和镍离子掺杂的聚苯胺材料.

本文以纳米镍和苯胺为原料,采用原位聚合法制得了聚苯胺/纳米镍复合材料,研究不同质量比的纳米镍与苯胺对复合物电导率的影响以及复合物制备的复合膜的屏蔽效能.

1 实验

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:苯胺,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;纳米镍,分析纯,合金材料;柠檬酸,分析纯,天津市津南区咸水沽工业园区;聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10),化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市富宇

精细化工有限公司.

(2)主要仪器:透射电子显微镜,FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN,美国 FEI;X 光衍射仪,D/max2200PC 型,日本理学;傅里叶红外光谱分析仪,VERTE70 型,德国 PE 公司;X 光电子能谱仪,AXIS Nova 型,英国 Kratos 公司;紫外/可见近红外光谱仪,Lambda 950 型,美国 PE 公司;多功能数字式四探针测试仪,ST-2258C 型,苏州晶格电子有限公司;矢量网络分析仪,R3767CG 型,深圳市迈凯瑞仪器仪表有限公司.

1.2 聚苯胺/纳米镍复合物的制备

根据文献<sup>[10,11]</sup>中的要求,称取不同质量比的纳米镍与苯胺( $m(\text{Ni}) : m(\text{AN}) = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5$ )置于 1.5 mol/L 的柠檬酸溶液中,加入一定量的乳化剂(OP-10),超声处理 30 min;苯胺与柠檬酸物质的量比是 1 : 1.5,将上述混合溶液于冰水浴中冷却 1 h;然后倒入三口烧瓶并置于冰水浴中机械搅拌,量取一定量的过硫酸铵溶液,按照苯胺与过硫酸铵的物质的量之比为 1 : 1.5,用恒压漏斗滴加过硫酸铵溶液,调节漏斗滴加速度,使过硫酸铵在 1 h 内滴完,反应持续 10 h. 产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤,抽滤至滤液为中性,于真空干燥箱中 60 ℃ 下干燥 24 h,研磨备用. 纯 PANI 制备方法与上述方法相同.

1.3 复合膜的制备

以质量分数为 25% 的复合物作为填料(配比见表 1),质量分数为 75% 的水性非离子聚氨酯作为成膜基底,将配好的涂料超声分散 30 min,然后倒进球磨罐进行球磨,球磨时间为 1 h,从而制得电磁屏蔽涂料. 涂料制备完成后,将涂料均匀地喷涂在绝缘聚四氟乙烯树脂基板表面上,控制膜干燥后的厚度在 0.4~0.5 mm 之间,室温干燥后,测试复合膜的电磁屏蔽效能.

表 1 复合膜配比

| 复合物         |                               | 质量分数/% |
|-------------|-------------------------------|--------|
| 质量分数(聚氨酯)/% | $m(\text{Ni}) : m(\text{AN})$ |        |
| 1 : 1       | 25                            | 75     |
| 1 : 2       | 25                            | 75     |
| 1 : 3       | 25                            | 75     |
| 1 : 4       | 25                            | 75     |
| 1 : 5       | 25                            | 75     |

1.4 复合物的结构表征与性能测试

1.4.1 结构表征

采用 X 光衍射仪对样品的物相进行定性测定. 测试条件为: 铜靶  $K\alpha$  射线, X-射线波长为 0.154 056 nm, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ , 扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ . 采用透射电子显微镜表征样品的微观形貌. 采用傅里叶红外光谱分析仪和 X 光电子能谱仪测定样品的结构和组成. 采用紫外/可见近红外光谱仪检测样品紫外可见吸收光谱.

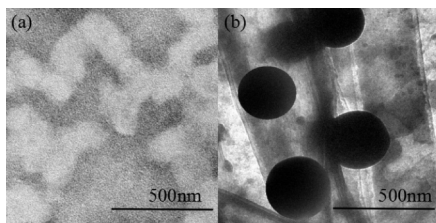
### 1.4.2 性能测试

采用多功能数字式四探针测试仪对样品的电导率性能进行测试. 试样制备: 取 0.15 g 制备的样品用压片机在 15 MPa 压力下压制成直径 12 mm 的圆片. 采用矢量网络分析仪, 对复合膜的屏蔽效能进行测试. 复合膜的制备: 将复合物与聚氨酯按表 1 配比制得  $10 \times 10$  cm, 厚度 0.4~0.5 mm 的膜.

## 2 结果与讨论

### 2.1 透射电镜(TEM)分析

图 1(a)和(b)分别为柠檬酸掺杂态聚苯胺和聚苯胺/纳米镍复合物的透射电镜图(TEM). 从图 1(a)可以看出, 聚苯胺呈絮状, 团聚比较严重. 从图 1(b)可以看出, 聚苯胺/纳米镍复合物是纳米镍粒子吸附在棒状结构的聚苯胺上的网状图, 结构比较均匀, 这可能是表面活性剂的作用, 而且从理论上讲这种网状结构更有利于复合物的导电性<sup>[8]</sup>.



(a) 聚苯胺的 TEM 图 (b) 复合物的 TEM 图

图 1 聚苯胺和复合物的 TEM 图

### 2.2 X 射线衍射(XRD)分析

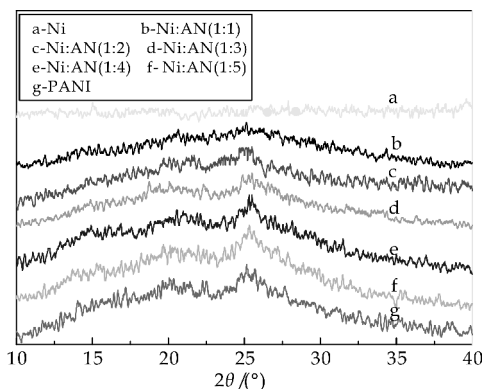
图 2(a)和(b)分别是纳米镍、聚苯胺/纳米镍复合物和聚苯胺在  $10^\circ \sim 40^\circ$  放大的 XRD 图和  $10^\circ \sim 80^\circ$  的 XRD 图. 图 2 中谱线 a 和谱线 g 分别表示纳米镍和聚苯胺, 而谱线 b、c、d、e 和 f 表示纳米镍与苯胺的质量比为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5 时制备的复合物.

从图 2(a)可以看出, 谱线 b、c、d、e、f 和 g 的衍射角  $2\theta$  均在  $20.06^\circ$ 、 $25.5^\circ$  处分别出现了较宽的衍射峰, 这与张君燕等人<sup>[8]</sup>的报道结果相一致, 说明生成了聚苯胺, 且聚苯胺/纳米镍复合物(图 2b

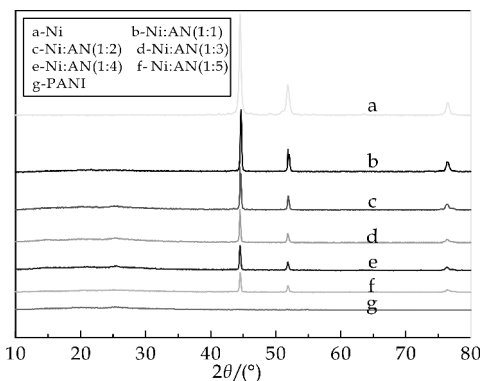
~f)中聚苯胺的特征峰的衍射强度随着纳米镍含量的增多而减弱.

从图 2(b)可以看出, 谱线 a 的衍射角  $2\theta$  在  $44.52^\circ$ 、 $51.86^\circ$ 、 $76.42^\circ$  处出现衍射峰, 分别归属于(fcc)镍的(110)、(200)、(220)晶面的衍射峰, 与镍的标准 XRD 谱相数据一致. 谱线 b、c、d、e、f 都和谱线 a 在相同的位置出现衍射峰, 说明复合物是由纳米镍和聚苯胺组成, 并且可以看出聚苯胺/纳米镍复合物中镍的三个特征峰的衍射强度随着纳米镍含量的增多而增强.

综合图 2 可以看出, 聚苯胺/纳米镍复合物中聚苯胺和纳米镍的特征衍射峰和单一的聚苯胺和镍比较, 峰的位置没有发生偏移, 说明复合物中纳米镍和聚苯胺之间不存在化学相互作用. 另外, 随着复合物中纳米镍含量的增加, 纳米镍的衍射峰的相对强度逐渐增强而聚苯胺的衍射峰的强度逐渐减弱, 说明物质衍射峰的强弱与该物质含量有关.



(a) 纳米镍、复合物和聚苯胺在  $10^\circ \sim 40^\circ$  的 XRD 图



(b) 纳米镍、复合物和聚苯胺在  $10^\circ \sim 80^\circ$  的 XRD 图

图 2 纳米镍、复合物和聚苯胺的 XRD 图

### 2.3 紫外-可见吸收光谱 UV-Vis 分析

图 3 是聚苯胺和聚苯胺/纳米镍复合物 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液的紫外-可见吸收光谱. 图 3 中谱线 a、b、c、d、e 分别表示纳米镍与苯胺的质量比为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5 时制备的复合

物,谱线 f 表示聚苯胺. 比较图 3 中谱线 a、b、c、d、e 与谱线 f,聚苯胺与复合物的吸收光谱非常相似,所有谱线中,吸收光谱的形状和峰位置与文献[12]报道的结果一致,在 330 nm 处出现吸收峰,归属于苯环上的  $\pi \sim \pi^*$  电子跃迁,在 640 nm 处出现一个宽的吸收峰,对应于分子链内从苯环向醌环转变的电子跃迁. 结果表明,在聚苯胺发生原位聚合时,纳米镍的存在对聚苯胺分子链结构的影响很小.

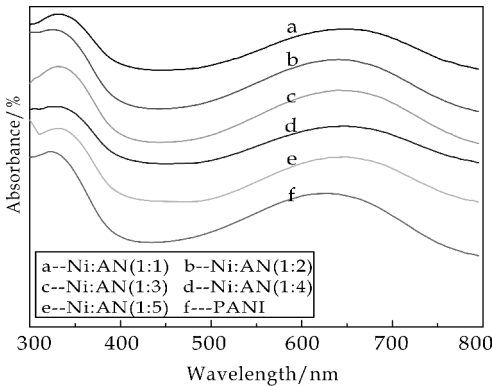


图 3 聚苯胺和复合物的 UV-Vis 图

2.4 红外光谱(FT-IR)分析

图 4 为柠檬酸掺杂态聚苯胺和聚苯胺/纳米镍复合物的 FTIR 图. 图 4 中谱线 a、b、c、d、e 分别表示纳米镍与苯胺的质量比为 1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 4、1 : 5 时制备的复合物,谱线 f 表示聚苯胺. 图 4 中谱线 f 的各红外吸收谱带归属为 1 562  $\text{cm}^{-1}$  对应醌式环  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动,1 479  $\text{cm}^{-1}$  对应苯环的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动;1 303  $\text{cm}^{-1}$ ,1 245  $\text{cm}^{-1}$  处出现掺杂聚苯胺的特征峰,分别对应聚苯胺醌式结构单元  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动和苯环中的  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动,1 132  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰被认为是导电聚苯胺的特征峰,归属于掺杂态醌式单元  $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$  伸缩振动,808  $\text{cm}^{-1}$  为苯环的  $\text{C}-\text{H}$  面外弯曲振动[12-14].

从图 4 中谱线 a、b、c、d、e 可以看出,在其相应的位置也出现了掺杂态聚苯胺的特征峰,说明通过原位聚合的复合物中生成了聚苯胺. 比较谱线 a、b、c、d、e 与 f,发现复合物的吸收峰与纯聚苯胺的吸收峰相比非常相近,几乎没有出现偏移,说明复合物中 PANI 与 Ni 之间可能不存在化学键的作用.

2.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析

图 5(a)和图 5(b)分别为柠檬酸掺杂态聚苯胺和聚苯胺/纳米镍复合物的 X 射线光电子能谱(XPS)全谱图. 从图 5(a)可以看出,在电子结合能为 161 eV、277 eV、392 eV、524 eV 处出现吸收特征峰,这些特征峰分别归属于  $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ 、 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{N}1\text{s}$ 、

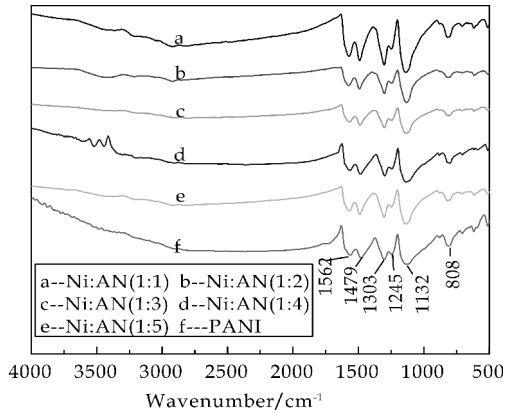
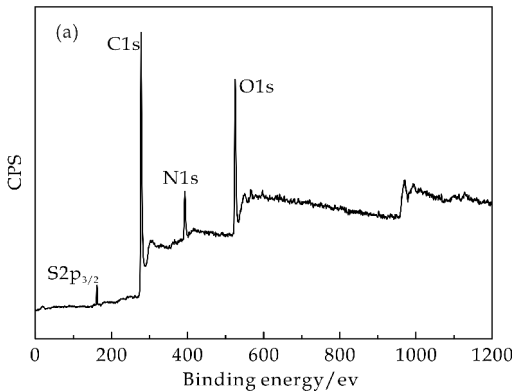
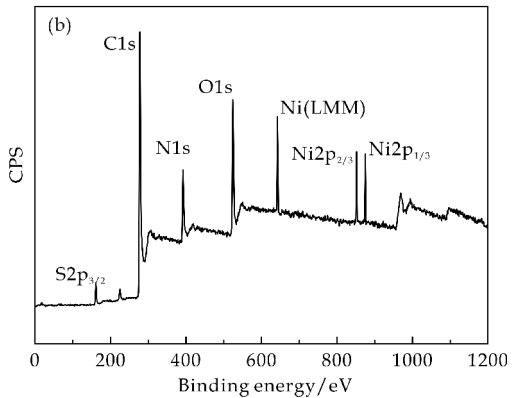


图 4 聚苯胺与复合物的 FTIR 图

$\text{O}1\text{s}$  的光电子线,表明样品的成分主要是聚苯胺,与文献[12,15]中报道的结论一致. 从图 5(b)可以看出,除了在电子结合能为 162 eV、278 eV、393 eV、525 eV 处出现特征吸收峰外,在电子结合能为 642 eV、852 eV、875 eV 处也出现特征吸收峰,这些特征峰分别归属于  $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ 、 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{N}1\text{s}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 、Ni (LMM)、 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 、 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$  的光电子线,由此证明复合物中主要存在聚苯胺和纳米镍. 比较图 5(a)与图 5(b),说明原位聚合反应的复合物中确实生成了聚苯胺.



(a) 聚苯胺的(XPS)全谱图



(b) 复合物的(XPS)全谱图

图 5 聚苯胺和复合物的(XPS)全谱图



2.6 电导率分析

表 2 是柠檬酸掺杂态纯聚苯胺和聚苯胺/纳米镍复合物的电导率(取 0.15 g 制备的样品用压片机在 15 MPa 压力下压制成直径 12 mm 的圆片,测试其电导率)。

表 2 纯聚苯胺和聚苯胺/纳米镍复合物的电导率(S/cm)

| $m(\text{Ni}) : m(\text{AN})$ | 电导率/(S/cm) |
|-------------------------------|------------|
| 1 : 1                         | 0.983      |
| 1 : 2                         | 1.170      |
| 1 : 3                         | 1.820      |
| 1 : 4                         | 1.420      |
| 1 : 5                         | 1.380      |
| 纯 PANT                        | 0.847      |

比较表 2 中的数据可以看出,在样品总量一定的情况下,复合物的电导率均大于纯聚苯胺的电导率,这是由于在复合物中棒状聚苯胺与纳米镍颗粒形成网状结构,有利于导电网络的形成,所以使复合物的电导率增大。从表 2 也能看出,随着聚苯胺/纳米镍复合物中聚苯胺含量的增加复合物电导率先增加后减小,纳米镍与苯胺质量比为 1 : 3 时制得的复合物电导率最大,达到 1.82 S/cm。说明纳米镍与聚苯胺的不同质量比对复合物电导率的影响存在一个最佳配比,综上数据可知,Ni/PANI 复合物中 Ni/AN 质量比最佳配比为 1 : 3。

2.7 聚苯胺/纳米镍复合物的电磁屏蔽效能

图 6 是纳米镍与苯胺的不同质量比复合物制得的复合膜在 0~1 500 MHz 的电磁屏蔽效能。图 6 中谱线 a、b、c、d、e 分别表示纳米镍与苯胺的质量比为 1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 4、1 : 5 时制备的复合物所成的膜。从图 6 可以看出,在填料总量相同的情况下,谱线 a 在 0~1 500 MHz 频率范围内屏蔽效能都比较差,稳定在 -10.8~5.8 dB;谱线 e 在 1~400 MHz 频率范围内屏蔽效能较好,均小于 -10 dB,屏蔽效能最高达到 -18.38 dB,而在 400~1 500 MHz 频率范围内屏蔽效能较差,稳定在 -9.2~9 dB;谱线 b、c、d 均在 0~500 MHz,630~682 MHz,810~1 042 MHz 具有较高的屏蔽效能,谱线 b、c、d 在 0~500 MHz 频率范围内的最大屏蔽效能依次为 -23.7 dB, -30.9 dB, -26.6 dB;在 630~682 MHz,810~1 042 MHz 屏蔽范围内三种复合膜屏蔽效能几乎相同,在 630~682 MHz 屏蔽效能最高达 -14.7 dB,在 810~1042 MHz 屏蔽范围内屏蔽效能最高达 -13.2 dB;综合图 6,说明在 0~1 500 MHz 频率范围内纳米镍与聚苯胺质量比为 1 : 3 复合物制备的复合膜屏蔽效能最好。

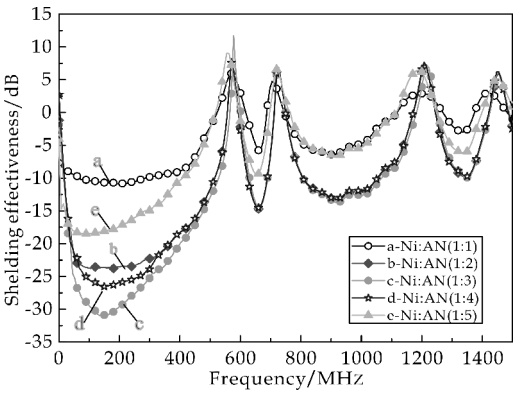


图 6 各复合膜在 0~1 500 MHz 的屏蔽效能

图 7 是纳米镍与苯胺的不同质量比复合物制备的复合膜在 2~18 GHz 的电磁屏蔽效能。从图 7 可以看出,在 2~18 GHz 频率范围内,各谱线均约在 3.6~5.36 GHz,6.88~8.32 GHz,9.44~11.12 GHz,16.16~17.32 GHz 屏蔽范围内有一定的屏蔽效能;在 3.6~5.36 GHz,6.880~8.32 GHz,9.440~11.12 GHz 三个屏蔽范围内,各谱线屏蔽效能从大到小依次为 c、d、b、e、a(1 : 3, 1 : 4, 1 : 2, 1 : 5, 1 : 1),说明在 3.6~5.36 GHz,6.880~8.32 GHz,9.440~11.12 GHz 三个屏蔽范围,纳米镍与聚苯胺质量比为 1 : 3 复合物制得的复合膜屏蔽效能最好,且其在三个屏蔽范围最大屏蔽效能依次为 66.5 dB,44.3 dB,47.1 dB;在 16.160~17.32 GHz 屏蔽范围内,各谱线的屏蔽效能从大到小依次为 a、b、c、d、e(1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 4、1 : 5),纳米镍与聚苯胺质量比为 1 : 5 复合物制得的复合膜屏蔽效能最高达到 32.1 dB;综合图 7,说明在 2~18 GHz 频率范围内纳米镍与聚苯胺质量比为 1 : 3 复合物制备的复合膜屏蔽效能最好。综合图 6 和图 7 说明聚苯胺/纳米镍复合物在高频范围内屏蔽效能较好,且纳米镍与聚苯胺的不同质量比对复合膜的屏蔽效能存在一个最佳的配比,且纳米镍与聚苯胺质量比为 1 : 3 复合物制备的复合膜屏蔽效能最好。

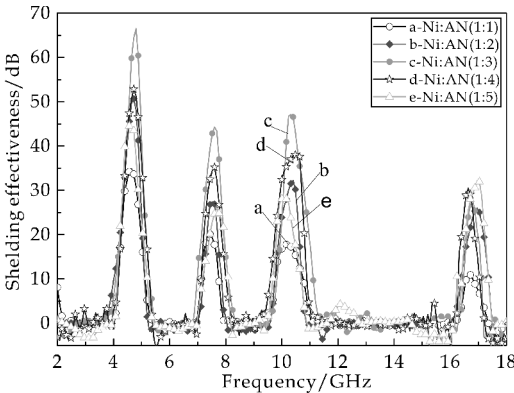


图 7 各复合膜在 2~18 GHz 的屏蔽效能





\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0097-07

# 硅氧烷改性二苯乙烯型荧光增白剂的合成与性能研究

张光华, 卢玉群, 郭明媛, 吕 彤

(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:**在三聚氰氨的交联作用下,经过亲核取代反应将 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(KH-540)、乙醇胺与 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(简称 DSD 酸)引入到同一分子中,再经过水解反应设计出结构新颖的水溶性大分子荧光增白剂.通过红外光谱、核磁共振波谱测定产物的结构,用紫外光谱、荧光光谱等手段研究了其在水溶液中的光物理化学性能,并考察了目标产物在纸张返黄抑制上的应用.结果表明,合成的目标产物水溶性较好,光稳定性较好,纸张涂布时的最佳用量为 0.8%,初始白度比未经过处理的纸张增加了 16.98 个百分点.且经过 38 h 的紫外光照射后,发现目标产物对纸张有更好的返黄抑制效果.

**关键词:**二苯乙烯型荧光增白剂; 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(KH-540); 水解; 白度稳定性

**中图分类号:**TQ610.4<sup>+</sup>95

**文献标志码:**A

## Synthesis and properties of novel stilbene-alkoxysilane fluorescent brighteners

ZHANG Guang-hua, LU Yu-qun, GUO Ming-yuan, LV Tong

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

**Abstract:** With cyanuric chloride as the crosslinking monomer and 4,4'-diamino stilbene-2,2'-disulfonic acid (DSD acid) as raw materials, 3-aminopropyltrimethoxysilane (KH-540), Ethanolamine and stilbene-based fluorescent whitening agent were introduced into the same molecule by nucleophilic substitution method. A novel water soluble small molecule fluorescent whitening agent was designed by the hydrolysis reaction. The molecular structures were characterized by means of IR spectra and <sup>1</sup>HNMR, the physical and chemical properties of light in aqueous solution were studied by means of UV and photoluminescence(PL) spectra, and its anti- yellowing effect was evaluated when used as the surface sizing agent on handsheet of chemimechanical pulps by using the ultraviolet aging apparatus. The results show that the target product has good water-solubility and good light stability and the best dosage of the new yellowing inhibitor was 0.8% (mass fraction), the initial whiteness increased by 16.98 percentage points over the untreated paper. And after 38h of UV irradiation, the target

\* 收稿日期:2017-05-05

**基金项目:**国家自然科学基金项目(31670596)

**作者简介:**张光华(1962—),男,陕西永寿人,教授,博士生导师,研究方向:高分子功能材料及造纸化学品的制备与应用

product have better anti-yellowing inhibition effect on paper.

**Key words:** stilbene-based fluorescent whitening agent; 3-aminopropyltrimethoxysilane (KH-540); hydrolysis; whiteness stability

## 0 引言

目前,我国木材资源比较匮乏,高得率浆的使用不仅可以缓解这一现象,而且具有成本低、污染小的优点<sup>[1-3]</sup>.但是由于高得率浆中的木质素容易在外界自然光、热等的影响下发生返黄现象,影响及限制了其应用.因此,如何避免及解决这种问题,成为目前学者们研究的主要方向.

二苯乙烯型荧光增白剂是一种应用极广的荧光增白物质,它具有紫外吸收强、荧光强度高、增白效果好、性价比高的优点<sup>[4-8]</sup>.但是也存在水溶性差、耐酸碱性弱、与纸张纤维的亲合力差、易发生光致异构现象等缺点,影响了增白效果.而硅氧烷分子中由于具有多个烷氧基团,将其水解之后会变成羟基,不仅提高了水溶性,与纤维的结合能力也得到了提高<sup>[9]</sup>.并且因为硅氧烷分子的空间位阻较大,将其引入荧光小分子中,有效的阻止了其顺反异构,合成目标产物的稳定性也得到了提高<sup>[10]</sup>.但是,由于氨基硅氧烷水解后遇冷容易形成不溶于多种溶剂的交联网络.所以必须用热氢氧化钠溶液处理,使交联键断裂形成易溶于水的硅醇键.因此,本实验以三聚氯氰为交联单体,利用亲核取代反应将 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(KH-540)和乙醇胺与 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(DSD 酸)相连,然后用热氢氧化钠溶液处理,得到了水溶性和光稳定性好的荧光增白剂.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和仪器

(1)主要原料:4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(DSD 酸),工业品;三聚氯氰、3-氨基丙基三甲氧基硅烷(KH-540)、乙醇胺、NaOH、丙酮和无水乙醇均为 AR.

(2)主要仪器:Vector-22 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司);Advance III 400 MHz 核磁共振波谱仪(德国-瑞士 Bruker 公司);Specord 50 紫外分光光度计(德国 Jena 公司);RF-5301PC 荧光分光光度计(日本岛津公司);PHI-1600ESCA 型 X 光电子能谱(美国 Perkin-Elmer 公司);WS-SD 色度白度计(温州仪器仪表有限公司);纸样抄片器(陕西科技大学机械设备厂);ZN-100N 台式紫外灯耐气候试验箱(西安同晟仪器制造有限公

司).

### 1.2 硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂的合成<sup>[11,12]</sup>

在 250 mL 三口烧瓶中加入 0.025 mol(4.6 g)三聚氯氰,50 mL 的丙酮,冰浴下搅拌 10 min,再配置含有 0.012 mol(4.62 g)DSD 的 NaOH 碱溶液,用滴液漏斗缓慢加到三口烧瓶中,30 min 内滴完.此过程维持温度 0℃~5℃,且用碱溶液调节 pH 值为 5~6,反应 2 h 后逐步升温至 40℃,滴加含有 1.527 g 的乙醇胺溶液进行第二步缩合,该过程调节体系的 pH 为 6~7,反应 3 h 后缓慢升温至 80℃,再加入 4.428 g 的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(KH-540)进行第三步缩合反应,调节 pH 为 9~10,同时装上蒸馏装置蒸出丙酮,反应至 pH 不再下降得混合液,将混合液冷却至室温后进行真空抽滤,产物在 40℃干燥后得到粉末状化合物.然后在三口烧瓶中加入 5 g 上述产物,20 g 的去离子水和 20 g 的无水乙醇,60℃下搅拌 6 h,该过程用碱性溶液调节体系的 pH 值为 11~12.反应结束后抽滤,45℃干燥过夜,得到淡黄色的硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂.反应方程式如图 1 所示.

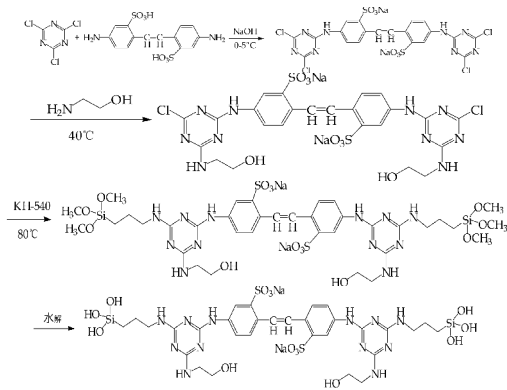


图 1 硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂的合成

### 1.3 硅氧烷改性的荧光增白剂的应用<sup>[13]</sup>

取杨木 APMP(碱性过氧化氢机械浆)配置成 10%的水溶液,加入 EDTA 的量为 0.05%,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量为 1%,Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 的量为 0.5%,用 EDTA 调节体系的 pH 值在 9~10 之间,然后保温 90 min(在 70℃的水浴锅中),用去离子水多次洗涤浆料,挤出水分.在抄片机上加入定量的浆料,抄出含量为 100 g/m<sup>2</sup> 的圆形纸样,将纸样剪成大小均一的为方块片(76 mm×82 mm).然后配置浓度为 4%

的木薯淀粉表面施胶液,高温糊化 30 min 后,加入不同助剂,在涂布机上对纸张进行涂布,放在黑暗条件下阴干。

1.4 紫外光老化

待纸样风干后,将其置于紫外老化箱中,进行紫外光加速老化试验。紫外老化箱的输出功率为 5.3 mW/cm<sup>2</sup>,温度设定为 25 ℃,紫外灯光管的波长为 340 nm,将纸样平铺在箱内,光照 38 h,在这个过程中按照设定时间间隔取出纸张检测其白度,并计算其返黄值(PC 值)。

2 结果与讨论

2.1 硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂的结构表征

将合成的硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂和 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸 (DSD 酸) 分别用红外光谱仪进行表征,采用 KBr 压片,表征结果如图 2 所示。由图 2 可知, -OH 的伸缩振动吸收峰在 3 313 cm<sup>-1</sup>处, -NH 的缔合伸缩振动吸收峰在 3 003 cm<sup>-1</sup>处,查阅红外吸收特征频率表,发现 -NH 的伸缩振动吸收峰频率有所降低,这可能是因为分子中共轭结构的影响,导致其吸收频率有所降低。2 902 cm<sup>-1</sup>处是 -CH<sub>2</sub> 的不对称伸缩振动吸收峰,2 624 cm<sup>-1</sup>处是 -CH<sub>2</sub> 的对称伸缩振动吸收峰,1 617 cm<sup>-1</sup>、1 579 cm<sup>-1</sup>处的峰均为苯环的骨架伸缩振动吸收峰,1 528 cm<sup>-1</sup>、1 485 cm<sup>-1</sup>处为三嗪环的骨架振动吸收峰,1 337 cm<sup>-1</sup>处为 -NH- 与 -CH<sub>2</sub>- 连接的 C-N 伸缩振动吸收峰。894 cm<sup>-1</sup>是 Si-OH 的伸缩振动峰,说明 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(KH-540)接在荧光增白剂母体上并水解。其他吸收峰是 DSD 酸母体的表征<sup>[14]</sup>。

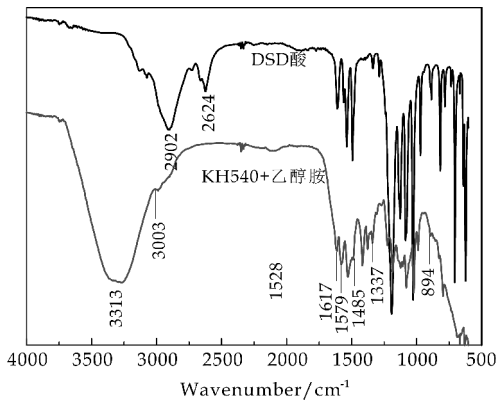
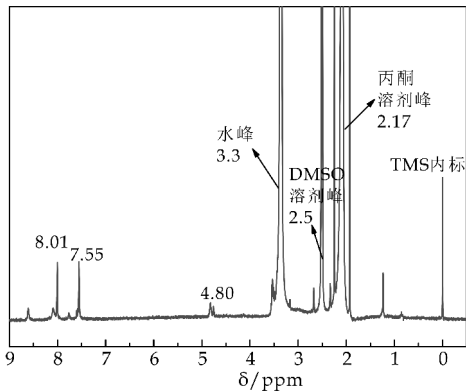


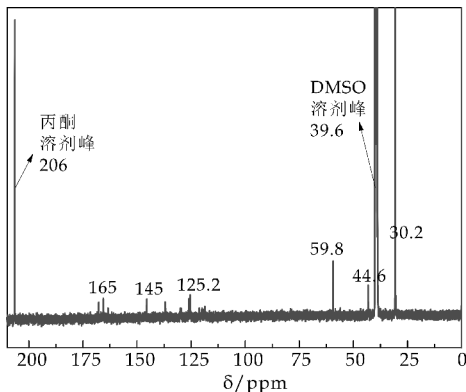
图 2 目标产物的红外光谱图

图 3 为合成的硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂的核磁共振图。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO 为溶剂, TMS 为内标):  $\delta$ : 4.80 (2H, s) 为苯乙烯双键上的

质子信号; 7.55 (4H, m) 为苯环上的质子信号, 为多重峰的原因可能是因为自旋-自旋偶合引起的; 8.01 (2H, d) 归属于苯环上的质子信号; 其余的在 2.17、2.5、3.3 分别为为丙酮溶剂峰、DMSO 溶剂峰和水峰。在 <sup>13</sup>C-NMR 图中, 化学位移  $\delta$  = 30.2 ppm 处为饱和烃中碳的化学位移;  $\delta$  = 44.6 ppm 处为 C-N 中碳的化学位移;  $\delta$  = 59.8 ppm 为 C-OH 中碳的化学位移;  $\delta$  = 125.2 ppm 为 C=C 上碳的化学位移;  $\delta$  = 145 ppm、 $\delta$  = 165 ppm 的几个峰为苯环上碳的化学位移。经过分析可以证明乙醇胺被成功接到荧光增白剂母体上。



(a) <sup>1</sup>H-NMR



(b) <sup>13</sup>C-NMR

图 3 目标产物的核磁共振图

图 4 为硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂的 X 射线衍射光电子能谱, 其使用带单色器的铝靶 X 射线源。从全谱可以看出测试结果中含有 O、C、N、S、Si 元素, 与目标产物的结构相符; 并且从图 4 中还可以看出来 99.60 eV 处为 Si-OH 的峰值, 从而可以看出来 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(KH-540)接在荧光增白剂母体上。

2.2 紫外吸收及光致异构化研究

称取硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂固体产物 0.002 g, 配置成浓度为 2 × 10<sup>-5</sup> g · mL<sup>-1</sup> 溶液, 波长范围取 200 ~ 500 nm, 测定了光照前和光照 4 h 后的紫外最大吸收波长和吸光度。比较及

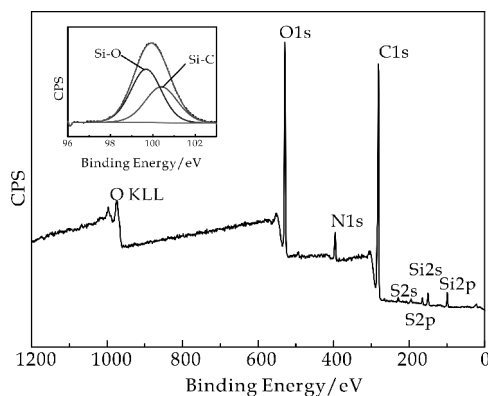


图 4 目标产物的 X 射线衍射光电子能谱

分析了光照对目标产物顺式、反式异构体的影响。对于二苯乙烯型荧光增白剂,在光照条件下会经历从强荧光反式异构体到非荧光顺式异构体的部分转化。在水溶液中,只有反式异构体状态是有利的。通过分析可知,光照后目标产物反式异构体含量有所下降,顺式含量有所上升。这是因为在紫外光照射下目标产物中的乙烯双键易发生旋转,会出现反式构象向顺式构象的转化。可是,由图 5 可知,目标产物的顺反异构化不是特别明显,这是因为氨基硅氧烷具有较大的空间位阻,将其引入二苯乙烯型分子中,使得荧光分子围绕乙烯双键的旋转变得更加困难,从而可以阻止荧光分子反式向顺式的转化。

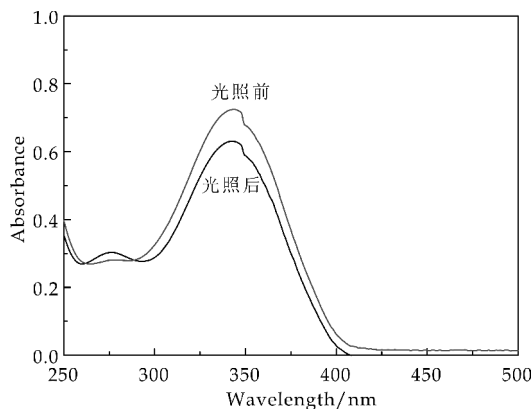


图 5 光照对硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂的吸收光谱影响

## 2.3 荧光光学性质

准确称取并配制质量浓度为  $2 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  硅氧烷改性二苯乙烯型荧光增白剂的水溶液,荧光光谱的激发波长和发射波长可以通过扫描获得。它是固定紫外谱图的最大吸收波长为激发波长,扫描可获得的发射波长,然后固定发射波长,扫描可得到的激发光谱,均为 3 nm 的狭缝。由图 6 可知,目标产物的激发波长为 347 nm,发射波长为 428 nm。因为紫外光波长为 400 nm 以下,可见光波长为 400~760 nm。由此可知,目标产物可以吸

收 347 nm 左右的紫外光,从而发射出 428 nm 的蓝色可见光。这是因为在紫外光的照射下,处于基态的荧光分子由基态跃迁到激发态,能量升高处于不稳定状态,为了回到基态稳定状态,会发射出蓝色的荧光而释放能量。从图 6 还可以得知,激发和发射曲线呈现较好的镜像对称关系,这表明分子由基态到激发态,其构型变化不大,振动能级的间隔相同,能量损失较小。

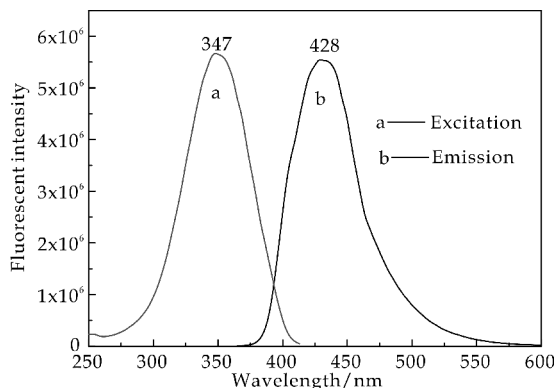


图 6 硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂的激发和发射光谱

## 2.4 质量浓度对荧光性质的影响

图 7 为硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂的浓度对其荧光强度的影响,由图 7 可知,随着目标产物浓度的增大,荧光强度逐渐上升,在目标产物浓度为  $1 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,荧光强度最高。当质量浓度进一步增大时,荧光强度反而降低。这是因为此时发生了荧光浓度自猝灭,且在质量浓度为  $1 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,荧光发射峰发生了红移,红移了 3 nm。这可能是由于荧光增白剂浓度越大,则分子之间相互聚集的可能性增大,导致荧光强度反而降低,峰位发生了红移。

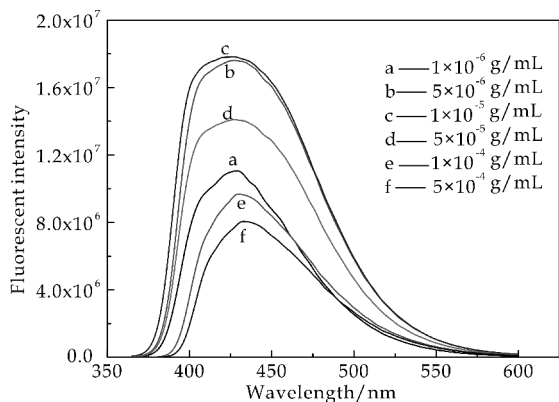


图 7 浓度对荧光强度的影响

## 2.5 溶剂极性对荧光性质的影响

由图 8 可知,在目标产物浓度相同的情况下,溶剂极性对荧光分子的发光强度具有明显的影响,



观察得到,目标产物在水中的荧光强度最高,甲醇次之,甲苯最低.这是因为合成出来的目标产物水溶性良好,而水是属于极性很强的溶剂,故溶剂的极性越大,目标产物的溶解性越好.因为图 8 选用的溶剂中水的极性最大,甲醇次之,乙醇和丙酮较小,甲苯最小.故目标产物在水中的溶解度最大,荧光强度最高;在甲苯中的溶解度最小,荧光强度最弱.从而侧面也证明了目标产物水溶性好.

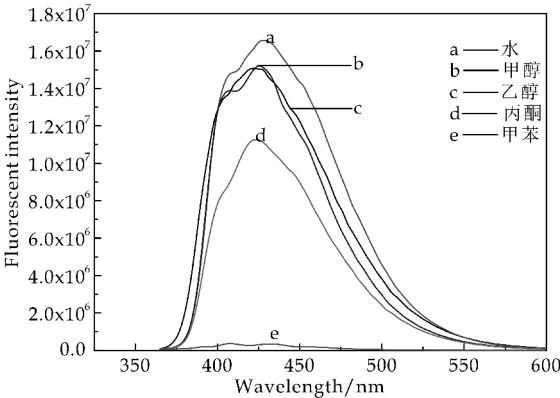
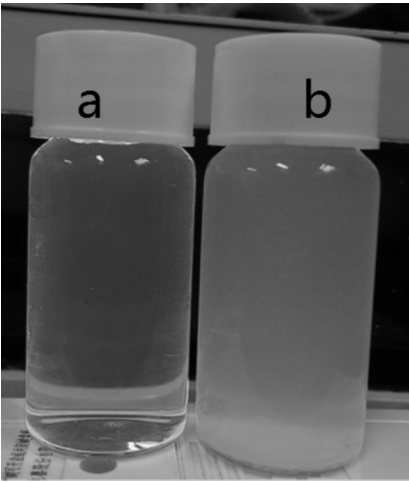


图 8 硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂的溶剂效应

在图 9 中,左边为水解后的硅氧烷改性二苯乙烯型荧光增白剂的水溶液,右边为未水解的硅氧烷改性二苯乙烯型荧光增白剂的水溶液.可以看出,经过水解后,其溶液为澄清透明的,而未水解的呈现浑浊状态.这是因为经过水解后,改性的二苯乙烯型荧光增白剂上的烷氧基变为多个羟基,增加了水溶性,所以水解后的改性二苯乙烯型荧光增白剂水溶液更加澄清.从而也说明了目标产物的水溶性良好.



a: 水解后的硅氧烷改性二苯乙烯型荧光增白剂的水溶液; b: 未水解的硅氧烷改性二苯乙烯型荧光增白剂的水溶液

图 9 目标产物水溶性效果对比图

2.6 pH 值对荧光性质的影响

由图 10 可知,在目标产物浓度相同的条件下,调节体系的 pH 从 1 到 12,目标产物的荧光强度逐渐增强.对于目前市场上现有的荧光增白剂,其适用范围较窄,只可以在中性或弱碱性条件下使用,在强酸和强碱条件下几乎没有荧光发射.从图 10 可以看出,目标产物在 pH=1 到 pH=12 的条件下都具有荧光发射,其适用范围较广,但是在中性和碱性条件下其荧光强度要强于酸性条件.

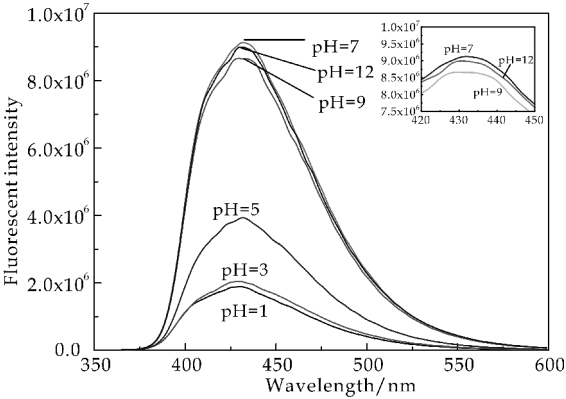


图 10 pH 对荧光强度的影响

2.7 目标产物的返黄抑制效果及最佳用量

分别使用不同用量的硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂对纸张进行涂布处理,处理后纸张白度变化情况如图 11 所示.由图 11 可知,当目标产物的用量较少时,纸张白度有快速的提高,当继续增加目标产物的用量,纸张白度的增加变得缓慢.当目标产物的用量达到 0.8% (涂布量为 0.20 g/m<sup>2</sup>) 时,纸张白度达到最高,比空白样高 16.98 个百分点.然后继续增加目标产物的用量,纸张白度反而降低,但是仍高于空白样的白度.这是因为荧光增白剂的用量一旦超过最佳量就会出现荧光自猝灭现象,宏观表现出来的就是对纸张的增白效果有所降低.从初始白度分析,目标产物之所以有增白效果,是因为目标产物中由于引入了氨基硅氧烷,其水解后具有多个羟基,不仅提高了水溶性,与纤维的结合能力也得到了提高,所以增白性能也得以提高.

由图 12 可知,加入不同用量的目标产物对纸张进行涂布,其纸张白度较空白样都有所提升,这说明目标产物对纸张具有一定的增白作用.但是可以发现,在用量为 0.8% 时 (涂布量为 0.20 g/m<sup>2</sup>) 纸张白度最高,说明目标产物在纸张涂布上的最佳用量为 0.8% 时 (涂布量为 0.20 g/m<sup>2</sup>).紫外光照射 38 h 后,涂有目标产物的纸张和空白样的白度都有所降低.在用量为 0.8% 时 (涂布量为 0.20

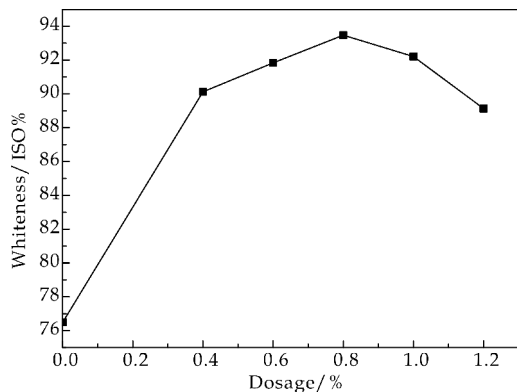


图 11 不同用量的硅氧烷改性的二苯乙烯型  
荧光增白剂对纸张初始白度的影响

g/m<sup>2</sup>),空白样的白度下降了 16.60 个百分点,添加了目标产物的纸张白度下降了 9.95 个百分点,比空白样少下降 6.65 个百分点,可看出目标产物对纸张返黄具有一定的抑制作用。这是因为合成的目标产物中引入了氨基硅氧烷,其具有较大的空间位阻,将其引入二苯乙烯型分子中,使得荧光分子围绕乙烯双键的旋转变得更加困难,从而可以阻止荧光分子反式向顺式的转化,在宏观上就表现为对纸张的抑制返黄效果较好。

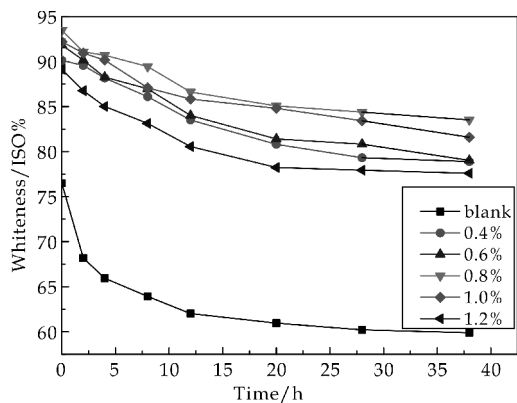


图 12 用量不同的硅氧烷改性的二苯乙烯型  
荧光增白剂纸张白度随时间的变化

## 2.8 光返黄抑制效果的比较

纸张返黄的程度可用返黄值(PC 值)来表示。

返黄值指的是纸张在光照条件下产生的有色物质的相对含量。返黄值越小,则光抑制效果越好<sup>[15,16]</sup>。PC 值用下式(1)计算:

$$PC = \left\{ \left[ \frac{(1-R_{\infty})^2}{(2R_{\infty})} \right]_{\text{老化后}} - \left[ \frac{(1-R_{\infty})^2}{(2R_{\infty})} \right]_{\text{老化前}} \right\} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中: $R_{\infty}$ 为白度计所测定的白度。

分别取硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂用量为 0.8%(涂布量为 0.20 g/m<sup>2</sup>)的纸张和空白样进行对比,考察 PC 值随光老化时间的变化,结果如图 13 所示。由图 13 可知,光老化 38 h 后,空

白样和涂有目标产物的纸样的 PC 值都随着光照时间的增加而增加。光照 38 h 后,涂有目标产物的纸样 PC 值降到 1.39,要比空白样低 8.42,表明合成的硅氧烷改性的二苯乙烯型荧光增白剂的返黄抑制效果较好。

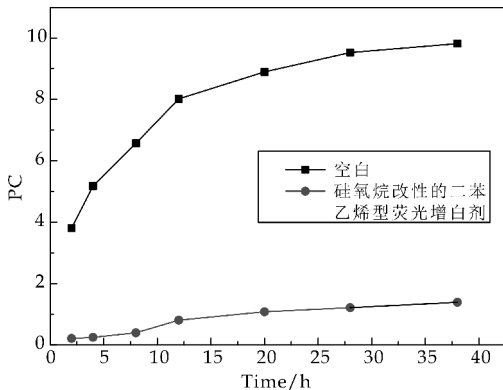


图 13 目标产物处理纸样后 PC 值  
随光照时间的变化

## 3 结论

(1)本实验是在三聚氯氰的交联作用下经过亲核取代反应将 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(KH-540)、乙醇胺与 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(简称 DSD 酸)引入到同一分子中,然后经过水解将硅氧烷上的多个烷氧基变为羟基,使得合成的目标产物具有光稳定性好、水溶性好的特点。

(2)用红外和核磁谱图对合成出来的产物进行了表征,表明合成出来的产物就是目标产物。紫外吸收光谱表明,目标产物中具有二苯乙烯结构基团,对紫外线具有吸收作用,且因为目标产物中具有氨基硅氧烷,由于其具有较大的空间位阻,使得目标产物的光致化效应较弱。并且通过溶剂效应,侧面也说明了目标产物具有较好的水溶性。

(3)合成的目标产物在用量为 0.8%(涂布量为 0.20 g/m<sup>2</sup>)时具有较好的纸张增白和返黄抑制效果。经过目标产物处理的纸张初始白度比空白样高 16.98 个百分点,PC 值比空白样低 8.42,表明合成的目标产物具有较好的纸张增白和抑制返黄效果。

## 参考文献

- [1] 周亚军,袁志润.高得率浆白度稳定性及返黄抑制的研究[J].国际造纸,2007,26(4):5-11.
- [2] Yuan Z,Mcgarrry P,Schmidt J,et al. Application of yellowing inhibitors to mechanical papers using a pilot liquid application system[J]. Journal of Pulp & Paper Science, 2002,28(5):159-166.
- [3] 林本平,王双飞.高得率浆光诱导返黄机理及其抑制技术

的研究进展[J]. 中国造纸学报, 2007, 28(1): 72-78.

[4] 曹成波, 朱艳丽, 陶武松, 等. DSD 酸-三嗪型荧光增白剂研发新进展及发展趋势[J]. 现代化工, 2007, 27(10): 25-28.

[5] Neilson H. The synthesis and properties of triazine-stilbene fluorescent brighteners containing the phenolic antioxidant[J]. Dyes & Pigments, 2007, 70(2): 84-90.

[6] 刘 卉, 李小瑞, 郑顺姬. 双三嗪氨基二苯乙烯型造纸用荧光增白剂[J]. 西南造纸, 2002, 31(2): 25-26.

[7] 张红杰, 胡惠仁, 何志斌, 等. 含高得率浆高级纸中荧光增白剂增白效率的研究进展[J]. 中国造纸, 2010, 29(6): 62-67.

[8] Joon-Kyun Lee, Seong-il Um, Yonghan Kang, et al. The synthesis and properties of asymmetrically substituted 4, 4'-bis(1, 3, 5-triazin-6-yl) diaminostilbene-2, 2'-disulfonic acid derivatives as fluorescent brighteners[J]. Dyes & Pigments, 2005, 64(64): 25-30.

[9] Witucki G L. A silane primer: Chemistry and applications of alkoxy silanes[J]. Journal of Coatings Technology, 1993, 822(65): 57-60.

[10] Hussain M, Shamey R, Hinks D, et al. Synthesis of novel

stilbene-alkoxysilane fluorescent brighteners, and their performance on cotton fiber as fluorescent brightening and ultraviolet absorbing agents[J]. Dyes & Pigments, 2012, 92(3): 1 231-1 240.

[11] 张光华, 解 攀, 刘 静. 聚乙烯醇改性荧光增白剂的制备及其在洗涤剂中的应用[J]. 现代化工, 2008, 28(4): 54-56.

[12] 刘 佳, 姚光晔. 硅烷偶联剂的水解工艺研究[J]. 中国粉体技术, 2014, 20(4): 60-63.

[13] 蒲俊文, 房桂干. 抑制杨木 APMP 纸浆返黄技术的研究(I)—助剂处理对黑杨 APMP 纸浆返黄的抑制作用[J]. 北京林业大学学报, 2001, 23(5): 57-60.

[14] 周海滨. DSD 酸合成新工艺的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2002.

[15] 吴振娟. 含 HYP 高档涂布纸白度稳定性的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2010.

[16] 覃炳达. 新型受阻胺类机浆光返黄抑制剂的研制[D]. 南宁: 广西大学, 2008.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 96 页)

### 3 结论

(1) 通过原位聚合法制备出了不同质量比的聚苯胺/纳米镍复合物, 由复合物的 FT-IR 图和 XRD 图得出纳米镍与聚苯胺之间不存在化学键的作用; 由紫外-可见吸收光谱在聚苯胺发生原位聚合时, 纳米镍的存在对聚苯胺分子链结构的影响很小.

(2) 聚苯胺/纳米镍复合物的电导率均大于纯聚苯胺的电导率, 且复合物中纳米镍与聚苯胺的质量比为 1:3 时, 复合物的电导率最高, 达到 1.82 S/cm.

(3) 聚苯胺/纳米镍复合物制备的复合膜在 0~1 500 MHz 和 2~18 GHz 所测屏蔽范围的一些频段内均具有一定的屏蔽效能, 且复合膜在高频 2~18 GHz 范围内屏蔽效能较好; 纳米镍与聚苯胺的不同质量比对复合膜的屏蔽效能存在一个最佳的配比, 且纳米镍与聚苯胺质量比为 1:3 复合物制备的复合膜屏蔽效能最好, 在 3.6~5.36 GHz 屏蔽范围内, 其最大屏蔽效能达 66.5 dB.

### 参考文献

[1] 张庆之, 杜运波, 周佳奇, 等. 水性电磁屏蔽涂料研究进展[J]. 台州学院学报, 2011, 33(6): 21-25.

[2] 张 松, 李 永, 刘增堂. 水性镍系电磁屏蔽涂料的制备及导电性能研究[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(10): 65-67.

[3] Chen Y, Li Y, Yip M, et al. Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline composites filled with graphene decorated with metallic nanoparticles[J]. Com-

posites Science & Technology, 2013, 80(6): 80-86.

[4] 董星龙, 左 芳, 钟武波, 等. 纳米镍/聚苯胺复合粒子的制备与表征[J]. 功能材料, 2005, 36(10): 1 558-1 560.

[5] 寿奉粮. 水性镍/聚苯胺复合电磁屏蔽涂料制备及性能研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2013.

[6] 毛卫民, 方 鲲, 吴其晔, 等. 导电聚苯胺/纳米镍复合屏蔽材料的研究[J]. 功能材料, 2004, 35(S1): 946-948.

[7] Dong X L, Zhang X F, Huang H, et al. Enhanced absorption in Ni/polyaniline nanocomposites by dual dielectric relaxations[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(1): 1-3.

[8] 张君燕, 晋传贵, 许智超. 镍/聚苯胺复合材料的制备及其性质[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2013, 30(1): 38-41.

[9] 刘 健, 毕 红. 海參状镍聚苯胺(Ni@PANI)纳米复合材料的制备及其微波吸收性能[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(4): 564-566.

[10] Ma R T, Zhao H T, Zhang G. Preparation, characterization and microwave absorption properties of polyaniline/Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(9): 1 064-1 068.

[11] Xu P, Han X, C Wang, et al. Synthesis of electromagnetic functionalized nickel/polypyrrole core/shell composites[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(34): 10 443-10 448.

[12] 李 鹏. 纳米镍与镍/聚苯胺纳米复合材料的制备和性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.

[13] 杨艳华, 罗驹华, 郑锐林, 等. 聚苯胺/镍纳米复合材料的制备及其表征[J]. 化工进展, 2009, 28(9): 1 623-1 625.

[14] 李善停. 导电聚苯胺的电化学合成与应用研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2011.

[15] 刘 兰, 钟发春, 王晓川. 乳液聚合 DBSA/TSA 掺杂聚苯胺的 XPS 表征[J]. 化工新型材料, 2008, 36(7): 50-51.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0104-07

# 不同软硬度比值下酮肼交联聚氨酯丙烯酸酯材料的原位聚合与性能

费贵强, 杨小芳, 王海花, 姜春阳

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

**摘 要:**通过原位聚合方法制备酮肼交联聚氨酯丙烯酸酯复合乳液,探讨了不同 NCO/OH 比值( $R$  值)、不同 MMA/BA 比值对聚氨酯丙烯酸酯材料性能的影响.通过红外光谱、热失重分析仪等对其进行表征.随着  $R$  值提高,乳液黏度、粒径均增大,胶膜的耐水性、热稳定性、交联密度及力学性能得到提高;MMA/BA 比值从 0 增加至 8,涂层的附着力、硬度逐步提高,乳液粒径逐渐增大,乳液粘度和胶膜吸水率均先减小再增大.

**关键词:**聚氨酯丙烯酸酯; 酮肼交联;  $R$  值; 软硬度

**中图分类号:**TQ630.4      **文献标志码:**A

## In-situ polymerization and properties of keto-hydrazine crosslinked polyurethane acrylate with different soft/hard segment ratio

FEI Gui-qiang, YANG Xiao-fang, WANG Hai-hua, JIANG Chun-yang

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

**Abstract:** Keto-hydrazine crosslinked polyurethane acrylate emulsion was prepared through in-situ polymerization method. Effects of NCO/OH ratio ( $R$  value), MMA/BA ratio on the properties of polyurethane acrylate material were studied. Meanwhile, the structure was characterized via infrared spectrum, thermogravimetric analysis and so on. With increasing the  $R$  value, emulsion viscosity and particle size were increased, as well as the water resistance, thermal stability, crosslinking density and mechanical properties. As the MMA/BA ratio increases, the adhesion and hardness of coating gradually increased, the storage stability and particle size of the emulsion also increases gradually. The emulsion viscosity and water absorption of film decreased firstly and then increased.

**Key words:** polyurethane/polyacrylate; ketone hydrazine crosslinking;  $R$  value; soft-hard

\* 收稿日期:2017-08-10

基金项目:国家自然科学基金项目(21505089,21544011); 陕西省科技厅科技计划项目(2015KJXX-35); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JS057)

作者简介:费贵强(1980—),男,江苏盐城人,教授,博士,硕士生导师,研究方向:精细高分子、有机高分子功能材料的合成以及天然产物化学



0 引言

水性聚氨酯具有耐低温、柔韧性好、附着力强等优点,但胶膜的耐水性较差、硬度较低、乳液的稳定性也较差. 聚丙烯酸酯具有机械强度高、耐老化、耐光不变黄、耐水性好等优点,但存在着耐有机溶剂性、坚韧性、耐磨性、耐化学品差及高温发粘、低温发脆等缺点. 因此,将聚氨酯和聚丙烯酸酯通过两者复合,可以取长补短,发挥综合优势,使涂膜的性能得到明显改善,因而具有广阔的发展前景<sup>[1,2]</sup>. 近年来,有关聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳液的研究比比皆是<sup>[3-8]</sup>.

酮肼交联反应原理为通过酮羰基和肼及其衍生物发生缩合反应生成脞从而使聚合物发生交联. 室温条件下即可发生交联反应,也是一种单组份乳液,便于运输,提高了生产效率,不存在双组份乳液具有生产工艺相对复杂,运输成本高等缺点. 在乳液合成过程中,引入酮单体和肼单体,由于大量水的抑制作用,酮羰基与酰肼基共存于乳液中. 在室温固化过程中随着水分的挥发,酮羰基与酰肼基发生脱水反应,聚氨酯和聚丙烯酸酯两种聚合物分子链形成一长链<sup>[9,10]</sup>,达到改性目的.

在之前的研究<sup>[11]</sup>中,可以得知双丙酮丙烯酰胺(DMMA)的最佳添加量为 3%,本文在此基础上,制备了系列不同 NCO/OH 比值(R 值)和不同甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯(MMA/BA)比值的酮肼交联改性聚氨酯丙烯酸酯复合乳液. 结果表明,在 R 值为 1.1,MMA/BA 为 1.25 时,改性乳液及胶膜的各项综合性能最佳,应用性能得到提升.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

(1)试剂:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚己内酯二元醇(PCL):进口分装;2,2-二羟甲基丁酸(DMBA):济南子安化工有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA):广州永屹化工有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、丙烯酸丁酯(BA)、三乙胺(TEA)、过硫酸钾(KPS)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O):天津市天力化学试剂有限公司,双丙酮丙烯酰胺(DAAM),湖北海易医药有限公司;己二酸二酰肼(ADH),启东市宇林化工厂. PCL 与 DMBA 在 110℃~120℃脱水.

(2)仪器:傅里叶变换红外光谱分析仪,VECTOR-22 型,德国 Bruker 公司;300 MHz 核磁共振

波谱仪,德国 Bruker 公司;DV-3 数字式粘度计,上海尼润智能科技有限公司;动态激光光散射仪,Zetasizer Nano-ZS 型,英国 Malvern 公司;XWW-20B 万能试验机,承德金建检测仪器有限公司;热失重分析仪,TG-Q500,美国 TA 公司.

1.2 酮肼交联改性聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备

称量一定质量 PCL、IPDI、DMBA、MMA、BA 于三口烧瓶中,在 80℃恒温水浴中反应 1.5 h,加入 HEMA,反应 0.5 h 后加入一定量的 TEA. 同时配制水分散所用试剂(将一定量 DAAM 溶于适量水中)及一定浓度的引发剂 KPS. 20 min 后进行水分散,水分散时间为 6 min. 水分散完成后,将引发剂的水溶液于 1.5 h 内滴加完. 继续反应 2 h 后,自然冷却至室温,用氨水调节 pH 至 7.5,加入一定量 ADH,反应结束,得到酮肼交联处理聚氨酯/聚丙烯酸酯共聚物乳液. 反应前反应器均需干燥处理. 不同类型的乳液制备方案如表 1 和表 2 所示,反应机理如图 1 所示.

表 1 R 值不同的 PUA 乳液制备方案

| R 值  | IPDI 的质量/g |
|------|------------|
| 0.95 | 7.01       |
| 1.00 | 7.38       |
| 1.05 | 7.75       |
| 1.10 | 8.12       |
| 1.15 | 8.49       |
| 1.2  | 8.87       |

表 2 不同  $m(\text{MMA})/m(\text{BA})$  值 PUA 乳液制备方案

| 乳液编号   | $m(\text{MMA})/m(\text{BA})$ | MMA 质量/g | BA 质量/g |
|--------|------------------------------|----------|---------|
| PUA1#  | 0                            | 0        | 9       |
| PUA2#  | 0.28                         | 2        | 7       |
| PUA3#  | 0.5                          | 3        | 6       |
| PUA4#  | 0.64                         | 3.5      | 5.5     |
| PUA5#  | 0.8                          | 4        | 5       |
| PUA6#  | 1                            | 4.5      | 4.5     |
| PUA7#  | 1.25                         | 5        | 4       |
| PUA8#  | 1.57                         | 5.5      | 3.5     |
| PUA9#  | 2                            | 6        | 3       |
| PUA10# | 2.6                          | 6.5      | 2.5     |
| PUA11# | 3.5                          | 7        | 2       |
| PUA12# | 8                            | 8        | 1       |
| PUA13# | —                            | 9        | 0       |

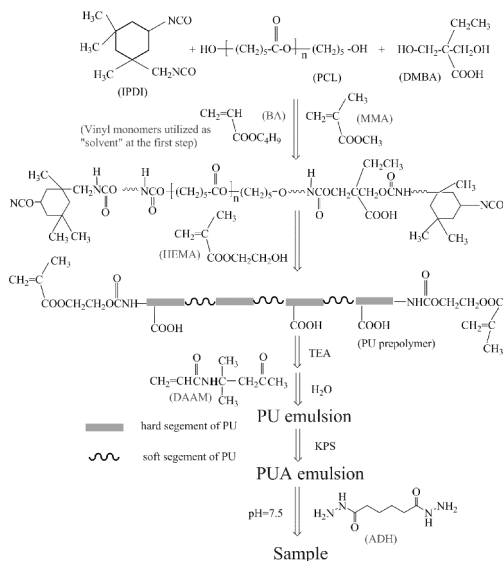


图 1 乳液合成机理图

### 1.3 胶膜性能测试

(1)吸水率:取完全干燥的胶膜,完全浸入去离子水中浸泡 24 h,取出用滤纸拭干胶膜表面的水分,胶膜吸水率  $\eta$  按式(1)进行计算:

$$\eta = \frac{m - m_0}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $m_0$  为完全干燥的胶膜质量,g; $m$  为浸泡 24 h 后取出用滤纸拭干的胶膜质量,g;

(2)交联密度:取尺寸为 3 mm×3 mm,厚度为 800±5 mm 的胶膜置于含有二甲基甲酰胺(DMF)的试剂瓶内,密封浸泡 5 天后,用滤纸轻轻擦拭胶膜样品表面,待其表面不含有 DMF 后,再次测量漆膜的尺寸,则交联密度  $\Pi(\text{mol}/\text{cm}^3)$  按式(2)进行计算

$$\Pi = \frac{\nu_c}{V_0} = \frac{-2[\nu + \chi\nu^2 + \ln(1 - \nu)]}{V_1(2\nu^{1/3} - \nu)} \quad (2)$$

式(2)中: $V_c$ —交联链的有效摩尔数, $V_1$ —溶剂的摩尔体积, $\chi$ —聚合物与溶剂的相互作用参数(其一般取 0.49), $\nu$ —肿胀后的聚合物的体积参数( $\nu = V_0/V$ ), $V_0$ —浸泡前的聚合物体积, $V$ —浸泡后的聚合物体积;

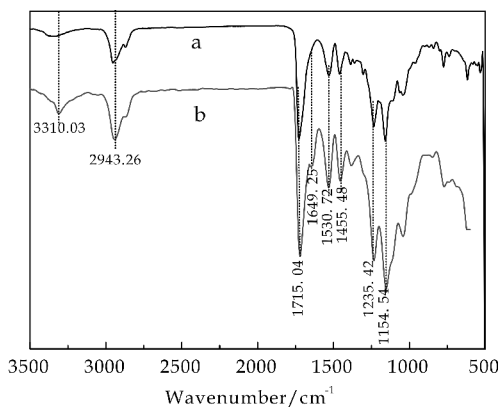
(3)附着力测试:参照 ISO2409:2007 标准测试;铅笔硬度测试:参照 ISO15184:1998 标准测试;拉伸性能测试:参照 GB/T1040-1992 标准测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物结构表征

图 2 中 a 曲线是未经过酮肼交联改性的 PUA 胶膜的红外谱图, b 曲线为经过酮肼交联改性的

PUA 胶膜的红外谱图. 由图 2 可知,聚合物中的一 NH 的伸缩振动特征吸收峰出现在 3 310  $\text{cm}^{-1}$  处,弯曲振动特征吸收峰出现在 1 530  $\text{cm}^{-1}$ , PA 的特征峰出现在 1 154  $\text{cm}^{-1}$ , 1 715  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰为酮羰基和酯羰基的特征重叠吸收峰. 曲线 b 中出现的 1 649  $\text{cm}^{-1}$  特征峰为脰键( $\text{C}=\text{N}$ )吸收峰的双峰重叠吸收峰,分别为 PU 中的酮羰基与 ADH 发生交联反应形成的脰键( $\text{C}=\text{N}$ )的吸收峰和 PA 的酮羰基与 ADH 发生交联反应形成的脰键( $\text{C}=\text{N}$ )的吸收峰,以上各特征吸收峰说明聚氨酯丙烯酸酯乳液的酮肼交联改性是按照设定的方案进行的<sup>[12]</sup>.



a: 未改性的 PUA; b: 酮肼交联改性的 PUA

图 2 PUA 胶膜红外光谱图

图 3 为酮肼交联改性后 PUA 聚合物的核磁共振碳谱图,在 175 ppm 出现了脰键( $\text{C}=\text{N}$ )的特征峰,同样证实了运用酮肼交联改性 PUA 的成功进行.

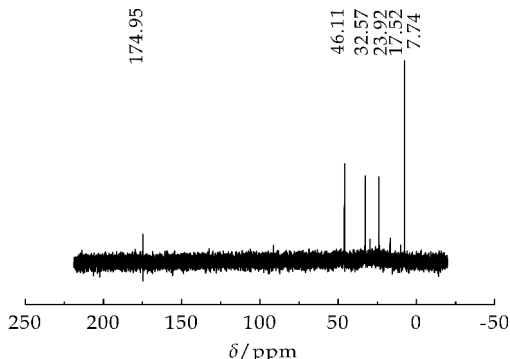


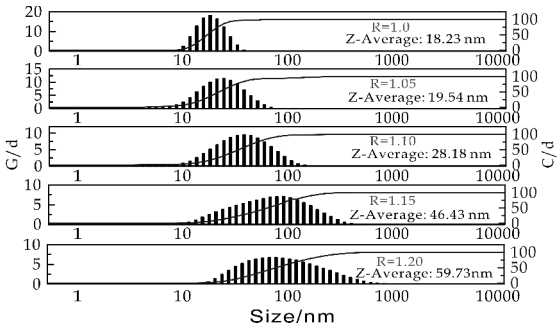
图 3 酮肼交联改性 PUA 胶膜的核磁共振碳谱图

### 2.2 PUA 乳液的粒径分析

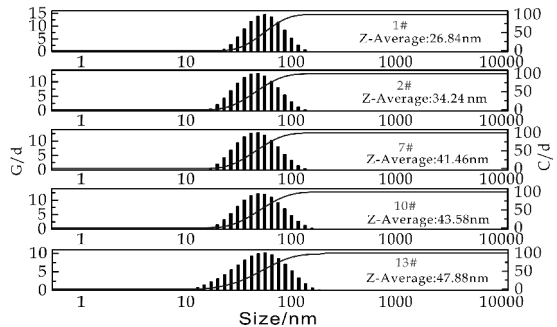
如图 4(a)所示为不同  $R$  值的酮肼交联聚氨酯丙烯酸酯乳液的粒径图. 由图可以看出,随着  $R$  值的增大,粒径呈增大趋势. 一方面,随着 NCO/OH 物质的量之比的增大,预聚物黏度增大,分散难度

增加,所以乳液粒径增大,外观及稳定性变差;另一方面,随着 NCO/OH 比值的增大,反应结束后残留的-NCO 基团增多,在水分散的过程中,与乳液中的 DAAM 和水发生扩链反应变得激烈,反应后生成的脲键也增多,脲键链段疏水性强,导致形成的乳胶粒径变大。

由图 4(b)可以看出,乳液粒径随着 MMA/BA 比值的增大而增大。MMA 用量增加,聚合物分子链柔韧性下降,刚性上升,降低了链段间缠绕,乳液黏度降低。故在保持 MMA 单体和 BA 单体总量保持不变的前提下,随着 MMA/BA 比值的增大,乳液的粒径逐渐增大<sup>[13,14]</sup>。



(a)不同 R 值



(b)不同 MMA/BA 比值

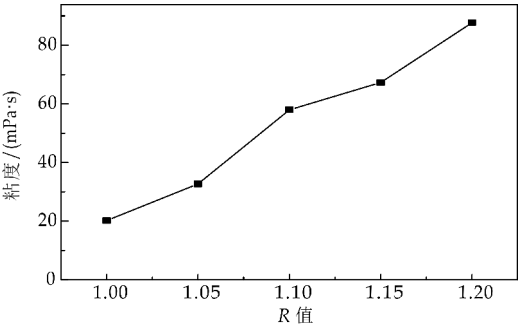
图 4 乳液粒径图

2.3 PUA 乳液的黏度分析

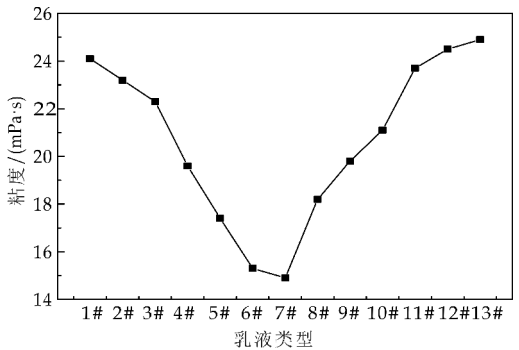
图 5(a)显示了随着 R 值的增大,酮肼交联改性 PUA 乳液的黏度增大。这是由于随着 NCO/OH 比值的增加,异氰酸根与水发生反应生成过多脲键,导致预聚物分散性下降,使分散液及复合乳液胶粒粒径变大所致。随着 R 值增大,PCL 用量相对减少,导致预聚物分子结构不均,分子链上含有亲水性羟基软链段的比例降低,疏水性增强,在水分散时,形成的乳胶粒粒度分布变宽,大胶粒数目增多使其黏度增大,乳液外观变差<sup>[15]</sup>。

由图 5(b)可以看出,随着 MMA/BA 比值的提高,乳液黏度呈现了先减小后增大的变化规律。其主要原因是 MMA 用量增加,聚合物分子链柔

韧性下降,刚性上升,降低了链段间缠绕,乳液黏度降低;随着 BA 用量的增加,分子链柔性增加,链段间缠绕概率增大,乳液黏度上升,两者的影响在比值达到 1.25 处达到平衡,黏度最低。



(a)不同 R 值



(b)不同 MMA/BA 比值

图 5 乳液黏度图

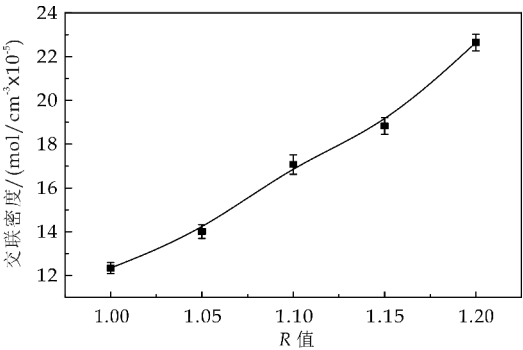
2.4 PUA 胶膜的交联密度与吸水率分析

图 6(a)为不同 R 值酮肼交联改性 PUA 聚合物交联密度图。从图 6(a)中可以看出,随着 R 值的增大,交联密度逐渐增大。随着反应体系中的 R 值增大,各种原料的反应活性增大,聚合物由线型结构交联成为体型结构,导致交联密度提高<sup>[12]</sup>。

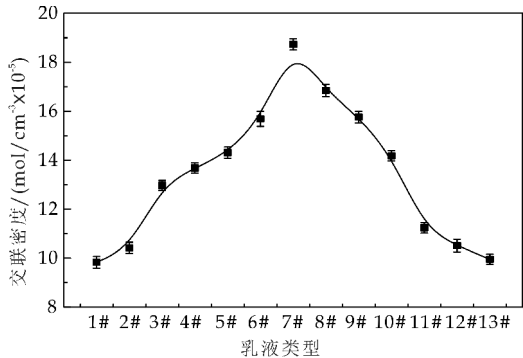
由图 6(b)可以看出,随着 MMA/BA 比值的增大,聚合物的交联密度变化趋势为先增大后减小。出现此种变化的主要原因是其在相互聚合成为长链时,当软硬段交错分布均匀时,此时在聚合物中的物理交联点达到最大,故此时的交联密度达到最大。MMA 作为反应中的硬单体,极性大,当加入 MMA 后,更容易进入到 PU 粒子中,而 BA 作为反应的软单体,加入单体 BA 后,增加了共聚物分子链的支化程度,分子间距离拉大,两种单体之间的极性差大,导致了乳液组成不均一,使得反应后的聚合物交联点减少,导致聚合物的交联密度降低。

图 7(a)显示了随着 R 值的增大,吸水率降低。不但与交联密度增加相关,而且随着 R 值增大,体系中脲键含量增加,导致胶膜的耐水性上升。由图

7(b)可知,随着 MMA/BA 比值的增大,吸水率的变化规律为先逐渐减小,后又增大,与交联密度变化规律相似,胶膜的交联密度增加,胶膜的耐水性增强,吸水率减小,反之亦然.

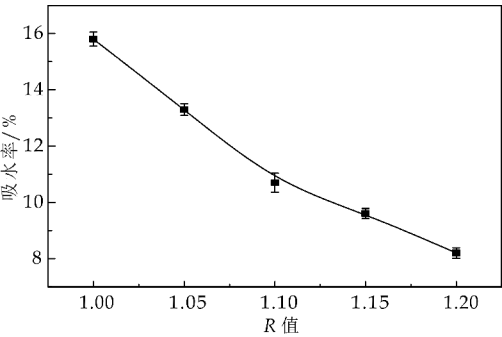


(a)不同 R 值

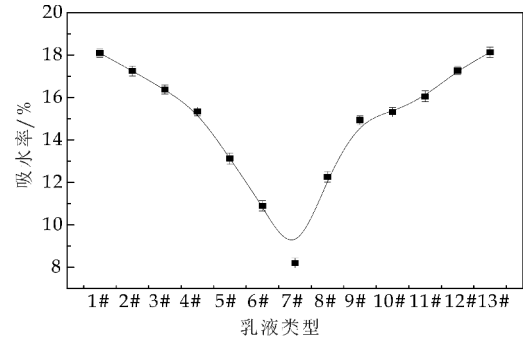


(b)不同 MMA/BA 比值

图 6 胶膜交联密度图



(a)不同 R 值



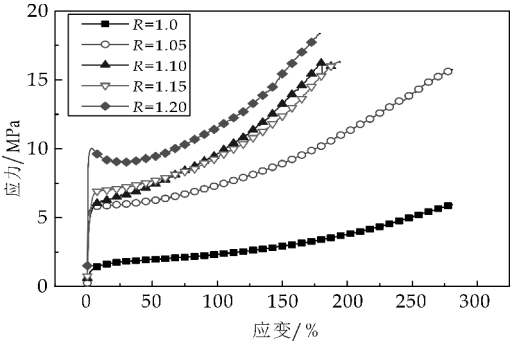
(b)不同 MMA/BA 比值

图 7 胶膜吸水率图

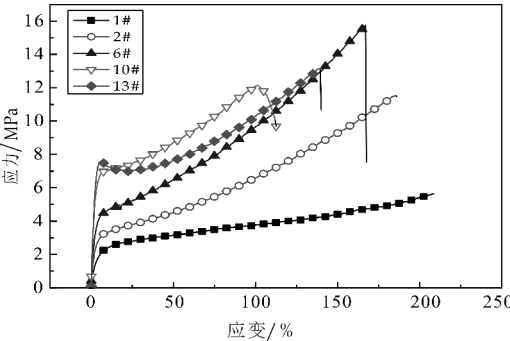
2.5 胶膜的力学性能分析

图 8(a)显示随着 R 值提高,胶膜的拉伸强度增大,而断裂伸长率减小.这主要是 PUA 分子的微相结构起作用.PUA 聚合物分子链段中,聚合物的硬度由硬段部分晶区提供,而软段非晶区则提供了聚合物的柔软弹性.随着 R 值增大,聚合物分子链中硬段晶区所占的比例增大,氢键作用进一步增强,分子链中软段非晶区的比例减小,因此硬度、拉伸强度增大,断裂伸长率出现减小.

图 8(b)胶膜的拉伸性能出现如下变化的主要原因是 MMA 单体为 PA 中的硬单体,与 PU 分子链中的硬段区间极性相似,从而具有良好的相容性.增加 MMA 单体含量,聚合物中硬段所占比例提高,聚合物硬段形成了微区,其高强度、高硬度及耐介质性强的特性,使涂膜的硬度、拉伸强度、耐介质性能提高;但 MMA 单体含量的增加,PU 分子结构中软段所占比例降低,故断裂伸长率降低.



(a)不同 R 值



(b)不同 MMA/BA 比值

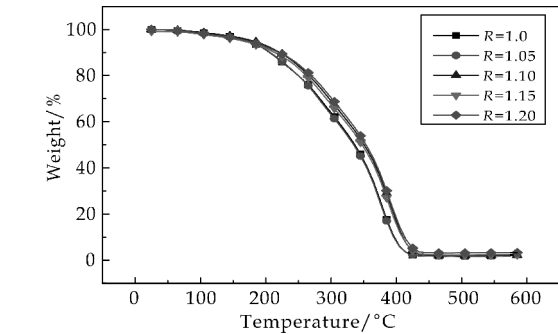
图 8 胶膜应力应变图

2.6 胶膜的热性能分析

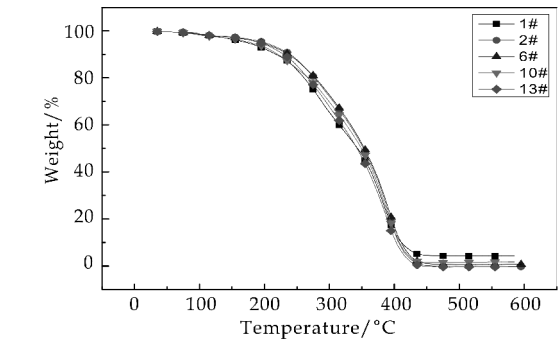
图 9(a)、10(a)显示了 R 值不同酮肼交联改性的 PUA 胶膜的热重图 TG、DTG 图.随着 R 值的增大,胶膜热稳定性得到提高.当 R 值增大时,聚合物分子链中硬段晶区的比例增大,氢键作用进一步增强,生成的 PUA 聚合物分子间作用力增强,从而不易分解,胶膜的热稳定性提升.



图 9(b)、10(b)为不同 MMA/BA 比值的酮肼交联 PUA 聚合物胶膜的 TG、DTG 图. 一般而言, PUA 聚合物胶膜的热降解可分为三个阶段: PU 分子链中硬段部分、PU 分子链中软段部分和 PA 分子链的热分解<sup>[16]</sup>. 本论文中 PUA 热降解主要分为两个阶段:第一阶段(200 ℃~350 ℃)为 PU 分子链中硬段的分解;第二阶段(450 ℃~600 ℃)为 PU 软段和 PA 分子链的热分解. 这可能是由于酮肼交联结构的引入,增强了 PU 与 PA 之间的相容性导致的. 当 MMA/BA 比值逐渐增大,硬段比例变大,软段比例减少,分子链间的极性增强,分子间作用力增强,故胶膜的热力学分解温度随 MMA/BA 比值的变大而提高,热稳定性得到增强<sup>[17]</sup>. 表 3、表 4 分别为不同  $R$  值和不同 MMA/BA 比值的 TG 数据.

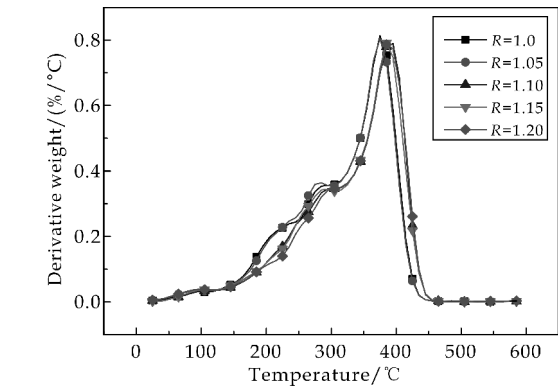


(a)不同  $R$  值

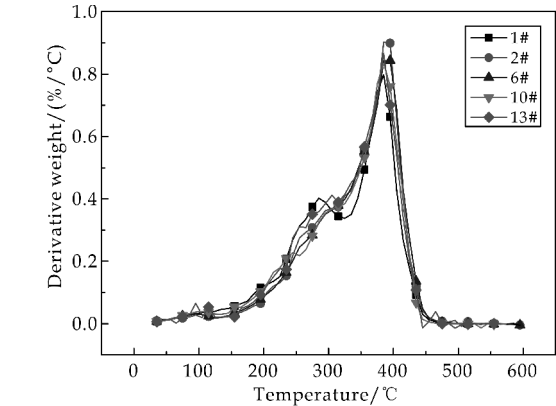


(b)不同 MMA/BA 比值

图 9 胶膜 TG 图



(a)不同  $R$  值



(b)不同 MMA/BA 比值

图 10 胶膜 DTG 图

表 3 不同  $R$  值 PUA 胶膜的 TG 数据

| $R$ 值 | $T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{80\%}/^{\circ}\text{C}$ |
|-------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1.00  | 165                         | 275                         | 355                         |
| 1.05  | 185                         | 285                         | 365                         |
| 1.10  | 185                         | 295                         | 375                         |
| 1.15  | 205                         | 305                         | 375                         |
| 1.20  | 205                         | 305                         | 395                         |

表 4 不同  $m(\text{MMA})/m(\text{BA})$  值 PUA 胶膜的 TG 数据

| 样品  | $T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{80\%}/^{\circ}\text{C}$ |
|-----|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1#  | 223.07                      | 348.58                      | 415.30                      |
| 2#  | 225.73                      | 353.50                      | 406.37                      |
| 7#  | 236.79                      | 353.86                      | 409.85                      |
| 10# | 239.72                      | 354.32                      | 412.57                      |
| 13# | 242.52                      | 347.57                      | 407.82                      |

2.7 涂层的性能分析

表 5、表 6 为涂层的力学性能. 随着  $R$  值增大, IPDI 用量增大, 聚合物组成中硬段比例增加, 涂层硬度上升, 附着力与耐冲击性稍有下降; 随着 MMA 用量增加, BA 用量减少, 表现了与  $R$  值相同的变化, 同样是因为聚合物中的软硬度变化所致, 与以上分析一致.

表 5 不同  $R$  值 PUA 涂层的力学性能

| $R$ 值 | 铅笔硬度 | 附着力 | 耐冲击性   |
|-------|------|-----|--------|
| 1.0   | H    | 0   | 无脱落无开裂 |
| 1.05  | 2H   | 0   | 无脱落无开裂 |
| 1.10  | 2H   | 0   | 无脱落无开裂 |
| 1.15  | 2H   | 0   | 轻微脱落   |
| 1.20  | 2H   | 1   | 轻微脱落   |

表 6 不同  $m(\text{MMA})/m(\text{BA})$  值 PUA 涂层的力学性能

| 样品  | 铅笔硬度 | 附着力 | 耐冲击性   |
|-----|------|-----|--------|
| 1#  | HB   | 0   | 无脱落无开裂 |
| 2#  | HB   | 0   | 无脱落无开裂 |
| 7#  | H    | 0   | 无脱落无开裂 |
| 10# | 2H   | 1   | 轻微脱落   |
| 13# | 2H   | 1   | 轻微脱落   |

### 3 结论

在酮肟交联改性的聚氨酯丙烯酸酯原位聚合乳液中,随着  $R$  值的提高,粘度、粒径、交联密度均随之增大,耐水性、热稳定性以及力学性能均得到提高;随着 MMA/BA 比值增大,附着力、铅笔硬度、机械稳定性均得到不同程度的改善,逐步提高,粘度、聚合物的胶膜吸水率均出现先减小再增大的变化趋势,当 MMA/BA 为 1.25 时为峰值,交联度则呈现了相反的变化趋势,即先增大到峰值,然后从峰值减小,其峰值同样出现在 MMA/BA 为 1.25 时.即  $R$  值为 1.2 且 MMA/BA 为 1.25 时,材料的综合性能达到最佳.

### 参考文献

- [1] 袁才登,王春亚,刘振明,等. 聚氨酯/聚丙烯酸酯复合乳液研究进展[J]. 热固性树脂,2010,25(5):54-60.
- [2] 周明吉,矫庆泽,赵 芸. 水性聚氨酯的改性研究进展[J]. 现代化工,2011,31(S2):36-39.
- [3] 王学川,宗奕珊,强涛涛. 丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的合成及胶膜性能[J]. 精细化工,2014,31(1):79-84.
- [4] 管涛涛. 丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的制备与性能研究[D]. 太原:太原理工大学,2015.
- [5] Saeed A, Shabir G. Synthesis of thermally stable high gloss water dispersible polyurethane/polyacrylate resins[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(9):1 135-1 143.
- [6] Martínez Rugerio G, Ángel Alegría, Arbe A, et al. Dielectric relaxation analysis of hybrid acrylic-poly urethane gels[J]. Materials Today Communications, 2016, 8:100-107.
- [7] Burja K, egedin U, Skale S, et al. Improved anticorrosion

properties of polyurethane coatings based on high-solids acrylics synthesized in a high pressure reactor[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78:275-286.

- [8] Wang X, Shen Y, Lai X. Micromorphology and mechanism of polyurethane/polyacrylate membranes modified with epoxide group[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1):268-276.
- [9] Niu Z, Bian F L. Synthesis and characterization of multiple cross-linking UV-curable waterborne poly-urethane dispersions[J]. Iran Polymer, 2012, 21:221-228.
- [10] Athawale V D, Nimbalkar R V. Waterborne coatings based on renewable oil resources: An overview[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2011, 88:159-185.
- [11] 沈一丁,郭丹慧,王海花,等. 酮肟交联改性水性聚氨酯/聚丙烯酸酯的制备与性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(5):77-82.
- [12] 余喜红,任娜娜,李红星,等. 双组分水性聚氨酯涂膜交联密度的研究[J]. 涂料工业, 2010, 40(1):38-43.
- [13] 罗 通,王志东,徐若愚,等. MMA-BA 自由基共聚物的结构及性能[J]. 中国塑料, 2011, 25(12):26-30.
- [14] 徐继红,李 庄,苏瑞文. 无皂乳液聚合制备 MMA/BA/MAA 三元共聚物乳胶粒及表征[J]. 化工新型材料, 2009, 37(6):58-60.
- [15] 孙保帅,朱春山,杨 耘. MMA-BA-MAA 树脂自由基共聚合成的研究[J]. 广东化工, 2009, 38(8):10-11.
- [16] Choi J S, Seo J, Khan S B, et al. Effect of acrylic acid on the physical properties of UV-cured poly(urethane acrylate-co-acrylic acid) films for metal coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(1):110-116.
- [17] 张 辉,沈慧芳,陈焕钦. MMA 含量对 PUA 复合乳液性能的影响研究[J]. 粘接, 2005, 26(3):21-22.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0111-06

# K 负载的 Co 基水滑石基氧化物用于碳烟和氮氧化物同时催化消除的研究

代方方, 郭 睿, 刘思玲, 闫钰佳, 伍 洋, 唐 娇

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用恒定 pH 共沉淀法制备了  $\text{Co}_{2.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}$  水滑石前驱体, 经过 700 °C 焙烧后, 得到 CMACe8 催化剂并负载不同含量的 K. 利用现代表征技术对其进行结构表征, 并进行碳烟燃烧和碳烟与  $\text{NO}_x$  同时消除活性测试. XRD 和 EXAFS 测试表明, 催化剂中的主要物相是  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 从 BET 结果看出, 利用水滑石前驱体得到的催化剂比表面积较大, 更加利于反应物种在催化剂上吸附.  $\text{H}_2$ -TPR 表征说明, K 的负载促进了催化剂样品中活性氧物种的释放, 使得催化剂碳烟燃烧活性和  $\text{NO}_x$  储存活性都得到了提高. 但对于同时消除反应, 由于  $\text{NO}_x$  储存量过大, 碳烟含量恒定, 使得  $\text{NO}_x$  消除活性降低, 证明高含量的 K 对该反应起到了抑制作用, 其中 K 的最佳负载量为 2%.

**关键词:**水滑石; 钾; 碳烟燃烧; 同时消除

**中图分类号:**O643.36

**文献标志码:**A

## Performance of K supported Co-based hydrotalcite-derived mixed oxide catalysts used for simultaneous $\text{NO}_x$ -soot removal

DAI Fang-fang, GUO Rui, LIU Si-ling, YAN Yu-jia, WU Yang, TANG Jiao

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

**Abstract:**  $\text{Co}_{2.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}$  hydrotalcite-like compounds (HTlc) were prepared by a constant-pH co-precipitation. After calcination, CMACe8 catalyst was obtained as well as K-impregnated ones. Their structure and physico-chemical properties were examined by characteristic techniques. The samples were applied to soot combustion, lean-burn  $\text{NO}_x$  storage and simultaneous  $\text{NO}_x$ -soot removal. The results of XRD and EXAFS suggest that the main Co-containing phase in the catalyst is  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . According to BET data, the specific surface area of catalysts, which were derived from hydrotalcite-like compounds, is large enough to absorb more reactant gas. The results of  $\text{H}_2$ -TPR indicate the addition of K promote the amount of active oxygen, leading to the high soot oxidation activity and large  $\text{NO}_x$  storage capacity. However, too much stored  $\text{NO}_x$  and constant amount of soot result in low  $\text{NO}_x$  reduction percentage. This demonstrates that high K-impregnation amount restrain the simultaneous  $\text{NO}_x$ -soot removal reaction. The optimal value is 2%.

**Key words:** hydrotalcite; potassium; soot combustion; simultaneous removal

\* 收稿日期:2017-05-29

**基金项目:**陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2014KTCL01-11); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016QNBj-18)

**作者简介:**代方方(1987—), 女, 山东邹城人, 副教授, 博士, 研究方向:环境催化与分离工程

## 0 引言

近年来,雾霾天气的频繁出现使得机动车尾气污染成为社会关注的焦点. 柴油车尾气排放的碳烟颗粒是造成城市雾霾天气的主要元凶之一<sup>[1]</sup>. 随着轻型柴油汽车保有量的逐年增加,开发和优化柴油车排放后处理技术刻不容缓.

目前,柴油机颗粒物过滤器(DPF)是解决颗粒物排放问题的最直接有效的方法<sup>[2]</sup>. DPF 能够捕集大多数的碳烟颗粒,去除效率可达 90%,但随着使用时间的增加,DPF 通道背压增大,需要对捕获的碳烟进行燃烧,即对 DPF 进行再生<sup>[3]</sup>. 对于 NO<sub>x</sub> 消除,NO<sub>x</sub> 储存还原技术(NSR)以及 NO<sub>x</sub> 选择性催化还原技术(SCR)是研究和应用较为广泛的技术. NSR 技术是在稀燃条件下具有很好应用前景的技术,不过需要外加还原剂如 H<sub>2</sub> 和 CO 才能达到很好的消除效果. 为了简化后处理装置同时降低成本,在过去的十几年间,同时催化消除碳烟-NO<sub>x</sub> 技术引起了人们的普遍关注. 然而,现有的催化剂对碳烟和 NO<sub>x</sub> 的同时消除效率都很低,且催化剂的热稳定性不好. 因此,很有必要进一步研发更加高效的催化剂,使其能够在较低的温度范围内,将碳烟和 NO<sub>x</sub> 同时催化消除.

Co 基氧化物由于具有良好的氧化还原性能常用作氧化型催化剂,在 CO 氧化、碳烟消除等领域都有广泛的研究<sup>[4,5]</sup>. 同时,Co 基水滑石基复合氧化物由于具有较大的比表面积和一定的碱性,也常用于 NO<sub>x</sub> 储存. Yu J J 等<sup>[6]</sup>研究了不同 Co 取代量的 Co<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>/Al 水滑石氧化物用于 NO<sub>x</sub> 的吸附储存,结果表明,催化剂的结构、组成和 NO<sub>x</sub> 储存量有很大的关系,其中 2.5 CoMAO 催化剂在 300 °C 表现出最高的 NO<sub>x</sub> 储存量. 根据前期研究发现<sup>[7]</sup>,稀土元素 Ce 的引入对于 Co 基水滑石基氧化物的催化活性有进一步的提升. 但是催化剂的储存量仍然不够理想,所以,在本文中,在 CoMgAl-CeO 催化剂的基础上引用碱金属 K,研究其对催化剂结构和催化性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

本文采用恒定 pH 共沉淀法制备了 Co<sub>2.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Al<sub>0.92</sub>Ce<sub>0.08</sub> 水滑石型前驱体. 在机械搅拌的过程,向 100 mL 蒸馏水中同时逐滴加入 50 mL 混合碱液和 50 mL 混合盐液,二者发生沉淀反应. 混

合碱液中含有 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,其中[OH<sup>-</sup>]=2.0 M,[OH<sup>-</sup>]/[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]=2. 混合盐液中含有具有特定摩尔比的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. 此过程中维持 pH 为 10. 得到的悬浮液在 70 °C 水浴下搅拌老化 12 h,然后过滤,用蒸馏水进行充分洗涤. 得到的滤饼 120 °C 烘箱隔夜干燥. 前驱体 700 °C 焙烧 4 h 得到催化剂,命名为 CMACe8.

K 改性的催化剂通过浸渍法制备,KNO<sub>3</sub> 作为前驱体. 边搅拌边在 KNO<sub>3</sub> 的溶液中加入 CMACe8 粉末. 然后将浆液在 120 °C 烘箱干燥 12 h,在马弗炉中 700 °C 焙烧 2 h. 得到的催化剂命名为 K<sub>x</sub>,其中,x 表示 K 的质量百分数.

### 1.2 催化剂表征

#### 1.2.1 XRD

XRD 测试采用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert Pro 型多晶粉末衍射仪,Cu Kα 为辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,测扫描范围 10 °~90 °,步长为 0.02 °.

#### 1.2.2 N<sub>2</sub>-Adsorption

比表面积测试在 Quadrasorb SI 仪器上进行,在液氮温度 77 K 下利用氮气吸附/脱附测试. 测试前样品于 300 °C 脱气预处理 3 h. 样品比表面积采用 BET 方法计算.

#### 1.2.3 EXAFS

扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)测试在北京同步辐射实验室 BSRF 1W1B 光束线上进行. 储存环电压 2.5 GeV,电流 120 mA. 采用单晶硅(111)以获得单色光. 样品和标样 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中 Co 的 K 边吸收数据在室温下采用透射模式采集. 采用 WINXAS2.1 软件进行数据处理,包括背景扣除、归一化、μ<sub>0</sub> 拟合,Fourier 变化后获得径向结构函数.k 边变换范围为 3~14 Å<sup>-1</sup>,采用 Han-ning 窗函数并三次方加权.

#### 1.2.4 H<sub>2</sub>-TPR

程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)测试是在天津先权仪器公司生产的 TP-5079 TPDRO 仪器上进行的. 以氢的体积分数为 8%的氢氮混合气为还原气,催化剂用量 50 mg 置于石英管中,气体流速 30 mL/min,催化剂温度从室温升到 350 °C,升温速率为 10 °C/min.

### 1.3 活性测试

碳烟催化氧化反应评价在 TG/DTA 装置上进行. 首先,将催化剂和碳烟颗粒以质量比 9:1 在



玛瑙研钵中研磨 5 min,使催化剂和碳烟颗粒紧密接触.然后,取 10 mg 混合物放于 TG/DTA 中反应,升温范围 100 ℃~700 ℃,升温速率 10 ℃/min,气氛:空气和  $6\times 10^{-4}$  vol. % NO+10 vol. %  $O_2+N_2$ , $N_2$  为平衡气.

NO<sub>x</sub> 储存和消除活性的测试在内径为 8 mm 的连续流动石英管式固定床反应器上进行.采用电加热炉控温,K 型热电偶测试炉温及催化剂床层温度,催化剂(40~60 目)用量为 300 mg.原料气组成为  $6\times 10^{-4}$  vol. % NO、10 vol. %  $O_2$ 、 $N_2$  为平衡气.气体流速为 150 mL/min,催化剂床层从 100 ℃以 10 ℃/min 升温到 700 ℃.NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> 检测仪(Thermo Scientific)在线检测出气口的 NO<sub>x</sub> 浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果

CMACe8 水滑石前体及其负载 K 之后的催化剂样品的 XRD 谱图如图 1 所示.从图 1 可以看出,掺杂一定量的 Ce 后水滑石相的层状结构也得以维持,此化合物在  $2\theta=11.5^\circ$ 、 $23.3^\circ$ 、 $34.6^\circ$  处呈现衍射峰,分别对应于六面体对称的层状结构的(003),(006),(009)晶面<sup>[8,9]</sup>.但是前驱体的衍射峰谱图也出现了 CeO<sub>2</sub> 的峰,表明部分 Ce 没有掺入到晶格里,这在相关文献中也得到了证明<sup>[10]</sup>.

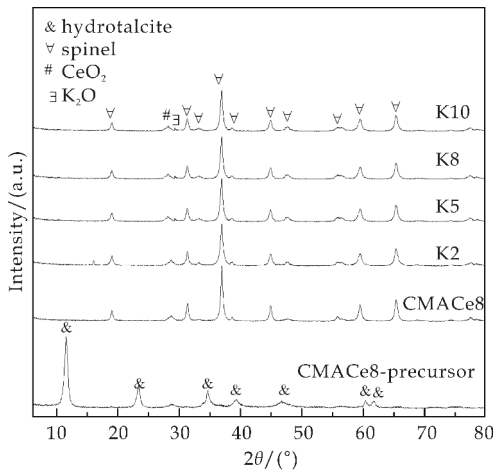


图 1 CMACe8 前体和 700 ℃焙烧样品的 XRD 图

从图 1 可以看出,CMACe8 样品经 700 ℃焙烧后,水滑石层状结构遭到破坏,出现了几种尖晶石相,包括 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JPCDS 43-1003)、CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JPCDS 44-0160)、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JPCDS 21-1152)和 Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> (JPCDS 38-0814).因为尖晶石的衍射峰位置比较相近,很难从 XRD 中分辨出该物质的主

要组成.但因为本样品前驱体中 Mg 的含量较低,Co 的含量较高,所以 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相应该是微量的,含钴的样品应该是主要的.同催化剂前体一样,焙烧后的样品中也出现了 CeO<sub>2</sub> 的峰.对于 K 负载的样品,当 K 的负载量高于 5%时,XRD 谱图中就出现了 K<sub>2</sub>O 的新相.

### 2.2 EXAFS 结果

从上述 XRD 结果很难区别催化剂中 Co 相的主要存在形式.所以,进行了 EXAFS 测试.图 2 为样品和标样(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>)中 Co 的 K 边径向结构函数图(RSFs).对于尖晶石结构的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,Co<sup>2+</sup> 和 Co<sup>3+</sup> 离子分别处于四面体和八面体配位环境中,因此平均而言,各壳层配位距离和配位数分别为:第一壳层 Co-O(0.191 nm, 5.3),第二壳层 Co-Co(0.285 nm,4)和第三壳层 Co-Co(0.336nm,8)<sup>[11,12]</sup>.对于图 2 中未做相移校正的径向结构函数中,1.499、2.424 和 2.999 Å 处的配位峰与上述三个壳层一一对应,4.723 Å 处的配位峰对应于更高壳层 Co-Co 配位.对于 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,所有的 Co<sup>2+</sup> 均为四面体配位,每个 Co 原子与 4 个 O 原子(0.195 nm)、12 个 Co 原子(0.336 nm)进行配位<sup>[13]</sup>,分别对应于图 2 中 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中 1.574 和 2.998 Å 处的峰.因此,可以看出,样品的 RSFs 与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 标样类似,说明样品中 Co 主要以 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的形式存在.

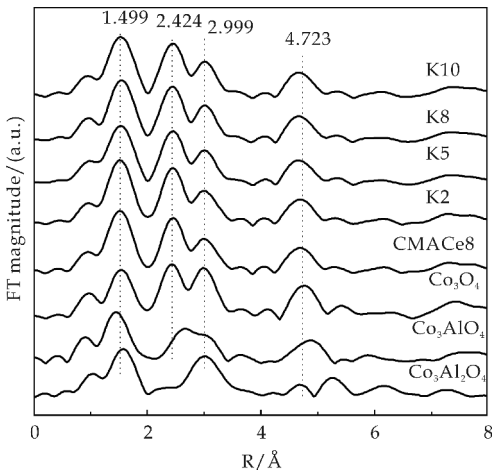


图 2 催化剂和标样中 Co 的 K 边径向结构函数图

### 2.3 BET 结果

催化剂样品的比表面积结果如表 1 所示.由表 1 可以看出由水滑石前驱体得到的 Co 基复合氧化物的比表面积较大,达到了 80 m<sup>2</sup>/g,比相同温度焙烧的共沉淀方法制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 要大,负载 K 后,

由于 K 可能堵塞催化剂孔道,导致催化剂比表面积变小.

表 1 前驱体与负载 K 后催化剂样品比表面积

| Sample | SSA/(m <sup>2</sup> /g) |
|--------|-------------------------|
| CMAce8 | 80                      |
| K2     | 75                      |
| K5     | 72                      |
| K8     | 63                      |
| K10    | 60                      |

2.4 H<sub>2</sub>-TPR 结果

催化剂的氧化还原性质通过 H<sub>2</sub>-TPR 实验进行了评价,结果如图 3 所示. CMAce8 样品表现出两个还原峰,分别伴随着 Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>→Co<sup>0</sup> 的还原. 第一个峰位于 280℃~450℃,另外一个在 500℃以上. 前者归属于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相中 Co<sup>3+</sup>到 Co<sup>2+</sup>的还原<sup>[12]</sup>;第二峰从 500℃一直延伸到 900℃,应该既包括 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相中 Co<sup>2+</sup>的还原,也包括 Co<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>尖晶石或 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中表面和次表面 Co<sup>2+</sup>的还原<sup>[14]</sup>. 另外,由于 CeO<sub>2</sub> 的还原性较弱,耗氢量较少,其还原峰可能被包含在 Co 物种的还原中而没有显现出来. 引入 K 之后,样品的还原峰逐渐发生了变化. 随着 K 含量的进一步增加,每个还原峰逐渐宽化,并分裂为两个峰,而且向低温方向移动. 其中 K5 样品的还原峰温度降低最多,峰温为 310℃. 这些结果表明 K 与 Mg(Al)间的强相互作用可以削弱 Co-Al-O 中的化学键,使得活性 Co 物种被释放,使得原来的还原峰分裂,从而增强了催化剂上氧物种的移动性. 张昭良等<sup>[15]</sup>在 K/MgAlO 催化剂上也得出了相似的结论.

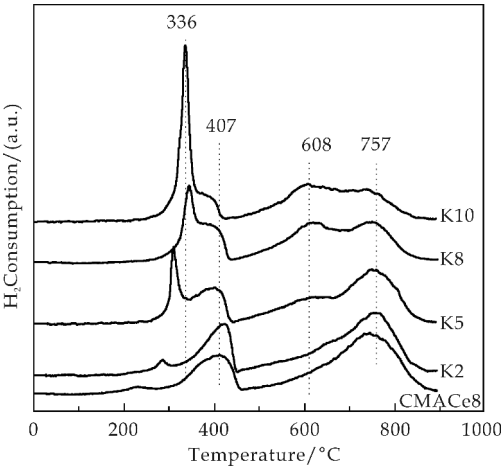


图 3 700℃焙烧样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

2.5 碳烟燃烧活性

碳烟氧化反应在 TG/DTA 装置上进行,其活性用碳烟最大燃烧速率对应的温度(T<sub>m</sub>)来表征,

温度范围 100℃~700℃. 图 4 为未催化的碳烟燃烧的 TG/DTA 曲线. 结果表明,在不同气氛下,碳烟燃烧的情况一致. 碳烟燃烧的起始温度约为 446℃,最大燃烧速率温度为 609℃,完全燃烧温度约为 664℃. 说明气相 NO 并没有对固体碳烟颗粒起到催化作用. 但是,在实际工况下,在过量氧气和一定量的 NO<sub>x</sub> 气氛中,柴油车尾气的温度在 200℃~450℃之间,显然需要降低碳烟燃烧的活化能.

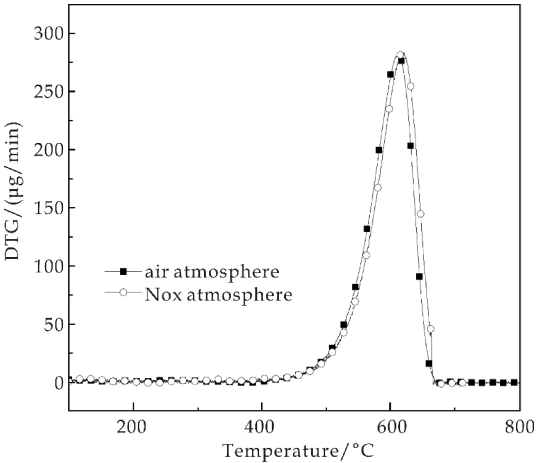


图 4 碳烟在不同气氛下非催化燃烧的 DTG 谱图

图 5 是空气中和 NO<sub>x</sub> 气氛下碳烟氧化的结果. 在空气气氛下, CMAce8 样品表现出较好的催化活性,碳烟最高燃烧速率温度为 449℃,比无催化燃烧时降低了 160℃. 负载不同量的 K 后,碳烟燃烧反应的活化能进一步降低. 负载量为 5% 时,碳烟燃烧的 T<sub>m</sub> 降到了 366℃,取得了很好的碳烟燃烧活性. 在 NO<sub>x</sub> 气氛下,从谱图中可以看出,对于 CMAce8 和 K2 样品, NO<sub>x</sub> 的存在大大促进了其碳烟燃烧的速率. 认为催化剂可以将气氛中的 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>, 然后以硝酸盐形式被储存. NO<sub>2</sub> 和/或硝酸盐物种的氧化性要高于 NO, 这些物种的存在对 NO<sub>x</sub> 气氛下的碳烟燃烧起到了明显的促进作用. 但对于 K5、K8 和 K10 样品, 可以看到在 NO<sub>x</sub> 气氛下的碳烟燃烧活性比在空气中略差一些. 认为是储存过多的硝酸盐物种阻碍了碳烟与催化剂之间的活性氧传递,使得活性略差一些.

基于以上研究,认为 K 对空气气氛和 NO<sub>x</sub> 气氛下的碳烟燃烧活性都有极大的促进作用. 这种作用可以归因于 K 与 Mg(Al)物种的强相互作用使得被释放的活性 Co 物种增加. 另外,由于尖晶石相 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Mg(Al)-O 中的键被削弱,晶格氧的移动性也得到了增强,这与前面的 TPR 结果一致.

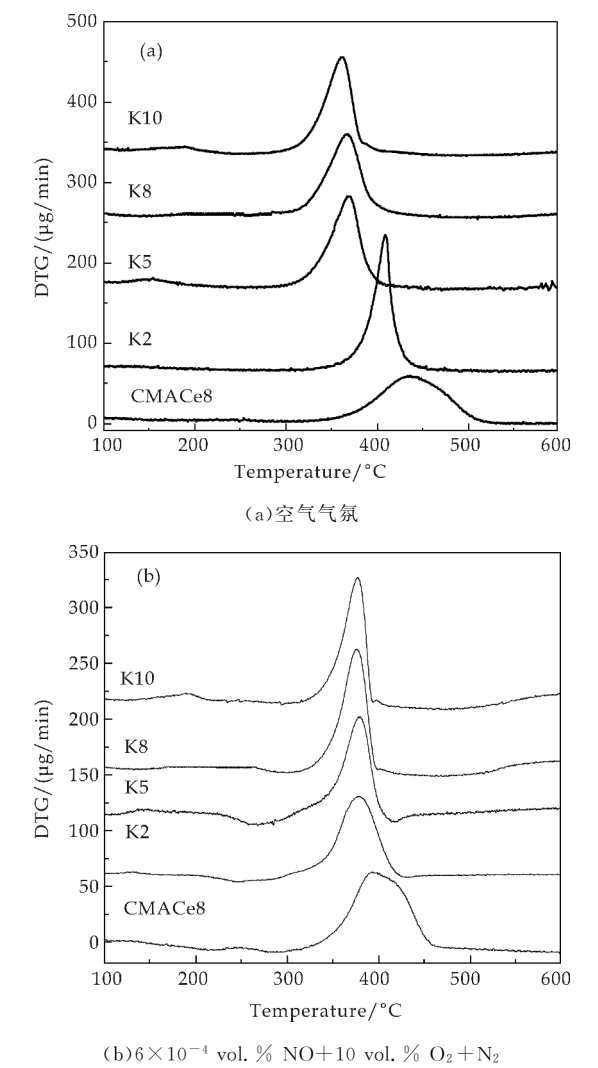


图 5 不同气氛下碳烟燃烧的 DTG 谱图

2.6 NO<sub>x</sub> 储存与同时消除活性

图 6 为各催化剂上 NO<sub>x</sub> 的储存曲线,对每条曲线来说,起始值代表进气中 NO<sub>x</sub> 的初始浓度,低于或高于此值分别表明 NO<sub>x</sub> 的吸附和脱附. NO<sub>x</sub> 的吸附量通过吸附曲线的积分面积进行计算,如表 2 所示.可以看出,随着催化剂 K 负载量的增加,NO<sub>x</sub> 储存量(NSC)显著提高.认为是因为碱金属的掺杂,一方面增强了催化剂的表面碱性,使得酸性气体 NO<sub>x</sub> 更容易在催化剂上储存.另一方面,促使活性氧物种的释放,有效地促进了 NO<sub>2</sub> 分子的生成,这被认为是 NO<sub>x</sub> 储存过程中首要的也是关键的一个步骤<sup>[16]</sup>.

| 表 2 催化剂上 NO <sub>x</sub> 的储存量和消除速率 |                                                                        |                                        |
|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Sample                             | NO <sub>x</sub> Storage Capacity<br>/(μmol · g <sup>-1</sup> catalyst) | NO <sub>x</sub> Reduce<br>Percentage/% |
| CMACe8                             | 336                                                                    | 15                                     |
| K2                                 | 405                                                                    | 28                                     |
| K5                                 | 577                                                                    | 2                                      |
| K8                                 | 679                                                                    | 1                                      |
| K10                                | 664                                                                    | 0                                      |

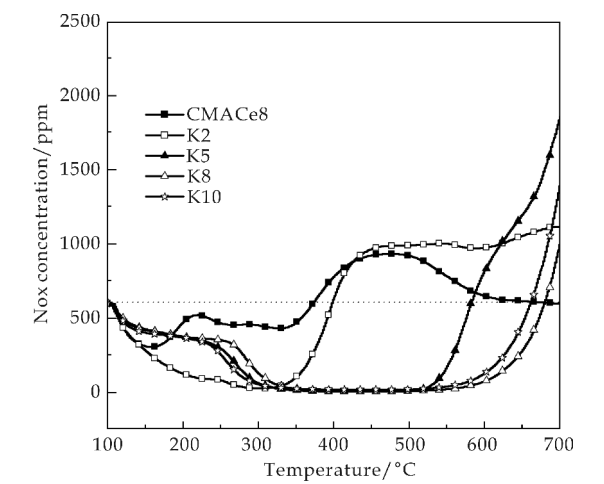


图 6  $6 \times 10^{-4}$  vol. % NO+10 vol. % O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> 气氛下催化剂上 NO<sub>x</sub> 的储存曲线

图 7 为微反床层为催化剂 K2 或者 soot+K2 时,出气口中 NO<sub>x</sub> 的浓度,反应气氛为  $6 \times 10^{-4}$  vol. % NO 和 10% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 为平衡气,升温速率为 10 °C/min. 点划线代表进气中 NO<sub>x</sub> 的浓度,此线之上或之下分别代表着 NO<sub>x</sub> 吸附/还原和 NO<sub>x</sub> 脱附的发生. 如图 7 所示,在低温区范围 (< 290 °C),soot+K2 和 K2 催化剂床层上 NO<sub>x</sub> 吸附曲线是类似的,但是在更高温度下 NO<sub>x</sub> 吸附曲线呈现出了明显的差异. 催化剂床层中有碳烟存在时,soot+K2 床层在 290 °C ~ 418 °C 范围内,NO<sub>x</sub> 的浓度比 K2 上的高,表明碳烟促使 NO<sub>x</sub> 发生脱附. 然后在 362 °C 出现了一个尖锐的 NO<sub>x</sub> 脱附峰,对依照图 5(b)中的 DTG 曲线,这个峰出现在碳烟起燃之后,所以认为是由于碳烟燃烧放热导致的硝酸盐和/或亚硝酸盐分解,迅速释放出 NO<sub>x</sub> 所致. 很快

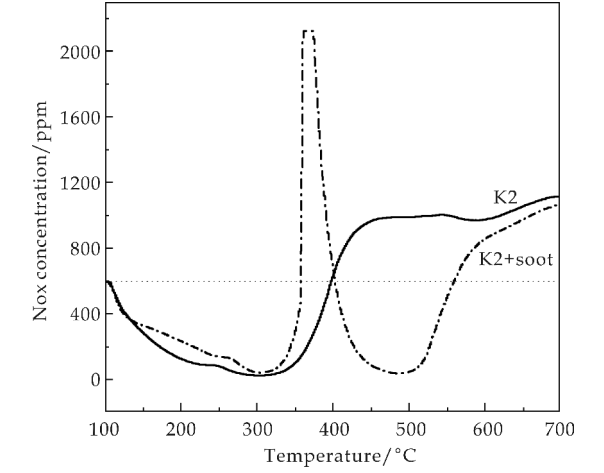


图 7  $6 \times 10^{-4}$  vol. % NO+10 vol. % O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> 气氛下有无碳烟存在时催化剂上 NO<sub>x</sub> 的储存曲线

地,又出现了 NO<sub>x</sub> 浓度的下降,认为是 NO<sub>x</sub> 被残

留的碳烟所还原,即实现共同消除. 催化剂的消除速率如表 2 所示,从表 2 中可以看出,K2 样品消除速率达到最大,催化活性较为理想. 但对于 K5、K8 和 K10 样品,NO<sub>x</sub> 消除效率接近 0. 结合催化剂的储存曲线,认为是由于高负载量的样品,催化剂上储存的硝酸盐相对过多,碳烟的量相对变少,使得 NO<sub>x</sub> 的消除速率大大降低. 这与碳烟活性也是相对应的.

3 结论

- (1)Ce 部分地掺入了 Co 基水滑石前驱体层板,更好地发挥了与 Co 的相互作用. 碱金属 K 负载后,催化剂的活性较大提高,对比碳烟燃烧活性和同时消除活性,K 的最佳负载量为 2%.
- (2)负载 K 后样品具有较高活性的原因一是 K 的碱性较强,利于 NO<sub>x</sub> 气体的吸附储存,另一方面是由于 K 与 Mg(Al)物种的强相互作用使得被释放的活性 Co 物种增加. 另外,由于尖晶石相 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Mg(Al)-O 中的键被削弱,晶格氧的移动性也得到了增强,催化剂活性提高.

参考文献

[1] 于学华,韦岳长,刘 坚,等. 柴油车尾气排放 PM2.5 氧化消除催化剂的设计、制备与催化作用[J]. 中国科学·化学,2014,44(12):1 905-1 922.

[2] Herner J D, Hu S,Robertson W H, et al. Effect of advanced aftertreatment for PM and NO<sub>x</sub> control on heavy-duty diesel truck emissions[J]. Environmental Science & Technology,2009,43(15):5 928-5 933.

[3] Van Setten B, Makkee M, Moulijn J A. Science and technology of catalytic diesel particulate filters[J]. Catalysis Review,2001,43(4):489-564.

[4] Bayram B, Soykal I I, Von Deak D, et al. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Investigation of cobalt coordination environment under reaction conditions[J]. Journal of Catalysis,2011,284(1):77-89.

[5] Liotta L F, Di Carlo G, Pantaleo G, et al. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> interaction and catalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2006,66

(3-4):217-227.

[6] Yu J J, Jiang Z, Zhu L, et al. Adsorption/desorption studies of NO<sub>x</sub> on well-mixed oxides derived from Co-Mg/Al hydrotalcite-like compounds[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006,110(9):4 291-4 300.

[7] Dai F F, Meng M, Li Z Q, et al. Performance of Ce substituted hydrotalcite-derived mixed oxide catalysts Co<sub>2.5</sub> Mg<sub>0.5</sub> Al<sub>1-0.0x</sub>Ce<sub>0.0x</sub>O used for soot combustion and simultaneous NO<sub>x</sub>-soot removal[J]. Fuel Processing Technology,2012,104:43-49.

[8] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays:Preparation,properties and application[J]. Catalysis Today,1991,11(2):173-301.

[9] Braterman P S, Xu Z P, Yarberry F, et al. Handbook of Layered Materials[M]. New York:Marcel Dekker Inc. , 2004.

[10] Daza C E, Gallego J, Moreno J A, et al. CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides[J]. Catalysis Today,2008,133-135:357-366.

[11] Morales F, Grandjean D, Mens A, et al. X-ray absorption spectroscopy of Mn/Co/TiO<sub>2</sub> fischer tropsch catalysts: Relationships between preparation method, molecular structure, and catalyst performance[J]. Journal of Physical Chemistry B,2006,110(17):8 626-8 639.

[12] Luo J Y, Meng M, Li X, et al. Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> and Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation[J]. Journal of Catalysis,2008,254(2):310-324.

[13] Meng M, Zha Y Q, Luo J Y, et al. A study on the catalytic synergy effect between noble metals and cobalt phases in Ce-Al-O supported catalysts[J]. Applied Catalysis A: General,2006,301(2):145-151.

[14] Arnoldy P, Moulijn J A. Temperature-programmed reduction of CoOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1985,93(1):38-54.

[15] Zhang Z L, Zhang Y X, Wang Z P, et al. Catalytic performance and mechanism of potassium-supported Mg-Al hydrotalcite mixed oxides for soot combustion with O<sub>2</sub> [J]. Journal of Catalysis,2010,271(1):12-21.

[16] Ito K, Kishikawa K, Watajima A, et al. Soot combustion activity of NO<sub>x</sub>-sorbing Cs-MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts [J]. Catalysis Communication,2007,8(12):2 176-2 180.

【责任编辑:陈 佳】





\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0117-05

# 单体结构对酶促合成脂肪族聚酯聚合度的影响

李成涛<sup>1</sup>, 张 敏<sup>1,2</sup>, 赵 莹<sup>2</sup>

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

**摘 要:**选择具有不同碳链长度、其它官能团和空间效应的单体,在 80 ℃ 的二苯醚体系中,采用固定化南极假丝酵母脂肪酶 N435 催化缩聚,得到一系列的脂肪族聚酯.利用核磁共振氢谱<sup>1</sup>H NMR 表征了所得产物的化学结构,凝胶渗透色谱 GPC 分析了相对分子质量及分布,并计算了聚合度.研究表明:单体中等链长的 1,5-戊二醇 PeDO 得到的聚合物的聚合度最高,短碳链的二醇难聚合,长碳链的己二酸二乙酯 DEA 反应活性高于丁二酸二乙酯 DES;单体中官能团的位置、侧基的诱导效应与空间效应都会影响聚合度;单体与酶分子的氢键作用也对聚合度有一定的影响.

**关键词:**脂肪酶 N435; 脂肪族聚酯; 单体结构; 聚合度  
**中图分类号:**O631.5 **文献标志码:**A

## Effects of monomer structure on the polymerization degree of enzymatic catalysis synthesis aliphatic polyesters

LI Cheng-tao<sup>1</sup>, ZHANG Min<sup>1,2</sup>, ZHAO Ying<sup>2</sup>

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

**Abstract:** In this research, a series of aliphatic polyesters were catalytic condensated by immobilized candida antarctica lipase N435 with different carbon chain length, functional groups and three-dimensional structure monomer in 80 ℃ of diphenyl ether system. Their chemical structure was characterized by <sup>1</sup>H NMR, the relative molecular mass and distribution was analysed with GPC, the degree of polymerization was calculated too. The result shows that, the degree of polymerization of the aliphatic polyester which synthesized with the monomer has equal molecular chain length such as 1,5 - butyl glycol (PeDO) was highest, but if synthesized with the monomer has short carbon chain such as diol, the polyester was difficult to synthesis, and the reactivity of the monomer has long carbon chain adipic acid diethyl (DEA) was higher than succinic acid diethyl (DES). The location of the functional groups in the monomer, induction effect of side chain groups and space effect will affect the degree of polymerization. The hydrogen bonding interaction between monomer and enzyme molecules also affect the degree of polymerization.

**Key words:** lipase N435; aliphatic polyesters; monomer structure; degree of polymerization

\* 收稿日期:2017-04-16

基金项目:陕西省技术转移与重点科技成果推广计划项目(2016CG-10); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-21)

作者简介:李成涛(1981—),男,安徽阜阳人,讲师,博士,研究方向:生物降解材料

## 0 引言

脂肪族聚酯为一类环境友好高分子材料,因其主链结构中含有易水解的酯键,能够在环境中被微生物降解,成为世界关注的研究之一<sup>[1-5]</sup>.但是,传统的脂肪族聚酯的合成多为化学合成,且合成所用的催化剂一般为有机金属催化剂,化学合成方法存在有毒金属催化剂残留、高温高压、多伴有副反应发生等缺点,尤其是所用的金属催化剂大多数具有毒性,且无法从合成产物中分离<sup>[6]</sup>.合成产物的金属残留问题,一定程度上限制了脂肪族聚酯在食品包装、医用卫生等领域的应用.脂肪酶作为一种绿色环保的生物催化剂,具有催化条件温和、选择性高、反应条件温和,很少或几乎没有副反应,能低耗、可控性好、可回收再利用等优点<sup>[7-9]</sup>.随着对生物酶制剂的开发和应用,酶催化合成脂肪族聚酯为合成方法开辟了一条新的途径<sup>[9]</sup>.酶催化合成脂肪族聚酯是利用生物酶对酯键的识别与催化,通过酶的酰化-释放过程,将小分子单体的末端羰基与羟基相互链接,不断增长成高分子链的聚酯<sup>[10,11]</sup>.

最初,酶催化反应在开环聚合中成功应用,且开环聚合不会产生小分子副产物,所得产物分子量较高<sup>[12]</sup>.随后,在缩聚反应中的研究也逐渐增多.研究发现,在缩聚反应中采用二元酸酯代替二元酸,进行酯交换反应,酶催化活性高,反应过程中生成的小分子为醇,比水更容易从体系中逸出,产物的分子量也有所提高.Indra K. Varma 等<sup>[13]</sup>用二元酸乙烯酯与二元醇进行酶催化酯交换反应合成脂肪族聚酯,生成的乙烯醇重排成不溶于体系的酮,更易脱除且不发生逆反应.国内对脂肪族聚酯的酶催化研究起步较晚.杨金明等<sup>[14]</sup>采用多级循环真空法在无溶剂和二苯醚体系下利用 N435 催化合成 PBS,重均分子量可达  $5\,259\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .任立伟等<sup>[10]</sup>报道了液-固体系下脂肪酶 N435 催化合成 PBS,分子量有所突破,数均分子质量最大可达  $50\,800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .Guangji Li 等<sup>[11]</sup>在脂肪酶 N435 催化 1,8-辛二醇和己二酸直接缩聚反应中,加入了含有羟基的 L-苹果酸进行共聚,得到  $M_w = 7\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  的共聚酯.

目前,对酶促合成脂肪族聚酯的研究主要集中在酶的种类<sup>[15]</sup>、反应体系<sup>[16-18]</sup>、聚合方法<sup>[19]</sup>等方面.虽然酶催化合成仍存在如产物分子量低、反应时间长等缺点,但是,绿色环保的方法是今后的发展趋势,相信随着研究的深入,越来越多的难题将会被攻克,酶催化合成脂肪族聚酯的工业化发展指

日可待.本文针对不同单体结构对酶促合成聚酯聚合度的影响进行了研究,详细探讨了单体的碳链长度、官能团的位置、侧基的诱导效应及空间效应对产物聚合度的影响,为酶促合成脂肪族聚酯的产业化提供理论指导和基础数据.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:固定化南极假丝酵母脂肪酶 CA(Novozym435,简称 N435),物理吸附于大孔树脂 VPOC1600,酶活力  $10\,000\text{ plu/g}$ ,最佳作用温度为  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,日本诺维信公司;丁二酸二乙酯(DES),己二酸二乙酯(DEA),乙二醇(EG),1,2-丙二醇(PG),1,3-丙二醇(PrDO),丙三醇(GLY),新戊二醇(NPG),1,4-丁二醇(BDO),1,4-环己烷二甲醇(CHDM),1,5-戊二醇(PeDO),1,6-己二醇(HDO),1,8-辛二醇(ODO),1,9-壬二醇(NDO),1,10-癸二醇(DDO),二甘醇(DEG),二乙醇胺(DEA'),聚乙二醇-200(PEG-200),二苯醚,无水乙醇,均为化学纯,未经处理直接使用,西安化学试剂有限公司;三氯甲烷,HPLC 级,天津科密欧化学试剂有限公司.

(2)主要仪器:Bruker DPX 300 NMR 核磁共振仪(德国 Bruker 公司);P230 型凝胶渗透色谱仪(大连依利特分析仪器有限公司).

### 1.2 实验步骤

以脂肪酶 N435 为催化剂,在二苯醚体系中,选择具有不同链长、官能团和立体结构的单体进行酶促酯交换反应,反应方程式如图 1 所示.

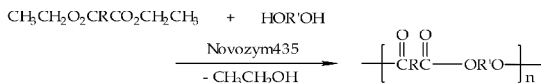


图 1 N435 催化合成聚合物的反应式

具体步骤为:将二元醇和二酯以摩尔比 1:1 加入三口烧瓶,再加入溶剂二苯醚(200 wt%,以底物质量计算)、水(0.1 wt%)和 N435(5 wt%),加热搅拌,控制反应温度为  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,反应 3 h;减压并调节真空度至  $-725\text{ mmHg}$ ,反应 1 h;恢复常压,反应 2 h;重复上述操作至反应 24 h,终止反应.将反应混合物倒入无水乙醇,过滤;滤饼用三氯甲烷溶解,过滤,回收 N435;滤液缓慢倒入无水乙醇,搅拌,待生成白色沉淀后抽滤,白色滤饼即为目标产物;将滤饼放在真空干燥箱,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  真空干燥 24 h.

### 1.3 聚合物的平均聚合度计算方法

脂肪族聚酯的平均聚合度( $\overline{DP}$ )的计算公式如

下:

$$\overline{DP} = n = \frac{M}{M_o} \tag{1}$$

式(1)中: $n$  为聚合物重复单元数; $M$  为聚合物相对分子质量; $M_o$  为聚合物重复单元分子质量.

1.4 测试表征方法

将聚酯样品用含四甲基硅烷(TMS)的氘代氯仿( $CDCl_3$ )溶解,进行 $^1H$  NMR 测试.采用 GPC 对产物相对分子质量及分布进行测定,以三氯甲烷(HPLC 级)为流动相,流速  $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,样品浓度为  $3\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,以 Shodex 窄分布的聚苯乙烯标准样品绘制标准曲线.

2 结果与讨论

2.1 单体结构对脂肪族聚酯聚合度的影响

在相同的反应条件下,分别以二元醇碳原子数为 2~10 的 EG、PrDO、BDO、PeDO、HDO、ODO、NDO 和 DDO 为单体,与 DES 进行反应,合成一系列脂肪族聚酯,研究二元醇链长对聚合度的影响;随后,以碳链更长的 DEA 与不同二元醇进行反应,对比研究二元酸单元的分子链长对聚合度的影响.

图 2 与图 3 分别为聚丁二酸戊二醇酯(PPeS)和聚己二酸癸二醇酯(PDA)的 $^1H$  NMR 图,由于不同单体链长脂肪族聚酯的 $^1H$  NMR 图出峰情况相似,仅化学位移( $\delta$ )有微小差别,将聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚丁二酸己二醇酯(PHS)、聚丁二酸辛二醇酯(POS)、聚丁二酸壬二醇酯(PNS)、聚丁二酸癸二醇酯(PDS)、聚己二酸丙二醇酯(PPrS)、聚己二酸丁二醇酯(PBA)、聚己二酸戊二醇酯(PPeA)、聚己二酸己二醇酯(PHA)、聚己二酸辛二醇酯(POA)和聚己二酸壬二醇酯(PNA)的 $^1H$  NMR 数据以表格形式列出,如表 1 所示.

| Polyester | $\delta / \text{ppm}$  |                        |                              |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------------|
|           | $-\text{CH}_2-$        | $-\text{COCH}_2-$ (4H) | $-\text{CH}_2\text{O}-$ (4H) |
| PBS       | 1.71 (4H)              | 2.63                   | 4.12                         |
| PPeS      | 1.39 (2H), 1.69 (4H)   | 2.62                   | 4.09                         |
| PHS       | 1.38 (4H), 1.63 (4H)   | 2.62                   | 4.08                         |
| POS       | 1.32 (8H), 1.62 (4H)   | 2.62                   | 4.08                         |
| PNS       | 1.30 (10H), 1.62 (4H)  | 2.62                   | 4.08                         |
| PDS       | 1.30 (12H), 1.62 (4H)  | 2.62                   | 4.10                         |
| PPrS      | 1.66 (4H), 1.97 (2H)   | 2.34                   | 4.15                         |
| PBA       | 1.71 (8H)              | 2.34                   | 4.10                         |
| PPeA      | 1.43 (2H), 1.66 (8H)   | 2.33                   | 4.07                         |
| PHA       | 1.38 (4H), 1.66 (8H)   | 2.32                   | 4.06                         |
| POA       | 1.33 (8H), 1.66 (8H)   | 2.32                   | 4.08                         |
| PNA       | 1.31 (10H), 1.66 (8H)  | 2.32                   | 4.06                         |
| PDA       | 1.30 (12H), 1.66 (10H) | 2.32                   | 4.05                         |

由表 2 和图 4 可知,碳原子数为 3 的 EG 和 PrDO 与 DES 无法聚合;BDO 反应聚合度很低,仅

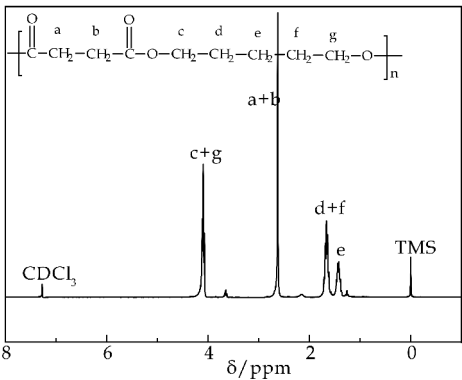


图 2 PPeS 的 $^1H$ NMR 图谱

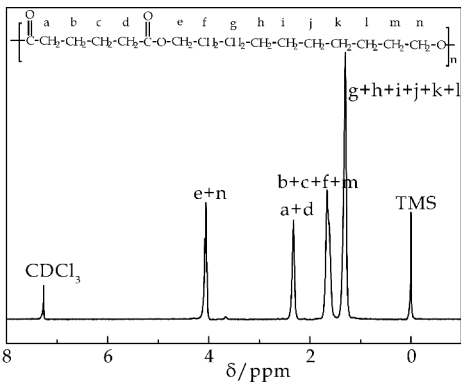


图 3 PDA 的 $^1H$ NMR 图谱

能得到低聚物;碳原子数为 5 的 PeDO 与 DES 所得产物的聚合度最高( $\overline{DP}=145$ );碳原子数为 6 的 HDO 所得产物的聚合度为 67;碳原子数为 8~10 的 ODO、NDO 和 DDO 所得产物的聚合度相当,略低于 HDO.这可能是由于 EG 分子链最短,两端羟基相互影响,极性大,EG 的强极性会夺去酶催化所必需的结合水,且反应过程中 EG 与其它底物不互溶,导致底物与底物、底物与酶的接触困难,影响酶活性;PrDO 性质与 EG 类似,同样难发生反应;BDO 与 DES 聚合产物 PBS 的熔点较高( $T_m=114\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  的反应条件下,当聚合度达到一定程度,产物与体系不相容,影响进一步聚合.脂肪酶催化聚合是通过酶的催化三元体进攻羧或酯上的羰基,先形成四面体过渡态,然后脱去小分子水或醇,形成酰基化酶,醇分子亲核进攻酰基化碳,经另一个四面体过渡态,释放酶分子,形成酯键.从催化机理上分析,长碳链的二醇两端基相互影响小,分子链柔顺性好,反应活性更高.

DEA 能够与短碳链的 PrDO 反应;与 BDO 反应的聚合度比 DES 高;与长碳链的二元醇反应的聚合度与 DES 相差不大.这与二元酸二酯的分子链柔顺性有关.脂肪酶的催化位点分为  $M_L$  区、疏

水腔和隧道区三个区域,催化过程中,酸结合于疏水腔和隧道区,而酸分子链的柔顺性会影响其与催化区域的结合和反应活性,从而影响聚合度. DES 的分子链短,柔顺性差,不易结合,所以聚合度低.

表 2 含有不同长度单体的脂肪族聚酯的相对分子量和平均聚合度

| Polyester | monomer |      | Mn/<br>(g·mol <sup>-1</sup> ) | Mw/<br>(g·mol <sup>-1</sup> ) | Mw/Mn | $\overline{DP}$ |
|-----------|---------|------|-------------------------------|-------------------------------|-------|-----------------|
| PBS       | DES     | BDO  | 3 703                         | 5 295                         | 1.43  | 22              |
| PPeS      |         | PeDO | 27 043                        | 36 981                        | 1.37  | 145             |
| PHS       |         | HDO  | 13 393                        | 16 338                        | 1.22  | 67              |
| POS       |         | ODO  | 13 343                        | 19 825                        | 1.49  | 59              |
| PNS       |         | NDO  | 12 274                        | 17 818                        | 1.45  | 51              |
| PDS       |         | DDO  | 13 668                        | 21405                         | 1.57  | 53              |
| PBA       | DEA     | BDO  | 11 207                        | 15 614                        | 1.39  | 56              |
| PPeA      |         | PeDO | 22 553                        | 27 851                        | 1.23  | 105             |
| PHA       |         | HDO  | 17 456                        | 21 887                        | 1.25  | 77              |
| POA       |         | ODO  | 13 922                        | 21 342                        | 1.53  | 54              |
| PNA       |         | NDO  | 23 257                        | 35 830                        | 1.54  | 54              |
| PDA       |         | DDO  | 18 687                        | 25 895                        | 1.61  | 65              |

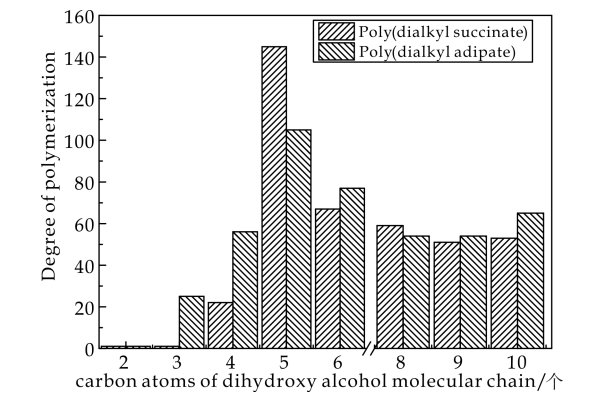


图 4 单体主链 C 原子数对聚合物聚合度的影响

2.2 单体主链官能团位置对酶促合成脂肪族聚酯聚合度的影响

以分子主链中具有醚键(—O—)的 DEG、PEG-200 和具有亚氨基(—NH—)的 DEA' 三种二元醇(如图 5 所示),分别与 DES、DEA 反应,研究单体主链中杂原子对酶促合成聚酯聚合度的影响.

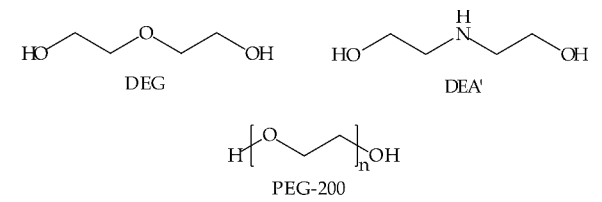


图 5 主链中二元醇和其它功能基团化学结构

图 6 为聚己二酸二甘醇酯(PDEGA)的<sup>1</sup>H NMR 图. 与之相比,聚丁二酸二甘醇酯(PDEGS)无—CH<sub>2</sub>—的质子峰,聚己二酸二甘醇酯(PDEGA)、聚丁二酸二甘醇酯(PDEGS)和聚己二酸聚乙二醇酯(PPEGA)数据如表 3 所示.

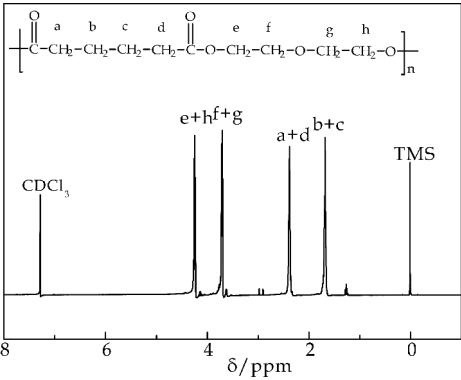


图 6 PDEGA 的<sup>1</sup>H NMR 图谱

表 3 分子主链中含有不同功能基团的脂肪族聚酯<sup>1</sup>H NMR

| Polyester | $\delta$ / ppm        |                          |                                     |                       |
|-----------|-----------------------|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
|           | CH <sub>2</sub> —(4H) | —COCH <sub>2</sub> —(4H) | —CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> — | —CH <sub>2</sub> OCO— |
| PDEGS     | —                     | 2.70                     | 3.72 (4H)                           | 4.27 (4H)             |
| PDEGA     | 1.68                  | 2.38                     | 3.71(4H)                            | 4.25(4H)              |
| PPEGA     | 1.66                  | 2.36                     | 3.66(m×4H)                          | 4.23(m×4H)            |

表 4 为分子主链中含有不同功能基团脂肪族聚酯的相对分子量和平均聚合度数据. 由表 4 可知,与相同链长的 PeDO 相比,DEG 与 DES 和 DEA 反应的聚合度均较低. 其中,DEG 与 DES 反应仅能得到 $\overline{DP}=6$ 的低聚物. 这可能是由于主链中的醚键影响了羟基中氧原子的电负性,亲核进攻能力减弱;也可能是醚键与酶疏水腔的氨基酸残基相互作用,改变了酶的催化结构,影响酶活,导致聚合度无法增加. 具有亚氨基的 DEA' 与 DEA 无法聚合,这可能是由于亚氨基能够发生氢键作用,对酶活性的影响较大,所以亚氨基对聚合度的影响比醚键更显著. PEG-200 与 DEA 反应可得到 $\overline{DP}=14$ 的低聚物,与 DEG 相比,聚合度较低,说明长链二醇比短链二醇难聚合.

表 4 分子主链中含有不同功能基团脂肪族聚酯的相对分子量和平均聚合度

| Polyester | monomer |         | Mn/<br>(g·mol <sup>-1</sup> ) | Mw/<br>(g·mol <sup>-1</sup> ) | Mw/Mn | $\overline{DP}$ |
|-----------|---------|---------|-------------------------------|-------------------------------|-------|-----------------|
| PDEGS *   | DES     | DEG     | 1 054                         | 1 290                         | 1.20  | 6               |
| PDEGA *   | DEA     | DEG     | 8 020                         | 18 149                        | 2.26  | 37              |
| PPEGA *   |         | PEG-200 | 5 430                         | 11 797                        | 2.17  | 14              |
| PDEAA *   |         | DEA'    | —                             | —                             | —     | —               |

\* Reaction condition: 80 °C, 24 h, solvent-free condition.

2.3 单体立体结构对酶促合成脂肪族聚酯聚合度的影响

以具有不同侧基、环状结构的二元醇(如图 7 所示)与 DES 或 DEA 反应,研究二元醇立体结构对聚合度的影响.

图 8、9、10 分别为聚丁二酸 1,2-丙二醇酯(PPGS)、聚己二酸新戊二醇酯(PNPGS)和聚己二酸环己烷二甲醇酯(PCHDMA)的<sup>1</sup>H NMR 图,PPGS、PNPGS、PCHDMA 和聚丁二酸环己烷二甲醇酯(PCHDMS)数据如表 5 所示. 其中,PCHD-



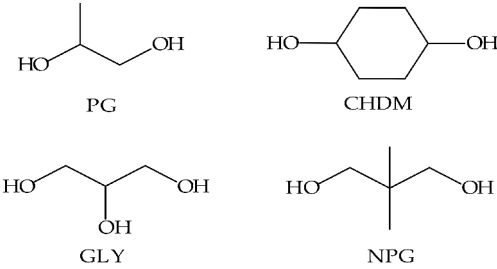


图 7 具有不同空间结构二元醇的化学结构  
MA 分别在 1.01~1.81 之间和 3.93~4.02 之间出现峰的裂分,这是由于 CHDM 具有船式和椅式两种构型.

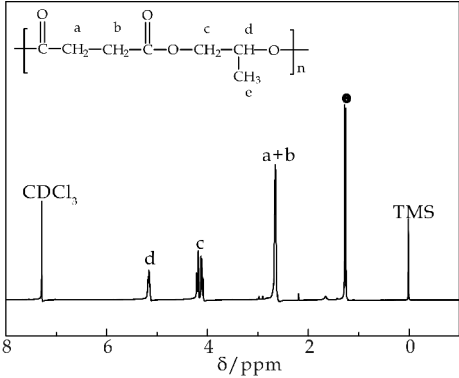


图 8 PPGS 的<sup>1</sup>HNMR 图谱

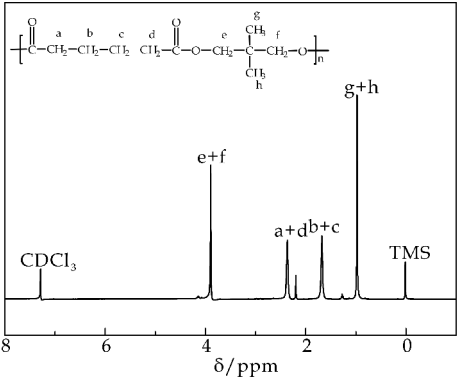


图 9 PNPGS 的<sup>1</sup>HNMR 图谱

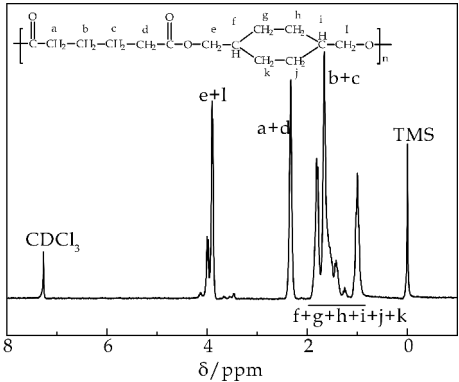


图 10 PCHDMA 的<sup>1</sup>HNMR 图谱

表 5 含有不同空间结构单体的脂肪族聚酯<sup>1</sup>HNMR

| Polyester | $\delta$ / ppm                           |                              |                                    |
|-----------|------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
|           | $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2-/-\text{CH}-$ | $-\text{COCH}_2-(4\text{H})$ | $-\text{CH}_2\text{O}-(4\text{H})$ |
| PPGS      | 1.27(3H),5.17(1H)                        | 2.65                         | 4.13,4.18                          |
| PNPGS     | 0.98(6H),1.68(4H)                        | 2.37                         | 3.90                               |
| PCHDMS    | 1.00-1.82(10H,t,c)                       | 2.62                         | 3.93-4.02(t,c)                     |
| PCHDMA    | 1.01-1.81(16H,t,c)                       | 2.33                         | 3.91-4.01(t,c)                     |

表 6 为含有不同空间结构单体脂肪族聚酯的相对分子量和平均聚合度数据. 由表 6 可知,与 EG 相比,带有一个甲基取代基的 PG 能够与 DES 发生反应,生成低聚酯( $\overline{DP}=7$ ). 这可能是由于甲基的供电子作用使 DES 的羟基电负性更强,更易亲核进攻二酯的羰基碳. 与 PrDO 相比,带有羟基的 GLY 不发生反应,带有两个甲基的 NPG 虽可发生反应,但聚合度较 PrDO 低. 虽然 GLY 上羟基为供电子基,也是反应官能团,但 GLY 的强极性,与 EG 相似,影响体系相容性,且羟基氢键作用会影响酶分子的三级结构,影响酶活,均能影响聚合度. NPG 结构中具有两个供电子的甲基,但该甲基并未处于  $\alpha$  位,供电子作用不大,且两个侧基的空间位阻较大,影响其与脂肪酶催化区域的结合,反应活性受影响.

具有六元环结构的 CHDM 反应活性较高,研究发现在反应初期 CHDM 的反应速率较快. 相比于线性结构的 HDO 和 ODO,无论是与 DES 还是 DEA 聚合,其聚合度略低,但其反应活性远高于短碳链二元醇. PCHDMS 和 PCHDMA 的<sup>1</sup>H NMR 表明,其环状结构具有船式和椅式两种构型. 虽然,其环状结构具有一定的空间位阻,但其分子链并未有明显的刚性,故与酶催化区域的结合受到的影响不大.

表 6 含有不同空间结构单体脂肪族聚酯的相对分子量和平均聚合度

| Polyester | monomer | Mn/                                  | Mw/                                  | Mw/Mn  | $\overline{DP}$ |    |
|-----------|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------|-----------------|----|
|           |         | ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |        |                 |    |
| PPGS      | DES     | PG                                   | 1 118                                | 1 329  | 1.19            | 7  |
| PCHDMS    |         | CHDM                                 | 8 887                                | 12 079 | 1.36            | 39 |
| PCHDMA    | DEA     | CHDM                                 | 13 343                               | 19 825 | 1.49            | 59 |

\* Reaction condition:80 ℃,24 h,solvent-free condition.

3 结论

对二元醇而言,碳原子数为 5 的二元醇 PeDO 反应得到的产物聚合度最高,短碳链二醇难聚合;对二元酸二酯而言,长链的 DEA 反应活性高于短链的 DES. 单体主链官能团的诱导效应和氢键作用能够影响酶促缩聚反应的聚合度. 单体侧基的诱导效应和空间效应也会影响反应产物的聚合度.

(下转第 127 页)



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0122-06

# P(BMA/2-EHM/St)高吸油树脂 的制备及性能研究

杨军胜<sup>1</sup>, 关悦<sup>1</sup>, 张昭<sup>1,2</sup>, 袁恒超<sup>1</sup>, 袁启明<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 咸阳职业技术学院, 陕西 咸阳 712000)

**摘要:**以甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸异辛酯(2-EHM)和苯乙烯(St)为原料,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,聚乙烯醇(PVA)为分散剂,二乙烯基苯(DVB)为交联剂,应用悬浮聚合法合成了 P(BMA/2-EHM/St)高吸油树脂. 研究了聚合温度、单体配比、引发剂用量、交联剂用量和分散剂用量对树脂吸油倍率的影响,并采用傅里叶红外光谱和热重分析对其进行结构表征及热性能分析. 结果表明:当  $w(\text{St})=60\%$ 、 $m(2\text{-EHM}):m(\text{BMA})=1:1$ 、 $w(\text{BPO})=1.7\%$ 、 $w(\text{DVB})=0.5\%$ 、 $w(\text{PVA})=3\%$ ,聚合温度  $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为  $6\text{ h}$  时,所制得的高吸油树脂吸油倍率最大,对四氯化碳、二氯甲烷、甲苯和二甲苯的吸油倍率分别达到  $28.26\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $21.10\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $14.92\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $13.28\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,所得产物为 BMA/2-EHM/St 三元共聚物,其热稳定性良好,能满足一般使用要求.

**关键词:**高吸油树脂; 甲基丙烯酸异辛酯; 甲基丙烯酸丁酯; 苯乙烯

**中图分类号:**TQ325.7 **文献标志码:**A

## Preparation of poly (BMA / 2-EHM/St)high oil-absorbing resin and study on its oil-absorption properties

YANG Jun-sheng<sup>1</sup>, GUAN Yue<sup>1</sup>, ZHANG Zhao<sup>1,2</sup>, YUAN Heng-chao<sup>1</sup>, YUAN Qi-ming<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xiangyang Vocational Technical College, Xianyang 712000, China)

**Abstract:** The suspension polymerization of styrene(St) and methacrylate esters (butyl methacrylate (BMA) and 2-ethylhexyl methacrylate (2-EHM)) was carried out to prepare tribasic copolymerized oil absorbent resins. The influences of temperature, feed ratio of monomers, initiators, crosslink agents and dispersants on oil-absorptive properties of high oil absorbent resins were studied, meanwhile, the structure and performance of oil absorbent resins were analyzed by FTIR and TGA. And the result shows: at  $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ , reaction time is  $6\text{ h}$ ,  $60\text{ wt}\%$  styrene(St),  $m(\text{BMA}):m(2\text{-EHM})=1:1$ ,  $1.7\text{ wt}\%$  Benzoperoxide(BPO) initiator,  $0.5\text{ wt}\%$  divinylbenzene(DVB) crosslinker and  $3\text{ wt}\%$  polyvinyl alcohol (PVA) as dispersant agent. The maximum oil absorbency to carbon tetrachloride, dichloromethane, toluene and xylene were  $28.26$ ,  $21.10$ ,  $14.92$  and  $13.28\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ , and the product is the tribasic copolymerized oil

\* 收稿日期:2017-06-08

基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2015SF266); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201610708037)

作者简介:杨军胜(1973—),男,陕西白水人,高级工程师,研究方向:功能高分子材料

absorbent resins. It also has good thermal stability to meet the general requirements.

**Key words:** high oil-absorbtion resin; 2-Ethylhexyl methacrylate; butly methacrylate; styrene

## 0 引言

随着工业的不断发展,各类含油液体泄漏事故时有发生,对环境造成极大危害,因此高性能吸油材料的开发具有重大意义.高吸油树脂是通过亲油性单体制备得到的低交联度聚合物,是一种溶胀型的功能高分子材料.具有良好的耐热性和耐寒性,且具备吸油种类多、吸油时不吸水、受压时不漏油及易储藏易运输等优点,是传统吸油材料理想的替代材料<sup>[1-6]</sup>.

我国对高吸油性树脂的研究虽然起步较晚,但是随着石油化学工业的迅速发展,对高效环保类材料的巨大需求量使得我国高吸油性树脂的研究受到广泛的重视.目前,国内高吸油树脂的制备常以苯乙烯及丙烯酸酯类中的长侧链单体,如丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸十二酯(LMA)以及甲基丙烯酸十八酯(SMA)等为原料,采用悬浮聚合法合成高吸油树脂,所制得的高吸油树脂对甲苯的吸附倍率通常在 15~16 g·g<sup>-1</sup>左右,且由于 LMA、SMA 的价格相对昂贵,使得吸油树脂的成本也较高,应用受到了一定的限制.因此,我们选择价格低廉的甲基丙烯酸酯类单体,通过悬浮聚合法合成了一种高吸油树脂,其成本低于其他常用的三元共聚吸油树脂,且由于侧链-CH<sub>3</sub>的存在,增大了分子间的距离,改善吸油树脂的吸油性能<sup>[7-9]</sup>.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及仪器

(1)主要原料:甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸异辛酯(2-EHM)、二乙烯苯(DVB),AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司;苯乙烯(St)、过氧化二苯甲酰(BPO)、聚乙烯醇(PVA),AR,天津市大茂化学试剂厂;四氯化碳、二氯甲烷、甲苯、二甲苯均为市售分析纯;甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异辛酯、苯乙烯和二乙烯基苯均经过 5%NaOH 溶液洗涤三次,去除阻聚剂,并用蒸馏水洗涤数次至中性.

(2)主要仪器:傅立叶红外光谱仪,VECTOR-22 型,德国 BRUKER 公司;TGA Q500 型,美国 TA 公司;电热鼓风干燥箱,101A-1B 型,上海实验仪器有限公司.

### 1.2 高吸油树脂的制备

取一定量的 PVA 和去离子水于三口烧瓶中,搅拌,升温至 60 ℃,使其充分溶解后,继续升温到特定温度,用恒压滴液漏斗在一定时间内滴入计算量 BMA、2-EHM、St 和 DVB 的混合物以及大部分引发剂 BPO,反应一段时间后,加入剩余的 BPO 并继续反应 6 h.反应结束后,过滤,洗涤,烘干至恒重,粉碎,过筛,得到颗粒状吸油树脂.

反应方程式如图 1 所示.

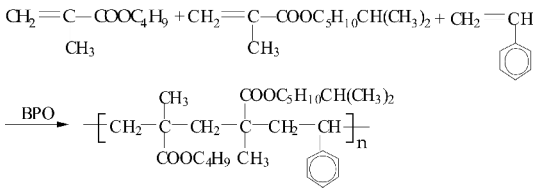


图 1 P(BMA/2-EHMS/St)高吸油树脂制备的反应

### 1.3 高吸油树脂应用性能测试

按照参考文献[10]及文献[11]中的方法测定高吸油树脂的吸油倍率、吸油速率及保油率.

### 1.4 高吸油树脂的表征手段

(1)红外光谱的测定:将制得的树脂干燥粉碎过筛后,采用 KBr 压片法,利用 VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪进行 FTIR 的测定.

(2)树脂热稳定性分析:将干燥的树脂粉碎过筛,在 TGA Q500 型热重分析仪上测定树脂的热稳定性,温度范围:60 ℃~600 ℃,升温速率 10 ℃/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合温度对吸油倍率的影响

在  $w(\text{St})=65\%$ 、 $m(\text{BMA}):m(2\text{-EHM})=1:1$ 、 $w(\text{DVB})=0.5\%$ 、 $w(\text{BPO})=1.6\%$ 、 $w(\text{PVA})=3\%$  时,仅改变聚合温度,探讨温度对树脂吸油倍率(对甲苯,下同)的影响,结果如图 2 所示.随着聚合温度的升高,树脂的吸油倍率呈现先增大后减小的趋势,在温度为 83 ℃ 时,树脂出现吸油峰值.原因可能在于当聚合温度过低时,引发剂分解速率较低,同时引发剂分子运动速率也降低,由于引发剂笼蔽效应和诱导分解的影响,引发

剂不能及时扩散出单体的“小油滴”，导致引发剂自由基失活，体系转化率低，吸油倍率低；而当温度过高时，聚合速率过快，会导致动力学链长降低，致使树脂分子量减小，吸油倍率降低<sup>[12]</sup>。本实验最终确定反应温度为 83 ℃。

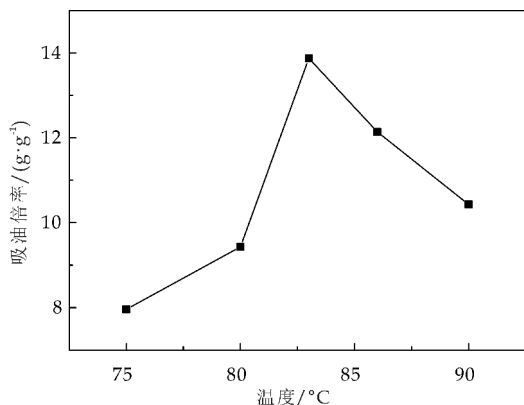


图 2 反应温度对吸油倍率的影响

## 2.2 单体比对吸油倍率的影响

### 2.2.1 苯乙烯用量对吸油倍率的影响

图 3 所示为聚合温度 83 ℃、 $m(\text{BMA}) : m(2\text{-EHM}) = 3 : 1$ 、 $w(\text{DVB}) = 0.5\%$ 、 $w(\text{BPO}) = 1.5\%$ 、 $w(\text{PVA}) = 4\%$  时，St 用量对产品性能的影响。由图 3 可知，不同苯乙烯用量下所制备出的高吸油树脂的吸油性能有所不用，随着用量的增加，吸油能力呈现先增加后降低的趋势，当  $w(\text{St}) = 65\%$  时所制备的吸油树脂吸油倍率较高。因为当 St 用量少时，由于分子链中缺乏刚性结构，分子链较“软”，树脂内部微孔较少，各类油品难以渗透到树脂内部，吸油量减小，且当其用量过少时树脂也难以形成粒状。当 St 用量过多时，高吸油树脂中长碳链单体含量降低，树脂的亲油性降低，吸油倍率降低。

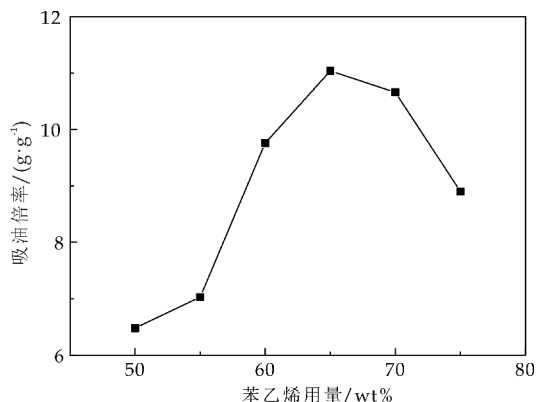


图 3 苯乙烯用量对吸油倍率的影响

### 2.2.2 BMA 与 2-EHM 质量对吸油倍率的影响

在聚合温度为 83 ℃、 $w(\text{St}) = 65\%$ 、 $w(\text{DVB}) = 0.5\%$ 、 $w(\text{BPO}) = 1.5\%$ 、 $w(\text{PVA}) = 4\%$  时，改变 BMA 与 2-EHM 的质量比，探讨两种单体配比对产品性能的影响，结果如图 4 所示。由图 4 可知，随着质量比  $m(\text{BMA}) : m(2\text{-EHM})$  的提高，吸油倍率呈现先升高再降低的趋势，当二者比例为 1 : 1 时，吸油倍率最大。这是由于当 2-EHM 较少时，高分子链中长链少，对油品的吸附能力下降；而当 2-EHM 用量多于 BMA 时，高分子链中长链增多，易缠结，分子链在油品中不易舒展打开<sup>[13]</sup>，亲油性下降，导致吸油能力降低，而实验也证明，在此配比下体系黏度有很大的提高。

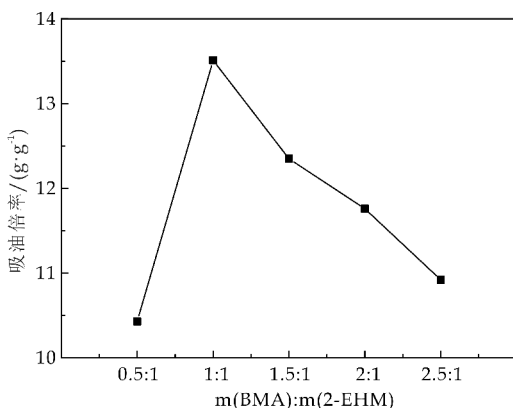


图 4  $m(\text{BMA}) : m(2\text{-EHM})$  对吸油倍率的影响

### 2.3 引发剂用量对吸油倍率的影响

在  $m(\text{BMA}) : m(2\text{-EHM}) = 1 : 1$ ，其它条件同 2.2.2 时，仅改变引发剂 BPO 的用量，探讨其对产品性能的影响，结果如图 5 所示。可以看出，不同引发剂用量下所制备出的高吸油树脂的吸油性能有所不用，随 BPO 用量的增加，吸油倍率先增加后降低，在  $w(\text{BPO}) = 1.6\%$  时达到最大。原因可能在于当引发剂用量较低时，聚合物分子量过大，甚至导致难以形成粒状树脂，所制得的产品吸油倍率不高。当引发剂用量过多时，会导致动力学链长降低，分子量降低，从而导致吸油倍率下降。

### 2.4 交联剂用量对吸油倍率的影响

图 6 所示为交联剂 DVB 不同用量对所制备的高吸油树脂吸油倍率的影响。由图 6 可知，随着交联剂 DVB 用量的增加，树脂的吸油倍率呈现先增加后降低的趋势，当  $w(\text{DVB}) = 0.5\%$  时吸油倍率达到最大。这是因为当交联剂用量较少时，体系交联度过低时，三维交联网络结构过于疏松，对于三维结构的束缚力太小，难以包住被吸附的油品。而



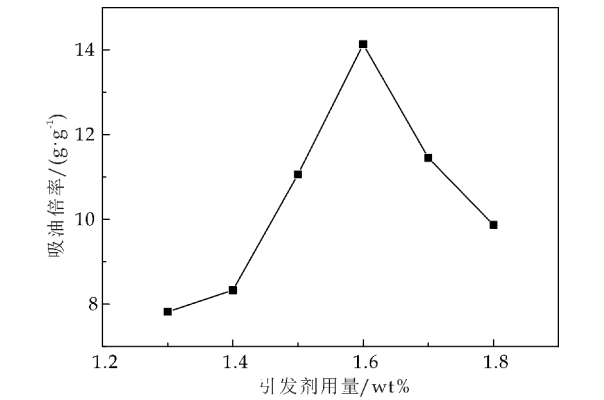


图 5 引发剂用量对吸油倍率的影响

当交联剂用量过大时,交联点密度增加,链间距离降低,分子链难以进行舒展,使得链段运动受阻,因而吸油倍率下降<sup>[7]</sup>.

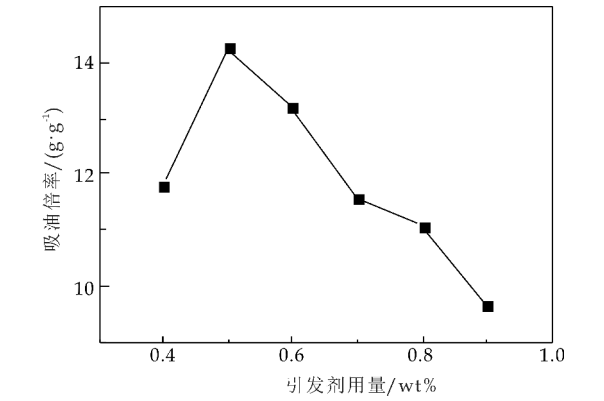


图 6 交联剂用量对吸油倍率的影响

2.5 分散剂用量对吸油倍率的影响

在聚合温度为 83 ℃、 $w(\text{St})=65\%$ 、 $m(\text{BMA}):m(2\text{-EHM})=1:1$ 、 $w(\text{DVB})=0.5\%$ 、 $w(\text{BPO})=1.6\%$ 时,仅改变分散剂 PVA 的用量,探讨其对产品性能的影响,结果如图 7 所示.由图 7 可知,随 PVA 用量的增加,吸油倍率先增加后降低,当  $w(\text{PVA})=3\%$  时吸油倍率达到最大. PVA 用量过小时,不能保证聚合胶体颗粒的分散稳定性,导致聚合体系中的胶体液滴黏结成块,反应不能很好完成;当 PVA 用量过大时,则会残留在高吸油树脂中,影响树脂的网孔结构,油性分子较难进入树脂分子内部,从而降低了高吸油树脂的吸油倍率.适量的分散剂才能使高吸油性树脂的吸油性达到最佳,故选  $w(\text{PVA})=3\%$ .

2.6 正交试验分析<sup>[14]</sup>

在前期单因素实验的基础上,分别以苯乙烯用量、引发剂用量、交联剂用量以及温度为 4 个自变量因素,按照  $L_9(4^3)$  进行正交实验,各因素水平选取如表 1 所示.

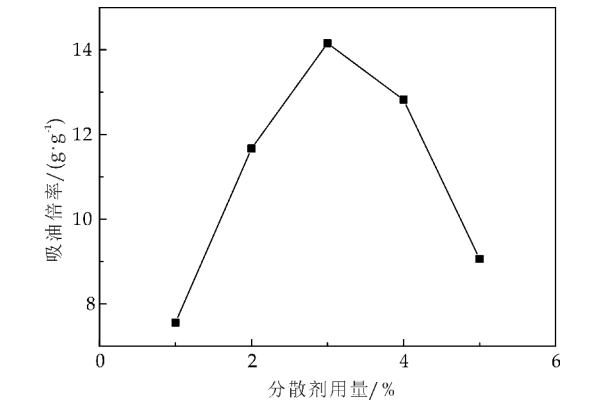


图 7 分散剂用量对吸油倍率的影响

表 1 正交实验因素水平表

|   | 苯乙烯用量<br>/wt% | 引发剂用量<br>/wt% | 交联剂用量<br>/% | 反应温度<br>/℃ |
|---|---------------|---------------|-------------|------------|
|   | A             | B             | C           | D          |
| 1 | 55%           | 1.5%          | 0.5%        | 83℃        |
| 2 | 60%           | 1.6%          | 0.6%        | 86℃        |
| 3 | 65%           | 1.7%          | 0.7%        | 90℃        |

实验结果如表 2 所示.由表 2 的极差分析可知,交联剂用量对树脂吸油倍率的影响最为显著,其次为苯乙烯用量、引发剂用量,温度对吸油倍率的影响相对较小.正交实验结果显示的较优配方为  $A_2B_3C_1D_2$ ,即聚合温度为 86 ℃,  $w(\text{St})=60\%$ ,  $w(\text{DVB})=0.5\%$ ,  $w(\text{BPO})=1.7\%$ .

表 2 正交试验结果

|    | A      | B      | C      | D      | 吸油倍率<br>/(g·g <sup>-1</sup> ) |
|----|--------|--------|--------|--------|-------------------------------|
| 1  | 55     | 1.5    | 0.5    | 83℃    | 12.42                         |
| 2  | 55     | 1.6    | 0.6    | 86℃    | 10.32                         |
| 3  | 55     | 1.7    | 0.7    | 90℃    | 10.38                         |
| 4  | 60     | 1.5    | 0.6    | 90℃    | 11.71                         |
| 5  | 60     | 1.6    | 0.7    | 83℃    | 11.15                         |
| 6  | 60     | 1.7    | 0.5    | 86℃    | 14.24                         |
| 7  | 65     | 1.5    | 0.7    | 86℃    | 9.75                          |
| 8  | 65     | 1.6    | 0.5    | 90℃    | 11.19                         |
| 9  | 65     | 1.7    | 0.6    | 83℃    | 11.3                          |
| k1 | 11.040 | 11.293 | 12.617 | 11.623 |                               |
| k2 | 12.367 | 10.887 | 11.110 | 11.437 |                               |
| k3 | 10.747 | 11.973 | 10.427 | 11.093 |                               |
| R  | 1.620  | 1.086  | 2.190  | 0.530  |                               |

2.7 应用性能测定结果

2.7.1 吸油倍率

以正交实验确定的最优配方制备吸油树脂,分别测定其对四氯化碳、二氯甲烷、甲苯和二甲苯的吸油倍率,结果如表 3 所示.

表 3 树脂对各种油品的吸油倍率

| 油品                            | 四氯化碳  | 二氯甲烷  | 甲苯    | 二甲苯   |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 吸附倍率<br>/(g·g <sup>-1</sup> ) | 28.26 | 21.10 | 14.92 | 13.28 |

## 2.7.2 吸油速率

图 8 所示为树脂对不同油性物质的吸油速率,由图 8 可知,树脂对不同油性物质的吸收速率略有不同,对四氯化碳、二氯甲烷的吸收速率最快,饱和吸油时间为 75 min,对二甲苯的吸收速率最慢,饱和吸油时间约为 200 min.

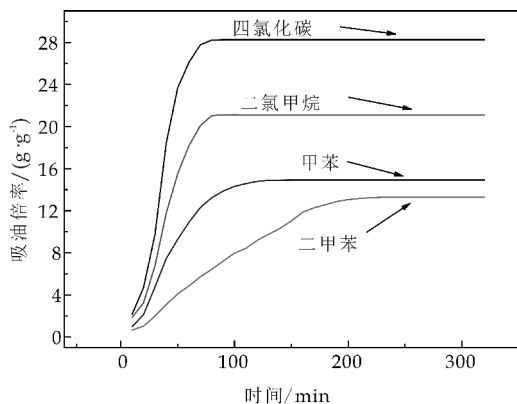


图 8 高吸油树脂的吸油时间

## 2.7.3 保油率测定结果

如图 9 所示,在离心 60 min 后,该高吸油树脂的保油率仍然在 80% 左右,说明该高吸油树脂保油性良好.

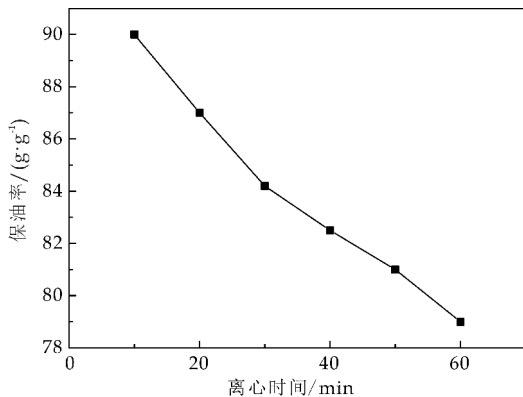


图 9 离心时间对保油率的影响

## 2.7.4 高吸油树脂的红外表征

图 10 为所合成树脂的红外光谱图. 3 673  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是 O—H 键的振动吸收峰,这可能是残留在树脂中 PVA 分子间 O—H 的伸缩振动; 1 731  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是 BMA 及 2-EHM 侧链中羰基的伸缩振动吸收峰, 1 146  $\text{cm}^{-1}$  和 1 261  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为酯基中 C—O 键伸缩振动吸收峰; 1 068  $\text{cm}^{-1}$  和 1 025  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是 C—C 键骨架振动吸收峰, 1 452  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是 C—H 键的面内弯曲振动吸收峰, 这些都能说明高吸油树脂中含有丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯链段. 图中 3 027  $\text{cm}^{-1}$  为苯环上 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 699  $\text{cm}^{-1}$  和 755  $\text{cm}^{-1}$  处的强峰是单取代苯特征吸收峰(苯环碳架上 C—C—H 中 C—H 键面外弯曲振动); 1 599  $\text{cm}^{-1}$  处是

苯环中 C—C 键伸缩振动吸收峰, 1 873  $\text{cm}^{-1}$  和 1 945  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是苯环 C—H 键弯曲振动的锯齿状倍频吸收峰, 这些是确定单取代苯重要旁证, 这都说明高吸油树脂含有苯乙烯链段.

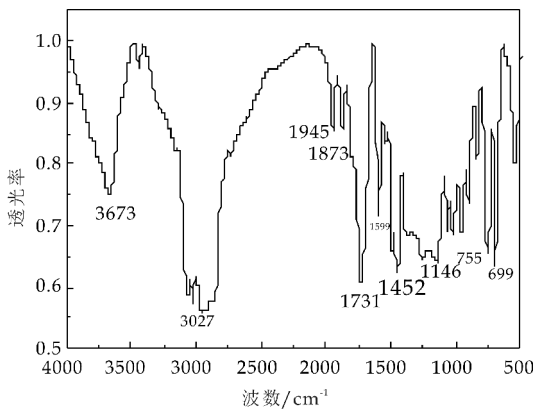


图 10 高吸油树脂的 FTIR 谱图

## 2.7.5 高吸油树脂的热稳定性

所制备吸油树脂的 TG 曲线如图 11 所示. 从图 11 中可以看出高吸油树脂在 268.49  $^{\circ}\text{C}$  开始分解, 350.3  $^{\circ}\text{C}$  以后基本分解完毕. 高吸油树脂绝大多数情况下在常温下使用, 所以本文所制备的高吸油树脂完全可以满足需求.

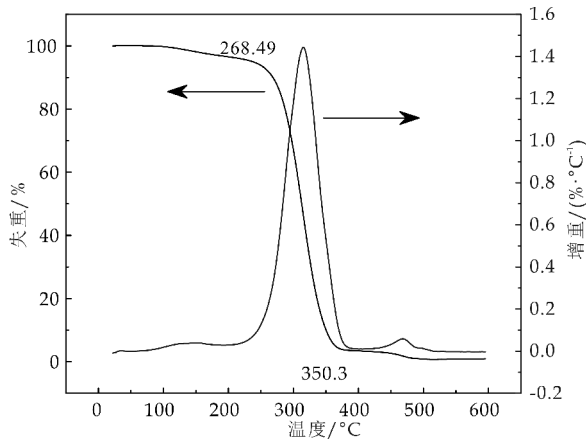


图 11 高吸油树脂的热重分析图

## 3 结论

(1) P(BMA/2-EHM/St) 高吸油树脂的最佳制备条件为: 聚合温度 86  $^{\circ}\text{C}$ ,  $w(\text{St}) = 60\%$ ,  $m(\text{BMA}) : m(2\text{-EHM}) = 1 : 1$ ,  $w(\text{BPO}) = 1.7\%$ ,  $w(\text{DVB}) = 0.5\%$ ,  $w(\text{PVA}) = 3\%$ , 聚合反应时间 6 h.

(2) 高吸油树脂对四氯化碳、二氯甲烷、甲苯和二甲苯的吸油倍率能分别达到 28.26  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、21.1  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、14.92  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、13.28  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . 吸油速率较快, 保油性良好.

(3) P(BMA/2-EHM/St) 高吸油树脂具有优良的热稳定性, 可以满足一般的使用要求.

参考文献

[1] 李 株. 丙烯酸酯的性能及应用进展[J]. 辽宁化工, 2001, 30(6): 245-247.  
[2] 王孝华, 聂 明. 丙烯酸酯类高吸油树脂的合成[J]. 塑料工业, 2010, 38(7): 14-17.  
[3] 张金生, 代孟元, 李丽华, 等. 高吸油树脂的研究进展与展望[J]. 化学与黏合, 2006, 28(6): 429-434.  
[4] Rethmeier J., Jonas A. Lignite based oil bander mats: A new absorbent strategy and technology[J]. Spill Sci Technol B, 2003, 8(5-6): 565-567.  
[5] Suni S., Kosunen A. L., Hautala M., et al., Use of a by-product of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil-spills[J]. Mar Pollut Bull, 2004, 49 (11-12): 916-921.  
[6] Kalligeros S., Zannikos F., Stournas S., et al. An investigation of using biodiesel/marine diesel blends on the performance of a stationery diesel engine[J]. Bismass Bioenerg, 2003, 24(2): 141-149.

[7] 王馨培, 李丝华, 任 鹏, 等. 生物形态氧化铝复合高吸油树脂的合成及性能[J]. 精细化工, 2015, 32(4): 361-365, 375.  
[8] 张婉月, 李秋荣, 解亚楠, 等. 微波辅助有机膨润土改性高吸油树脂的合成[J]. 精细化工, 2011, 28(1): 25-28.  
[9] 郭佳效. 聚甲基丙烯酸酯类高吸油树脂的制备[D]. 天津: 天津大学, 2011.  
[10] 官 鹏, 胡松启. 丙烯酸酯类接枝型高吸油树脂的性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2009, 8(10): 33-36.  
[11] 褚效中, 周守勇, 薛爱莲, 等. 聚甲基丙烯酸丁酯-苯乙烯/凹凸棒土复合高吸油材料的制备及吸油性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(4): 903-912.  
[12] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.  
[13] 华幼卿, 金日光. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.  
[14] 黄军左, 史 博, 高建平, 等. 多孔性丙烯酸酯吸油树脂的合成研究[J]. 中国材料进展, 2010, 29(3): 39-43.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 121 页)

参考文献

[1] Middleton J C, Tipton A J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices[J]. Biomaterials, 2000, 21(21): 2 335-2 346.  
[2] Carbone, Ashley L, Uhrich, et al. Design and synthesis of fast-degrading poly(anhydride-esters)[J]. Rapid Communications, 2009, 30(12): 1 021-1 026.  
[3] Neville Kukreja, Yoshinobu Onuma, Joost Daemen, et al. The future of drug-eluting stents[J]. Pharmacological Research, 2008, 57(3): 171-180.  
[4] Venugopal J, Ramakrishna S. Biocompatible nanofiber matrices for the engineering of a dermal substitute for skin regeneration[J]. Tissue Engineering A, 2005, 11 (5-6): 847-854.  
[5] Huayu Tian, Zhaohui Tang, Xiuli Zhuang, et al. Biodegradable synthetic polymers; Preparation, functionalization and biomedical application[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(2): 237-280.  
[6] 黄小玲, 何若平, 周 华, 等. 酶法合成脂肪族聚酯的研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(7): 1-4.  
[7] Shiro Kobayashi. Recent developments in lipase-catalyzed synthesis of polyesters[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2009, 30(4-5): 237-266.  
[8] Richard A. Gross, Manoj Ganesh, Wenhua Lu. Enzyme-catalysis breathes new life into polyester condensation polymerizations[J]. Trends in Biotechnology, 2010, 28(8): 435-443.  
[9] 曹清丽, 吕玉姣, 林 强. 有机相中脂肪酶催化合成黄酮酯类研究进展[J]. 化学世界, 2013(7): 424-428.  
[10] 任立伟, 黄小玲, 周 华, 等. 脂肪酶催化液-固反应合成聚丁二酸丁二酯[J]. 高等化学工程学报, 2010, 24(4): 632-637.  
[11] Guangji Li, Dahu Yao, Minhua Zong. Lipase-catalyzed synthesis of biodegradable copolymer containing malic

acid units in solvent-free system[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(4): 1 123-1 129.  
[12] Yoshio Yamamoto, Sachiko Kaihara, Kazunobu Toshima, et al. High molecular weight polycarbonates synthesized by enzymatic rop of a cyclic carbonate as a green process[J]. Macromolecular Bioscience, 2009, 9 (10): 968-978.  
[13] Indra K. Varma, Ann-Christine Albertsson, Ritimoni Rajkhowa, et al. Enzyme catalyzed synthesis of polyesters[J]. Progress in Polymer Science, 2005, 30 (10): 949-981.  
[14] 杨金明. 脂肪酶 N435 催化合成 PBS[D]. 西安: 陕西科技大学, 2010.  
[15] Feder David, Richard A. Gross. Exploring chain length selectivity in HIC-catalyzed polycondensation reactions[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(8): 690-697.  
[16] 张 敏, 丁明亮, 张 婷, 等. 溶剂对脂肪酶降解高分子量 PBS 及改性共聚物的影响[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(3): 612-615.  
[17] Dahu Yao, Guangji Li, Tapas Kuila, et al. Lipase-catalyzed synthesis and characterization of biodegradable polyester containing l-malic acid unit in solvent system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(2): 1 114-1 120.  
[18] Alberto Lopez-Lunaa, Jose L. Gallegosb, Miquel Gimenoa, et al. Lipase-catalyzed syntheses of linear and hyperbranched polyesters using compressed fluids as solvent media[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2010, 67(1-2): 143-149.  
[19] Julia Duwensee, Stefanie Wenda, Wolfgang Ruth, et al. Lipase-catalyzed polycondensation in water: A new approach for polyester synthesis[J]. Organic Process Research & Development, 2010, 14(1): 48-57.

【责任编辑: 陈 佳】

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0128-05

# 核桃分离蛋白溶解性、乳化性影响因素研究

易建华<sup>1,2</sup>, 曹 灿<sup>1</sup>, 朱振宝<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 陕西省食品加工工程技术研究中心, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**通过酸沉碱溶法提取核桃分离蛋白,研究了不同因素(pH、离子强度、阿拉伯胶)对核桃分离蛋白溶解性、乳化性及乳化稳定性的影响,结果表明:pH 5.0 附近,蛋白的溶解性、乳化性及乳化稳定性都较低, pH 3.0、pH 8.0 附近,NaCl、CaCl<sub>2</sub>、阿拉伯胶的加入均降低蛋白质的溶解性,其中在碱性条件下,NaCl、CaCl<sub>2</sub> 对蛋白质溶解度影响较大,酸性条件下,阿拉伯胶对蛋白质溶解度影响较大,与 NaCl 相比,CaCl<sub>2</sub> 对溶解度的影响更大.另外,pH 3.0、pH 8.0 附近,NaCl 的引入同时降低蛋白质乳化性和乳化稳定性,阿拉伯胶的引入提高乳化性,但乳化稳定性呈现先下降后提升的趋势.

**关键词:**核桃分离蛋白; 溶解性; 乳化性; 乳化稳定性

**中图分类号:**TS201.2      **文献标志码:** A

## Study on the influencing factors of solubility and emulsification of walnut protein isolates

YI Jian-hua<sup>1,2</sup>, CAO Can<sup>1</sup>, ZHU Zhen-bao<sup>1,2</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shannxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Province Research Center of Food Process Engineering and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**In this study, walnut protein isolates were prepared by alkali extraction and acid precipitation. The effects of different factors(pH, ionic strength, gum arabic)on the solubility, emulsification activity and emulsification stability of walnut protein were studied. The results showed that the solubility, emulsification activity and emulsification stability were the lowest around isoelectric point (pH 5.0). At pH 3.0 and pH 8.0, the addition of NaCl, CaCl<sub>2</sub> and gum arabic decreased the solubility of the proteins. Arabia gum had greater effect on the solubility of the proteins in acidic condition, whereas, NaCl and CaCl<sub>2</sub> had greater effect on the solubility of proteins in alkali condition. In addition, the solubility of proteins was more greatly affected by CaCl<sub>2</sub> than by NaCl. At different pH, NaCl decreased the emulsifying activity and emulsifying stability of the proteins, meanwhile gum arabic increased the proteins' emulsifying activity however, their emulsifying stability first drop and then increased.

**Key words:**walnut protein isolates; solubility; emulsifying activity; emulsifying stability



## 0 引言

核桃位列世界四大坚果之首,素来享有“万寿子”、“长寿果”、“益智果”、“美容果”、“红枣加核桃,赛过灵芝草”等美誉<sup>[1]</sup>。我国核桃品种繁多,云南的漾濞核桃、山西香玲核桃、新疆纸皮核桃等,且产量居世界首位<sup>[2]</sup>。核桃的出仁率高达50%,核桃仁中蛋白质和脂质含量丰富,分别约占16.6%、65.5%。除此以外,核桃仁中含有丰富的维生素,如生育酚、维生素C、维生素B,人体所必须的微量矿物质元素铁、锌、硒占有比例高<sup>[3]</sup>。

核桃蛋白是一种优质的植物蛋白,主要由四种蛋白质组成,分别是谷蛋白、球蛋白、清蛋白、醇蛋白,其中谷蛋白含量高达70%。核桃蛋白中含有18种氨基酸,其中有8种人体必需氨基酸、精氨酸和谷氨酸含量很高<sup>[4]</sup>。近年来,关于核桃分离蛋白特性的研究较多,研究发现核桃分离蛋白的溶解性较差,核桃分离蛋白可以作为一种表面活性剂,它能提高乳状液稳定性,其乳化性和乳化稳定性受pH、离子浓度、温度、蛋白质浓度等影响<sup>[5]</sup>。

核桃产品的加工多以核桃仁的加工为主,产品类型相对比较简单,如核桃粉、核桃奶、核桃发酵乳、核桃酱等<sup>[6]</sup>,本文希望通过对核桃分离蛋白的溶解性、乳化性及乳化稳定性进行研究,为提高核桃产品的附加值,扩大核桃分离蛋白在食品行业的应用提供一定的理论依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料与仪器

#### 1.1.1 主要材料与试剂

核桃:市售;石油醚、氢氧化钠、无水氯化钙、氯化钠、磷酸、乙醇、阿拉伯树胶粉:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、十二烷基磺酸钠:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;考马斯亮蓝G250:北京爱普华美生物科技有限公司;牛血清蛋白:上海源叶生物科技有限公司。

#### 1.1.2 主要仪器

精密pH计:PB-10型,赛多利斯科学仪器北京有限公司;电子天平:JA5003B型,上海精科天美科学仪器有限公司;磁力搅拌器:84-1型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;超细匀浆器:F6/10-G型,上海弗鲁克流体机械制造有限公司;

离心机:H1850型,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;分光光度计:UV759S型,上海荆和分析仪器有限公司;涡旋振荡器:QL901型,海南市其

林贝尔仪器制造有限公司;电热鼓风恒温干燥箱:GZX-GF101-1-BS型,上海跃进医疗器械有限公司;循环水真空泵:SHZ-Ⅲ型,上海亚荣生化仪器厂;料理机:JYL-C020型,九阳股份有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 核桃分离蛋白的制备

参照参考文献[7],并稍做修改。核桃去壳,核桃仁水中浸泡去皮,核桃仁于40℃干燥并粉碎,核桃粉末经石油醚脱脂处理(料液比1:6 g/mL,脱脂2次),抽滤,溶剂挥发后过40目筛。核桃脱脂粉末与水以1:15 g/mL料液比混合,0.5 mol/L NaOH调节溶液pH 9.0,磁力搅拌器匀速搅拌1 h,5 000 r/min离心10 min,收集上清液,沉淀再用1:5 g/mL的料液比提取2次;将上述收集得到的所有上清液用0.5 mol/L HCl调节溶液至核桃分离蛋白等电点pI 5.0,5 000 r/min离心10 min,收集得到沉淀并水洗5次,冷冻干燥备用。

#### 1.2.2 核桃分离蛋白溶解性测定

参照参考文献[8]的方法,并稍做修改。准确称取0.2 g蛋白质溶解于40 mL磷酸缓冲溶液或一定浓度NaCl、CaCl<sub>2</sub>、阿拉伯胶的磷酸缓冲溶液,用0.5 mol/L的NaOH或0.5 mol/L的HCl调节pH,磁力搅拌1 h,5 000 r/min离心10 min后备用,取样品溶液20 μL,补水至100 μL,加入5 mL考马斯亮蓝,涡旋振荡器上混匀,于595 nm处测定吸光度。蛋白溶解性计算公式:

$$\text{溶解度}\% = \frac{\text{上清液蛋白质含量}}{\text{样品中蛋白质含量}} \times 100 \quad (1)$$

#### 1.2.3 核桃分离蛋白乳化性及乳化稳定性的测定

参照参考文献[9,10]的方法,并稍做修改。准确称取0.09 g蛋白质溶解于45 mL磷酸缓冲溶液或一定浓度NaCl、阿拉伯胶的磷酸缓冲溶液(pH 7.0 10 mmol/L),用0.5 mol/L的NaOH或0.5 mol/L的HCl调节pH,磁力搅拌1 h,加入10 mL大豆油,手持超细匀浆机35 000 r/min均质2 min,从乳化液底部快速抽取50 μL液体,加入10 mL 0.1% SDS溶液,迅速摇晃使其分布均匀,于波长500 nm处测定吸光值,此吸光值为0 min时样品的乳化活性指数,用A<sub>0</sub>表示;静置10 min后再吸取1次乳化液进行如上操作,此时吸光值作为10 min时样品的乳化活性指数,用A<sub>10</sub>表示。

$$\text{乳化性}(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{2 \times T \times A_0 \times \text{稀释倍数}}{C \times \Phi \times 10\,000} \quad (2)$$

式(2)中:T=2.303;C为蛋白质溶液的浓度;Φ为油相的体积比;A<sub>0</sub>为0 min时在500 nm处的吸光值。

$$\text{乳化稳定性}(\text{min}) = \frac{10A_0}{A_0 - A_{10}} \quad (3)$$

式(3)中: $A_{10}$ 为 10 min 后在 500 nm 处的吸光值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同因素对核桃分离蛋白溶解性影响

#### 2.1.1 pH 影响

pH 对溶解度的影响如图 1 所示,核桃分离蛋白的溶解性整体呈现出一个 U 形曲线与其它蛋白质溶解性曲线相似<sup>[11]</sup>。由图 1 还可以看出,其等电点 pI 在 5.0 左右,当 pH 在等电点附近,蛋白质溶解性较低,偏离等电点越远,核桃分离蛋白的溶解性越好。当核桃分离蛋白处于等电点时,其自身的静电荷为零,蛋白之间的静电排斥力较低,导致蛋白相互聚集而产生沉淀,从而降低了溶解度<sup>[12]</sup>。碱性条件中核桃分离蛋白的溶解性略微高于酸性条件。这可能是因为偏离等电点的酸性和碱性条件下,蛋白带正电或负电,与水分子之间的相互作用增强,溶解度增加。

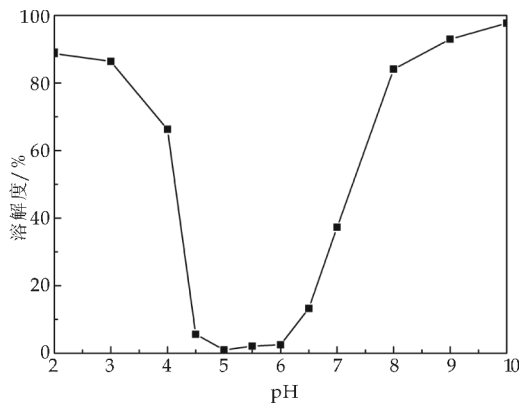


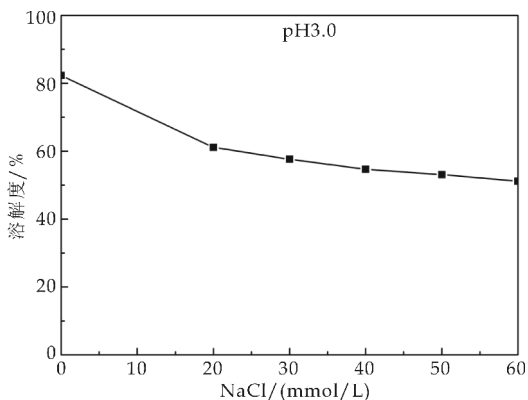
图 1 pH 对溶解度的影响

#### 2.1.2 NaCl 影响

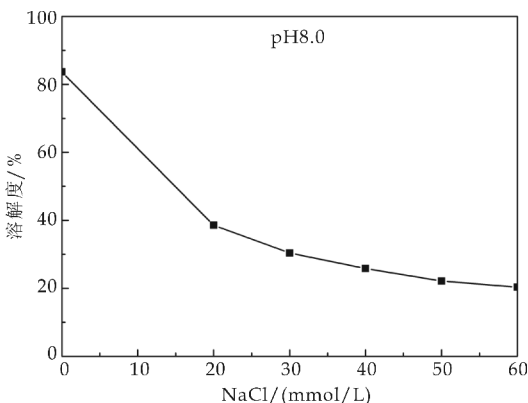
图 2 是 NaCl 对溶解度的影响。由图 2(a)、2(b)可以看出,NaCl 的加入降低了溶解性。不同 pH 条件下,核桃分离蛋白的溶解性随 NaCl 浓度的增加而减小,这是由于 NaCl 的加入中和蛋白质所带电荷,破坏了蛋白质表面的水膜,从而降低了蛋白质的溶解度<sup>[13]</sup>。碱性条件下 NaCl 对核桃分离蛋白溶解性的影响较酸性条件更大。这可能是因为 pH 3.0 和 pH 8.0 时,蛋白质分别带正负两种不同的电荷,引入 NaCl 使蛋白质溶解性表现出两种不同的变化趋势。

#### 2.1.3 CaCl<sub>2</sub> 影响

图 3 所示为 CaCl<sub>2</sub> 对溶解度的影响。由图 3(a)、3(b)可以看出,CaCl<sub>2</sub> 的引入降低了蛋白质溶解性。当 pH 3.0 和 pH 8.0 时,在 0~60 mmol/L



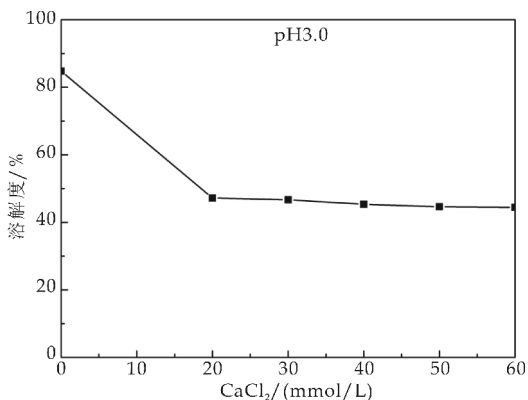
(a)pH 3.0



(b)pH 8.0

图 2 NaCl 对溶解度的影响

的浓度范围内,溶解度随 CaCl<sub>2</sub> 浓度的增加而减小。这是因为 CaCl<sub>2</sub> 的引入中和蛋白所带电荷,破坏了蛋白表面的水化层,使体系变得不稳定,蛋白更容易絮凝沉淀。从图 3(a)、3(b)还可以看出,酸性条件下 CaCl<sub>2</sub> 对核桃分离蛋白溶解性的影响较碱性条件更小。这可能是因为不同 pH 条件,蛋白质所带电荷性质和数量不同,CaCl<sub>2</sub> 的加入会产生不同的影响。图 2(a)、2(b)与图 3(a)、3(b)比较可以得出,CaCl<sub>2</sub> 较 NaCl 对蛋白质溶解性的影响更加明显。根据阳离子降低溶解度能力规律,Ca<sup>2+</sup> 降低溶解度的能力大于 Na<sup>+</sup>。



(a)pH 3.0

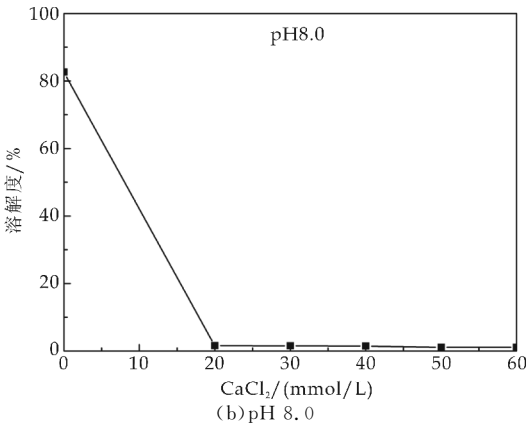


图 3 CaCl<sub>2</sub> 对溶解度的影响

2.1.4 阿拉伯胶影响

阿拉伯胶对溶解度的影响如图 4 所示. 由图 4 (a)、4(b)可知,加入阿拉伯胶会降低蛋白质的溶解性. pH 3.0 和 pH 8.0 下,在 0.00%~0.20% 的浓度范围内,蛋白质的溶解度随阿拉伯胶浓度的增加而减小,这可能是因为阿拉伯胶本身是一种亲水性的胶体,会与蛋白质竞争性的与水结合,导致蛋白溶解性降低. 从图 4 中还可以得出, pH 3.0 时蛋白溶解度下降趋势更明显. pH 3.0 时蛋白质带正电,阿拉伯胶是一种弱酸性大分子多糖,带负电,与蛋白表面电荷中和,导致蛋白质发生沉淀,从而使溶解度降低<sup>[14]</sup>.

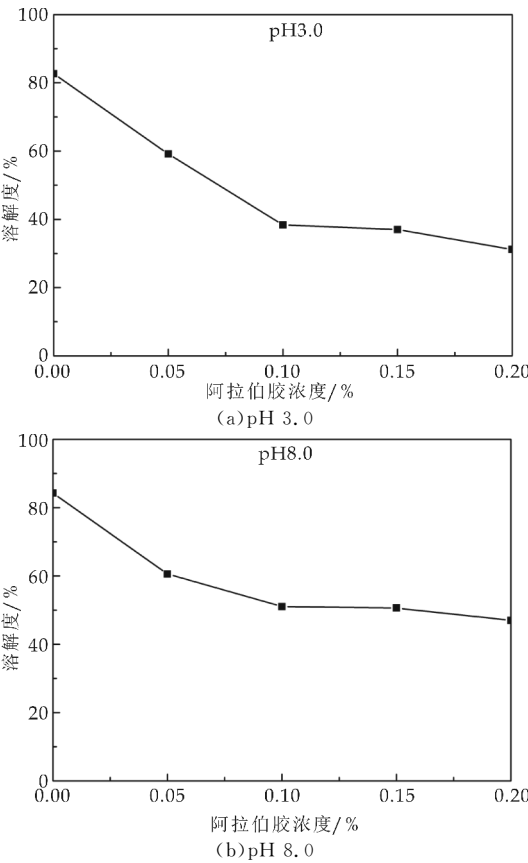


图 4 阿拉伯胶对溶解度的影响

2.2 不同因素对核桃分离蛋白乳化性和乳化稳定性的影响

2.2.1 pH 影响

图 5 是 pH 对乳化性和乳化稳定性的影响. 由图 5 可以看出,乳化性和乳化稳定性整体表现出先降低后上升的趋势. pH 5.0 左右,蛋白质乳化性和乳化稳定性都较差, pH<5.0 时,乳化性和乳化稳定性随 pH 增加而减小, pH>5.0 时,乳化性和乳化稳定性随 pH 的增加而增加. 原因是核桃分离蛋白的等电点在 pH 5.0 左右,此时蛋白质自身静电荷为零,蛋白质之间的静电排斥相互作用较弱,蛋白质容易絮凝聚集,溶解性最小,蛋白质向油水界面的吸附量少,吸附能力弱,乳化性和乳化稳定性较低,偏离等电点的环境下,蛋白质的溶解性提高,有助于提高蛋白界面载量和高黏弹膜的形成,提高了乳化性和乳化稳定性<sup>[15]</sup>.

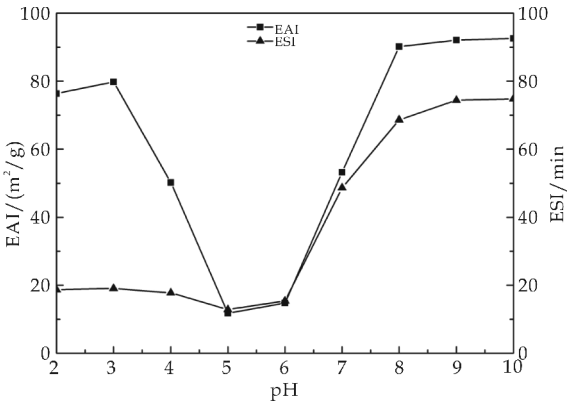
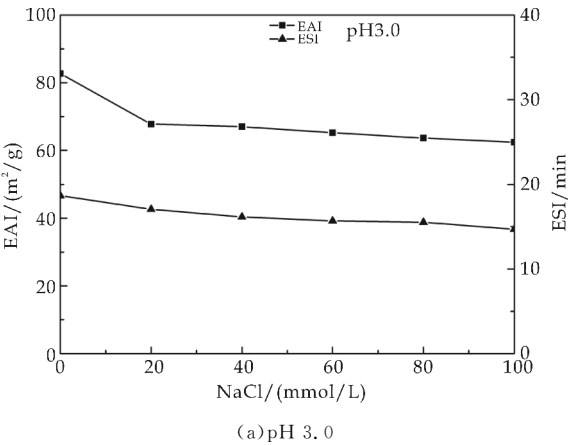


图 5 pH 对乳化性和乳化稳定性的影响

2.2.2 NaCl 的影响

NaCl 对乳化性和乳化稳定性的影响如图 6 所示. 由图 6(a)、6(b)可以看出,加入 NaCl 后核桃分离蛋白的乳化性和乳化稳定性整体呈下降趋势. pH 3.0 和 pH 8.0 条件下,在 0~100 mmol/L 浓度范围内,随 NaCl 浓度增加,核桃分离蛋白的乳化性和乳化稳定性降低. 可能是由于 NaCl 的引入中和了蛋白质表面所带电荷,蛋白质水化层遭到破坏,蛋白质溶解性下降,因此,吸附在油水界面的蛋白质的量减少,导致乳化性和乳化稳定性降低<sup>[16]</sup>.



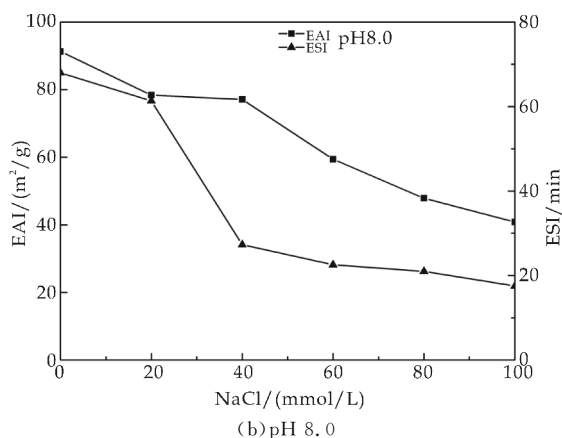


图 6 NaCl 对乳化性和乳化稳定性的影响

### 2.2.3 阿拉伯胶的影响

图 7 所示为阿拉伯胶对乳化性和乳化稳定性的影响。由图 7(a)、7(b)可以看出,不论是 pH 3.0 或 pH 8.0,加入阿拉伯胶均会使核桃分离蛋白的乳化性增加,且 pH 3.0 比 pH 8.0 乳化性更好,由于阿拉伯胶结构上带有部分蛋白物质及结构外表的鼠李糖,使得阿拉伯胶具有优良的亲水亲油性,能在油滴周围形成一层厚的、具有空间稳定性的大分子层<sup>[17]</sup>,是非常好的天然水包油型乳化剂,所以阿拉伯胶的引入会明显增加蛋白质的乳化性。从图 7(a)、7(b)还可以得出,在 0.00%~0.20% 的浓度范围内,阿拉伯胶浓度使蛋白质乳化稳定性呈先减少后增加的趋势。

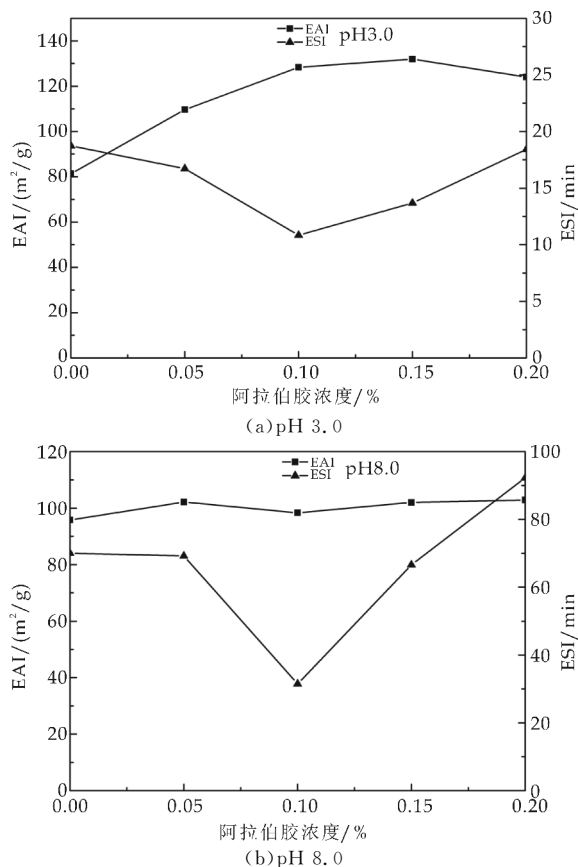


图 7 阿拉伯胶对乳化性和乳化稳定性的影响

## 3 结论

(1)核桃分离蛋白等电点在 5.0 左右,等电点附近蛋白的溶解性最低,偏离等电点溶解度提高, pH 3.0 和 pH 8.0 时,NaCl、CaCl<sub>2</sub> 和阿拉伯胶的加入均会使蛋白质的溶解性降低,碱性条件下 NaCl、CaCl<sub>2</sub> 蛋白质溶解性影响更大,两种盐相比较,CaCl<sub>2</sub> 影响更大,酸性条件下阿拉伯胶对蛋白质溶解性影响更大。

(2)等电点附近,核桃分离蛋白乳化性和乳化稳定性最低,碱性条件下乳化性和乳化稳定性优于酸性条件。不同 pH 条件下,加入 NaCl 降低蛋白的乳化性和乳化稳定性,加入阿拉伯胶提高乳化性,乳化稳定性先下降后上升。

## 参考文献

- [1] 陆俊,赵安琪,成策,等.核桃营养成分与生理活性及开发利用[J].食品与机械,2014,30(6):238-242.
- [2] 杨金枝,陈锦屏.核桃资源的综合开发利用[J].食品与药品,2007,9(4):71-73.
- [3] 冯春艳,荣瑞芬,刘雪峥.核桃仁及内种皮营养与功能成分分析研究进展[J].食品工业科技,2011,32(2):408-412.
- [4] 陈鹏,张仕林.云南核桃资源现状及其加工利用前景分析[J].安徽农学通报,2009,15(1):59-61.
- [5] 毛晓英,华欲飞,卢伟.核桃分离蛋白质的研究进展[J].食品工业科技,2009,30(6):328-331.
- [6] 王帅,戴涟漪,库雪晶,等.核桃营养组成与保健功能研究进展[J].中国酿造,2016,35(6):30-34.
- [7] 李静娟,易建华,朱振宝,等.桃仁蛋白与大豆分离蛋白功能特性比较[J].食品与发酵工业,2016,36(12):100-104.
- [8] 柳荫,吴凤智,陈龙,等.考马斯亮蓝法测定核桃水溶性蛋白含量的研究[J].中国酿造,2013,32(12):131-133.
- [9] Chen Li, Haoran Xue, Zhiyan Chen, et al. Comparative studies on the physicochemical properties of peanut protein isolate-polysaccharide conjugates prepared by ultrasonic treatment or classical heating[J]. Food Research International, 2014, 57: 1-7.
- [10] 邓芝串,张超,张晖.黑籽瓜种子蛋白质的功能特性[J].食品工业科技,2014,35(10):115-120.
- [11] 赵小龙,刘大川.棉籽分离蛋白的功能特性研究[J].中国油脂,2015,40(1):27-30.
- [12] Lamlam C., Janitha W., Michael T. N. Effect of pH and NaCl on the emulsifying properties of a napin protein isolate[J]. Food Biophysics, 2015, 10(1): 30-38.

(下转第 138 页)



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0133-06

# 牛羊乳 $\alpha$ -酪蛋白的 B 细胞抗原表位 预测及免疫反应性分析

薛海燕, 韩 波, 李 珊, 操 歌

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**牛羊乳的  $\alpha$ -酪蛋白营养功能相似,但蛋白质亚类结构和含量不同,可能是造成其过敏性差异的原因.本文旨在利用生物信息学 DNASTar Protean 软件、SOPMA 以及 the BepiPred 1.0 服务器对牛羊乳主要过敏蛋白  $\alpha_{s1}$ -酪蛋白(Casein,CN)的二级结构、亲水性、抗原指数、表面可及性和柔韧性进行预测,分析鉴定主要 B 细胞抗原表位.合成相应表位肽段序列,制备酪蛋白抗体,采用间接 ELISA 法分析验证合成多肽的免疫反应性.结果表明:牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 的氨基酸序列同源性 89%,但抗原表位存在差异,与牛乳  $\alpha_{s1}$ -CN 相比,羊乳抗原表位数目相差不大,但两者抗原表位区域存在一定的包含重叠关系.且羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 合成肽段 P-1037(26~31,LSPEVP)、P-1040(140~142,EGN)和牛乳  $\alpha_{s1}$ -CN 合成肽段 P-1038(189~208,TDAPSFS-DIPNPIGSENSEK)、P-1039(99~102,EDVP)都具有免疫反应性,该结果为过敏原表位的选择提供基础,为牛羊乳过敏原性比较及改性加工提供理论依据.

**关键词:**牛羊乳;  $\alpha_{s1}$ -酪蛋白; 二级结构; 抗原表位

**中图分类号:**Q518.1      **文献标志码:** A

## Prediction of B cell antigen epitopes of $\alpha$ -casein cow and goat milk and its immunoreactivity identification

XUE Hai-yan, HAN Bo, LI Shan, CAO Ge

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

**Abstract:** Bovine and goat milk  $\alpha$ -casein were very similar in the aspect of nutrition and function, but they induced different allergen reaction in consumers because of the differences in protein subclass structure and content. The purpose of this paper was to analyze and identify the B cell epitopes by predicting the secondary structure, hydrophilicity, antigenicity index, surface accessibility and flexibility of major allergic protein  $\alpha_{s1}$ -casein from cow and goat milk using DNASTar Protean software, SOPMA and the BepiPred 1.0 server. Prepared the casein antibody by synthesizing the corresponding epitope peptide sequence and then used an indirect ELISA method to identify the immunoreactivity of the synthetic polypeptide. The results showed that the amino acid sequence homology of cow and goat milk  $\alpha_{s1}$ -CN was 89%, but

\* 收稿日期:2017-08-11  
基金项目:国家自然科学基金项目(31301405); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2013KTZB02-02-05(2)); 陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1088)  
作者简介:薛海燕(1979—),女,陕西兴平人,副教授,博士,研究方向:食品营养与安全

the epitopes were different. The number of epitopes of goat milk was similar compared with cow milk  $\alpha_{s1}$ -CN, but there was a certain overlap between the two epitope regions. The peptide fragment P-1037 (26~31, LSPEVP), P-1040 (140~142, EGN) synthesized by the goat milk  $\alpha_{s1}$ -CN and the peptide P-1038 (189~208, TDAPSFSDIPNPIGSENSEK), P-1039 (99~102, EDVP) synthesized by the cow milk  $\alpha_{s1}$ -CN had the immunoreactivity, which provided the basis for the selection of the allergen epitope, and provided the theoretical basis for the comparison of sensitization and modification of cow and goat milk.

**Key words:** cow and goat milk;  $\alpha_{s1}$ -CN; the secondary structure; epitopes

## 0 引言

牛乳中富含多种蛋白质、脂肪、碳水化合物、维生素和矿物质,是人体优质的营养来源,但同时也是联合国粮食及农业组织 FAO (1995) 报告的八大类过敏食物之一<sup>[1]</sup>. 牛乳过敏是指机体对牛乳蛋白的高反应性(hypersensitivity),是婴幼儿最常见的食物过敏之一,在欧美发达国家,婴儿牛乳过敏症状发生率达 0.3%~7.5%<sup>[2]</sup>. 目前普遍认为,牛乳蛋白中的酪蛋白(Casein, CN)、 $\beta$ -乳球蛋白( $\beta$ -lactoglobulin,  $\beta$ -LG)和  $\alpha$ -乳白蛋白( $\alpha$ -lactalbumin,  $\alpha$ -LA)是最主要的过敏原,其中酪蛋白主要由  $\alpha_{s1}$ 、 $\alpha_{s2}$ 、 $\beta$  和  $\kappa$  酪蛋白组成,约 80% 是由  $\alpha_{s1}$ -酪蛋白( $\alpha_{s1}$ -CN)组成,对酪蛋白过敏的患者一般都对  $\alpha_{s1}$ -CN 过敏<sup>[3,4]</sup>. 羊乳总热量、干物质、蛋白质、脂肪以及矿物质含量均高于牛乳,具有较高的营养价值,且易被人体消化吸收利用,在国际营养学界被誉为“乳中之王”<sup>[5]</sup>. 以羊乳替代牛乳作为婴幼儿主要的营养来源被广泛认可. 羊乳和牛乳中酪蛋白所占比例相似,但羊乳中以  $\beta$  和  $\kappa$ -酪蛋白为主,  $\alpha_{s1}$ -CN 含量(18.9%)远低于牛乳中的含量(30.8%)<sup>[6]</sup>. 羊乳中  $\alpha_{s1}$ -CN 含量较低,理论上具有较低的致敏性, Hodgkinson 等<sup>[7]</sup> 也证实了低  $\alpha_{s1}$ -CN 含量的山羊乳可以减少抗原摄入量,降低致敏性. 然而 Muraro 等<sup>[8]</sup> 认为山羊乳与牛乳具有相同的致敏性. 所以,就目前山羊乳的低致敏性及其在预防婴幼儿牛乳过敏中的应用仍存在争议.

食物蛋白质引起机体致敏的主要原因是消化道内未水解的蛋白质抗原表位被免疫系统识别. 抗原表位预测中, B 细胞线性表位预测是目前研究的重点,它是研究抗原表位与已知氨基酸序列在蛋白质上的某些结构特征之间的关系,从氨基酸序列的二级结构,亲水性,表面可及性,柔韧性等方面,进行序列的分析预测<sup>[6,9]</sup>. 常用的分析软件有 ABCpred<sup>[10]</sup>, BepiPred<sup>[11]</sup>, SOPMA<sup>[12]</sup>, DNASTar<sup>[13]</sup>, 其中 BepiPred, SOPMA, DNASTar 这三种软件较

为常用,其基本原理是结合抗原蛋白的结构特点,统计显著性度量,理化性质等指标进行简单预测,操作简单,只需输入蛋白质氨基酸序列,即可得出结果. 该研究采用 BepiPred, SOPMA 和 DNASTar 这三种预测软件对牛羊乳过敏原  $\alpha_{s1}$ -CN B 细胞线性抗原表位进行预测分析,并通过实验验证合成的抗原表位是否具有免疫反应性,为进一步对比验证牛乳和羊乳之间的抗原关系提供一定的理论基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

(1) 主要材料: 兔抗牛  $\alpha$ -CN 多克隆抗体( $\alpha$ -CN-IgG, 效价 1:204800), 本室制备; HRP-羊抗兔 IgG 抗体, 北京博奥森生物技术有限公司; 碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、明胶等常规试剂均为进口或国产分析纯.

(2) 主要仪器: MULTISKANmk3 型酶标仪, 赛默飞世尔上海仪器有限公司; 隔水式电热恒温培养箱, 上海岛析实业有限公司.

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 牛羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN 氨基酸序列

通过 NCBI 数据库检索牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 氨基酸序列, 该序列在 NCBI 的基因登录号分别为 NP\_851372、P18626.

#### 1.2.2 牛羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN 二级结构预测

利用 DNASTar Protean 软件(Gamier-Robson 方法)和 SOPMA 网络服务器输入检索到的牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 氨基酸序列分析预测两者的二级结构.

#### 1.2.3 牛羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN 亲水性、抗原指数、表面可及性及柔韧性预测

应用 DNASTar Protean 软件, 采用 Kyte-Doolittle 法、Jameson-Wolf 法、Emini 法和 Karplus-Schulz 法分别对检索到的牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 氨基酸序列进行亲水性、抗原指数、表面可及性及柔韧性预测.

#### 1.2.4 B 细胞线性抗原表位确定

利用 the BepiPred 1.0 服务器,直接输入牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 氨基酸序列,抗原指数高于 1 即为可能表位区域<sup>[14]</sup>. 并与牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 二级结构预测结果和亲水性、抗原指数、表面可及性及柔韧性预测结果相结合,综合分析得到 B 细胞线性抗原表位.

1.2.5 牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 多肽合成及鉴定

选择牛羊乳差异较大的抗原表位肽段,由杭州丹港生物科技有限公司,应用全自动多肽合成仪,采用固相合成法从肽链 C 端向 N 端依次合成. 经反高效液相色谱(RP-HPLC)以及质谱对其进行纯度鉴定,纯度大于 98%,符合实验室要求.

1.2.6 多肽免疫反应性鉴定

采用间接 ELISA 检测合成多肽的免疫反应性. 将上述合成的多肽用包被缓冲液稀释至 10  $\mu\text{g/mL}$ ,每孔加入 100  $\mu\text{L}$ ,以  $\alpha$ -CN、 $\beta$ -LG 蛋白分别作为阳性、阴性对照,4  $^{\circ}\text{C}$  包被过夜<sup>[15]</sup>. 弃去蛋白包被液,每孔加入 300  $\mu\text{L}$  PBST 洗涤液洗涤 3 次,每次 4 min,拍干,除去残留气泡和液体. 每孔加入 200  $\mu\text{L}$  明胶封闭液,37  $^{\circ}\text{C}$  温箱封闭 1.5 h,洗涤,拍干. 每孔加入浓度为 5  $\mu\text{g/mL}$  的  $\alpha$ -CN-Ig G 100  $\mu\text{L}$ (实验室制备,抗牛羊乳  $\alpha$ -CN 多克隆抗体兔血清),同时设置阴性血清对照,37  $^{\circ}\text{C}$  温箱温育 1.5 h,使抗原抗体充分反应,洗涤拍干. 用 PBS 稀释液将羊抗兔 HRP-Ig G 以 1 : 4000 的比例稀释作为二抗,每孔加入 100  $\mu\text{L}$ ,37  $^{\circ}\text{C}$  温箱温育 1 h,洗涤,拍干. 每孔加入 50  $\mu\text{L}$  TMB 显色液,37  $^{\circ}\text{C}$  温箱避光显色 15 min,显色后每孔加入 50  $\mu\text{L}$  终止液 2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  终止反应,450 nm 测定吸光值. 检测时以 P/N 值 $>2.1$ (即多克隆抗体上清的吸光值大于阴性血清值的 2.1 倍)判定检测结果为阳性, P/N 值 $<2.1$ (即多克隆抗体上清的吸光值小于阴性血清值的 2.1 倍)判定检测结果为阴性<sup>[15]</sup>.

2 结果与分析

2.1 牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 所对应的氨基酸序列

MKLLILTCLVAVALARPKHPKHQGLPQEV  
LNENLLRFFVAPFPEVFGKEKVNELSKDIGS  
ESTEDQAMEDIKQMEAESISSSEEIVPNSVEQ  
KHIQKEDVPSERYLGYLEQLRLKKYKVPQ  
LEIVPNSAEERLHSMKEGIHAQQKEPMIGV  
NQELAYFYPELFRQFYQLDAYPSGAWYYYVP  
LGTQYTDAPSFSDIPNPIGSENSEKTTMPLW  
MKLLILTCLVAVALARPKHPINHRGLSPEV  
PNENLLRFVAPFPEVFRKENINELSKDIGS

ESTEDQAMEDAKQMKAGSSSSSEEIVPNSA  
EQKYIQKEDVPSERYLGYLEQLRLKKNV  
PQLEIVPKSAEEQLHSMKEGNPAHQKQPMI  
AVNQELAYFYFYPQLFRQFYQLDAYPSGAWY  
YLPLGTQYTDAPSFSDIPNPIGSENSEKTTM  
PLW

对比分析牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 氨基酸序列,将不同差异位点标出,其同源性达到 89%,且牛乳  $\alpha_{s1}$ -CN 氨基酸序列相比羊乳氨基酸差异位点大多为一些极性亲水性氨基酸.

2.2 牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 的二级结构

利用 SOPMA 网络服务器对牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 二级结构预测,结果如图 1 所示.

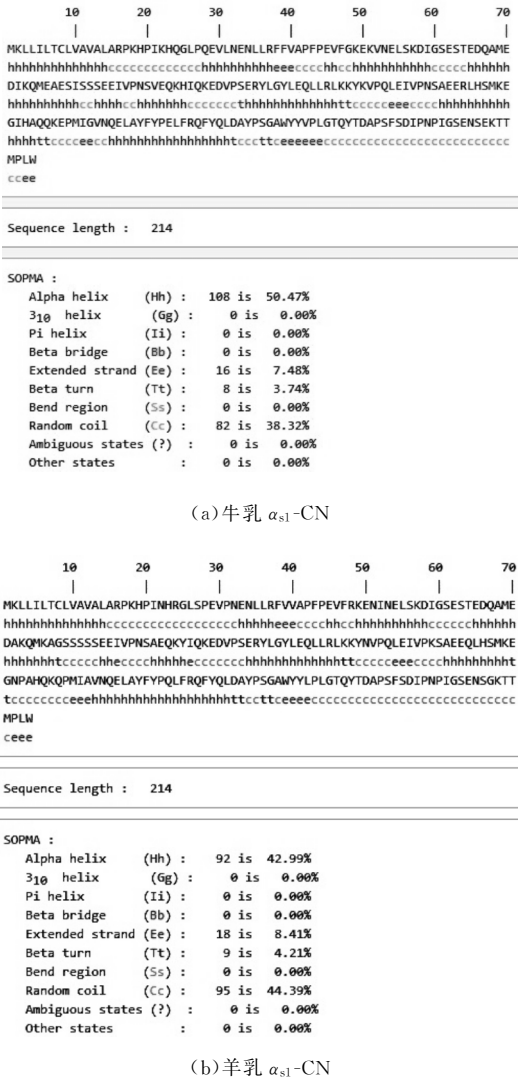


图 1 SOPMA 预测牛乳  $\alpha_{s1}$ -CN 和羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 二级结构

利用 DNASTar Protean 软件对牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 二级结构预测,结果如图 2 所示.

蛋白质的二级结构是抗原表位预测的重要参

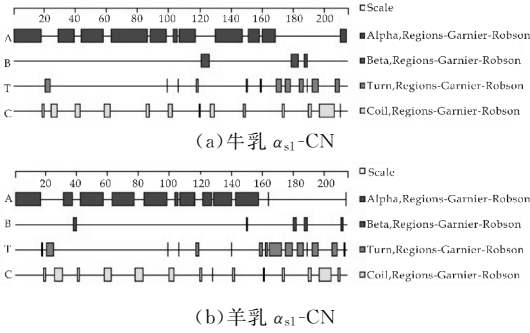
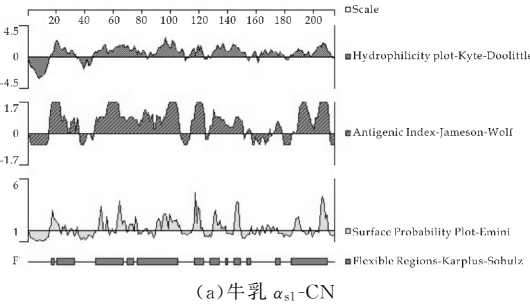


图 2 DNASTar 预测牛乳  $\alpha_{s1}$ -CN 和羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 二级结构

数之一。 $\beta$ 转角和无规则卷曲由于其松散的结构,易发生扭曲、盘旋,并展示在蛋白质的表面,因此该区域常含有优势抗原表位而 $\alpha$ -螺旋和 $\beta$ -折叠化学键能比较高,结构规则不易变形,较难结合抗体,一般不作为抗原表位<sup>[16-18]</sup>。综合上述两者的预测结果可推出牛乳 $\alpha_{s1}$ -CN可能抗原表位区域为19~27,41~43,60~62,99~102,118~120,127~129,148~150,185~186,189~210;羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN可能抗原表位区域为18~31,41~42,59~62,78~83,99~103,119~121,128,140~142,172~178,183~186,189~210。对比分析预测出的牛羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN抗原表位区域,从二级结构预测结果显示羊乳可能抗原区域数目高于牛乳,且它们具有相同抗原区域189~210。

2.3 牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 亲水性、抗原指数、表面可及性及柔韧性预测结果

利用 DNASTar Protean 软件对  $\alpha_{s1}$ -CN (bovine, capra hircus) 亲水性、抗原指数、表面可及性及柔韧性进行预测,结果如图 3 所示。



蛋白质的亲水性、抗原指数、表面可及性和柔韧性在抗原形成方面起着主要作用,当亲水性 $>0$ 、抗原指数 $>0$ 和表面可及性 $>1$ 时,形成表位的可能性较大<sup>[19-21]</sup>。综合预测结果推出牛乳 $\alpha_{s1}$ -CN可能抗原表位区域为17~19,22~26,50~52,63~67,70~74,77~83,85~105,117~122,129~134,145~149,185~210;羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN可能抗原表位区域为17~19,27,30~31,35,48~52,55,62~67,

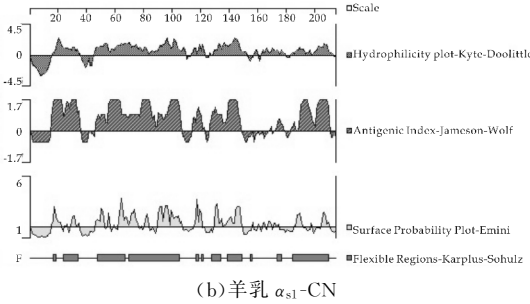


图 3 DNASTar 预测牛乳  $\alpha_{s1}$ -CN 和羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 亲水性、抗原指数、表面可及性和柔韧性

70~76,81~84,90~105,117~119,129~134,139~149,205~219。对比分析两者抗原表位差异得出羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN抗原表位区域与牛乳相比,其大多分布在 $\alpha_{s1}$ -CN氨基酸序列的C端,且羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN表位区域于牛乳表位区域存在一定的包含重叠关系。

2.4 B 细胞线性抗原表位综合预测

蛋白质的二级结构和氨基酸残基的亲水性、抗原指数、表面可及性和柔韧性都是影响 B 细胞线性抗原表位的重要因素<sup>[22]</sup>。利用 the BepiPred 1.0 服务器对牛乳 $\alpha_{s1}$ -CN氨基酸序列的抗原指数进行预测得到的可能性抗原表位是21,60~68,80~81,85~86,99~102,142~152,173~179,187~208,羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN可能性抗原表位是26~31,60~70,74~91,100~102,140~146,187~208。将 the BepiPred 1.0、SOPMA、和 DNASTar 这三种预测软件得到的抗原表位综合分析得出牛乳 $\alpha_{s1}$ -CN可能抗原表位为22~26,86~87,99~102,118~120,148~149,185~186,189~210,羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN可能抗原表位为18~19,27,30~31,83~84,99~103,117~119,140~142,205~210。对比分析预测得到的牛羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN抗原表位,较牛乳 $\alpha_{s1}$ -CN相比,羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN同样具有较多区域的抗原表位,且二者存在一定的包含关系。

2.5 牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 合成肽的设计

综合上述可能抗原表位,选择其长度不同的四条预测表位肽段采用固相合成法合成。分别来自于羊乳 $\alpha_{s1}$ -CN命名为:P-1037(26~31,LSPEVP)和P-1040(140~142,EGN);来自于牛乳 $\alpha_{s1}$ -CN命名为:P-1038(189~208,TDAPSFSDIPNPIGSENSEK)和P-1039(99~102,EDVP)。

2.6 合成肽免疫反应性鉴定

利用实验室制备的兔抗牛 $\alpha$ -CN多克隆抗体作为一抗,间接ELISA法检测合成肽的免疫反应



性,以  $P/N>2.1$  为判断标准,结果如图 4 示。由图 4 可知,合成的四种多肽和  $\alpha$ -CN 均与  $\alpha$ -CN-Ig G 呈阳性反应,且  $\alpha$ -CN 测出的吸光值高于合成的四种多肽;而  $\beta$ -LG 与  $\alpha$ -CN-IgG 呈阴性反应,由此初步说明,合成多肽具有免疫反应性。其免疫原性还需进一步验证。

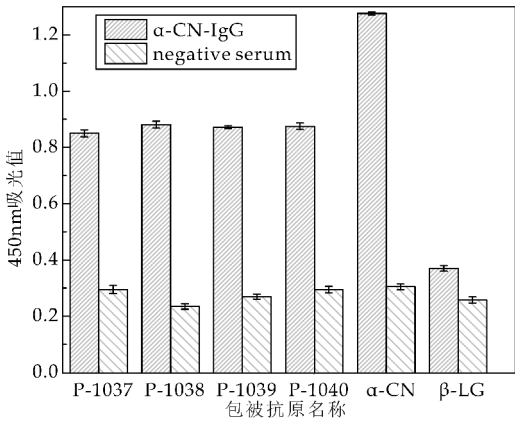


图 4 合成多肽免疫反应性鉴定

3 讨论

关于牛乳主要过敏原抗原表位的预测研究报道较多。B Ruite 等<sup>[23]</sup>利用重叠肽的方法发现牛乳  $\alpha_{s1}$ -CN 的 T 细胞表位识别位点即 43-66,73-96,91-114 和 127-180。Picariello G 等<sup>[24]</sup>利用体外模拟胃肠消化后的牛乳蛋白水解液通过在 Caco-2 细胞的转运吸收研究发现  $\beta$ -Lg 40~60 和 125~135 具有一定的致敏性。但目前从抗原位点出发研究羊乳过敏性的报道并不多见,Sanz C L 等<sup>[25]</sup>利用豚鼠进行研究,发现豚鼠经口给予羊奶、牛奶和抗乳血清时,山羊奶的变应原性低于牛奶,其变应原性可能是由酪蛋白和抗乳血清不同蛋白质之间的特异性抗原决定簇引起。本研究对牛羊乳主要过敏原  $\alpha_{s1}$ -CN B 细胞线性抗原表位进行预测,可为对目前山羊乳的低致敏性及其在预防婴幼儿牛乳过敏中的应用提供一定的理论和技术参考。

蛋白引起致敏的前提是它具有抗原性,而抗原表位是蛋白质具有抗原性的关键因素,是抗原与抗体特异性识别的基本单位。B 细胞线性抗原表位是指抗原表面可被 B 细胞抗体识别的线性片段。所以,准确预测 B 细胞线性抗原表位,可为单克隆抗体的制备、羊乳抗原性的研究等奠定一定的基础。该研究首先采用 SOPMA 网络服务器,DNAStar 软件对牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 氨基酸序列进行对比分析,得出二者氨基酸序列同源性虽较高,但预测出二级结构仍存在差异,其中羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN  $\beta$ -转角和无规

则卷曲的数量较多,如上述利用 SOPMA 网络服务器对牛乳  $\alpha_{s1}$ -CN 二级结构预测得到  $\beta$ -转角和无规则卷曲的数目为 3.74%和 38.32%,羊乳预测得到的数目为 4.21%和 44.39%,明显大于牛乳。这些差异同牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 氨基酸序列上个别氨基酸的不同存在一定的关系。其次采用 DNAStar 软件对牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 的亲水性、抗原指数、表面可及性和柔韧性预测,由于在肽段 1~200 位个别氨基酸的不同,预测出的抗原表位在该位存在部分差异且有一定的包含关系,而在 200~214 肽位间的氨基酸几乎无明显差异,使得此区段预测出的牛乳  $\alpha_{s1}$ -CN 抗原表位羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 也同样具有该表位。本研究仅采用了生物学软件对牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 的二级结构,亲水性,抗原指数,表面可及性和柔韧性等预测并通过实验验证了所预测氨基酸序列的免疫反应性,为深入研究羊乳过敏原提供一定的理论依据。

在乳过敏性差异方面,该结果还不能全面的说明羊乳是否可作为低致敏产品代替牛乳作为牛乳过敏患者的直接乳源,还有待对主要过敏原  $\alpha_{s2}$ -CN 和  $\beta$ -LG 等对比分析。但该结果可初步判定羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 抗原表位合成多肽具有免疫反应性,后续进一步通过动物实验验证其多肽是否具有免疫原性产生抗体。

4 结论

该研究综合三种软件预测参数得到牛乳  $\alpha_{s1}$ -CN 可能抗原表位为 22~26,86~87,99~102,118~120,148~149,185~186,189~210,羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 可能抗原表位为 18~19,27,30~31,83~84,99~103,117~119,140~142,205~210。分析比较牛羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN B 细胞线性抗原表位差异,与牛乳  $\alpha_{s1}$ -CN 抗原表位相比,羊乳  $\alpha_{s1}$ -CN 同样具有相当的抗原表位区域。因此,可以初步确定羊乳中虽含有少量的  $\alpha_{s1}$ -CN 但其仍具有一定的抗原性。通过间接 ELISA 检测合成多肽的免疫性,实验表明合成多肽呈阳性反应,与抗体发生反应,具有免疫反应性,其免疫原性及过敏原性有待验证。

参考文献

[1] Kattan J D,Cocco R R,Järvinen K M. Milk and soy allergy [J]. Pediatric Clinics of North America,2011,58(2):407-426.  
[2] Yibin Wang,Sha Xu,Yanmei Hou,et al. Recent advances in digestion,absorption and allergenicity of goat's milk [J]. Hans Journal of Food and Nutrition Science,2012,

- 1(4):29-33.
- [3] Monaci L, Brohée M, Tregoat V, et al. Influence of baking time and matrix effects on the detection of milk allergens in cookie model food system by ELISA[J]. Food Chemistry, 2011, 127(2): 669-675.
- [4] Monaci L, Tregoat V, Hengel A J V, et al. Milk allergens, their characteristics and their detection in food: A review [J]. European Food Research and Technology, 2006, 223(2): 149-179.
- [5] 焦凌梅, 袁 唯. 改善山羊乳风味的方法研究[J]. 中国乳业, 2006, 26(6): 56-58.
- [6] Ceballos L S, Morales E R, Adarve G D L T, et al. Composition of goat and cow milk produced under similar conditions and analyzed by identical methodology[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2009, 22(4): 322-329.
- [7] Hodgkinson A J, Mcdonald N A, Kivits L J, et al. Allergic responses induced by goat milk  $\alpha_{s1}$ -casein in a murine model of gastrointestinal atopy[J]. Journal of Dairy Science, 2012, 95(1): 83-90.
- [8] Muraro M A, Giampietro P G, Galli E. Soy formulas and nonbovine milk[J]. Ann Allergy Asthma Immunol, 2002, 89(1): 97-101.
- [9] Soria Guerra R E, Nieto Gomez R, Govea Alonso D O, et al. An overview of bioinformatics tools for epitope prediction: Implications on vaccine development[J]. Journal of Biomedical Informatics, 2015, 53: 405-414.
- [10] El Manzalawy Y, Dobbs D, Honavar V. Predicting linear B-cell epitopes using string kernels[J]. Journal of Molecular Recognition, 2008, 21(4): 243-255.
- [11] Gao J, Kurgan L. Computational prediction of B cell epitopes from antigen sequences[J]. Methods in Molecular Biology, 2014, 1184(5): 197-215.
- [12] Yang X, Yu X. An introduction to epitope prediction methods and software[J]. Reviews in Medical Virology, 2009, 19(2): 77-96.
- [13] Burland T G. Dnastar's lasergene sequence analysis software[J]. Methods in Molecular Biology, 2000, 132(3): 71-91.
- [14] 单晓红. 大豆和牛奶致敏原表位预测及加工对其抗原性和结构的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- [15] 吴序栋. 牛乳  $\beta$ -乳球蛋白的检测及茶多酚对其免疫反应性影响的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [16] Maeda K, Mizukoshi F, Hamano M, et al. Development of an equine herpesvirus type 4-specific enzyme-linked immunosorbent assay using a B-cell epitope as an antigen [J]. Journal of Clinical Microbiology, 2004, 42(3): 1 095-1 098.
- [17] 刘银萍, 王全立, 张俊仙, 等. 结核分枝杆菌 Rv1419 蛋白抗原表位的预测[J]. 中国防痨杂志, 2015, 37(1): 52-55.
- [18] 严小玲, 何 颖, 陶爱林, 等. 猫主要过敏原 Fel d1 的二级结构及 B 细胞抗原表位预测[J]. 国际医药卫生导报, 2011, 17(9): 1 025-1 028.
- [19] 朱倩倩, 吴序栋, 肖 杰, 等. 腰果过敏原 Ana o 2 结构及抗原表位预测[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(2): 35-39.
- [20] 何 颖, 刘雪婷, 王 珊, 等. 乳胶过敏原 Hev b 1 二级结构及抗原表位的预测[J]. 国际医药卫生导报, 2013, 19(11): 1 553-1 555.
- [21] 胡纯秋, 高金燕, 罗春萍, 等. 花生过敏原 Ara h2.02 二级结构和 B 细胞抗原表位预测[J]. 食品科学, 2009, 30(21): 13-15.
- [22] 马凡舒, 张 蕾, 王 洋, 等. B 细胞抗原表位预测方法的研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 2016, 43(1): 63-67.
- [23] B Ruiter, V Trégoat, M Rabet L, et al. Characterization of T cell epitopes in  $\alpha_{s1}$ -casein in cow's milk allergic, atopic and non-atopic children[J]. Clinical & Experimental Allergy, 2006, 36(3): 303-310.
- [24] Picariello G, Iacomino G, Mamone G, et al. Transport across Caco-2 monolayers of peptides arising from in vitro digestion of bovine milk proteins[J]. Food Chemistry, 2013, 139(4): 203-212.
- [25] Sanz C L, Sanz Sampelayo M R, Gil E F, et al. Evaluation of the allergenicity of goat milk, cow milk, and their lactosera in a guinea pig model[J]. Journal of Dairy Science, 2009, 92(3): 837-846.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 132 页)

- [13] Xiao Ying Mao, Yu Fei Hua. Chemical composition, molecular weight distribution, secondary structure and effect of NaCl on functional properties of walnut (*Juglans regia* L) protein isolates and concentrates[J]. Journal of Food Science and Technology, 2014, 51(8): 1 473-1 482.
- [14] 王卫平. 阿拉伯胶的种类及性质与功能的研究[J]. 中国食品添加剂, 2002(2): 22-28.
- [15] 薛 蕾, 李大文, 尉 芹, 等. 苦杏仁蛋白的功能特性[J]. 食品科学, 2013, 34(7): 70-75.
- [16] 罗勤贵, 李春娟, 欧阳韶晖, 等. 核桃分离蛋白乳化性质及其影响因素效应的研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(2): 359-360.
- [17] 杨 雷, 仇 丹, 周逸奎. 阿拉伯胶的结构特征和乳化性能研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(12): 353-357.

【责任编辑: 陈 佳】

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0139-06

# 苹果渣浸提液乳酸发酵剂的研究

杨 辉, 闫晓哲, 蒲鹏飞, 苏 文, 杜娇娇, 彭任芳

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**苹果渣综合利用是苹果产业发展的技术瓶颈之一,为了探索苹果渣高值利用的新途径,本文以水为溶剂制取苹果渣浸提液,接种不同组成及比例的混合乳酸菌,通过考察混合乳酸菌发酵液中乳酸菌量、产酸耗糖量等指标变化,确立理想的乳酸发酵剂组成. 研究表明嗜酸乳杆菌、鼠李糖乳杆菌、植物乳杆菌、双歧杆菌、嗜热链球菌,按 2 : 1 : 2 : 3 : 4 比例配比,接种量 4 mL/100 mL,初始 pH=6.3 时发酵 36 h,发酵液中活菌数达到  $12.35 \times 10^8$  CFU/mL,产酸量达到 14.45 g/L,耗糖量 29.37 g/L,为苹果渣乳酸发酵的高值利用及苹果渣乳酸发酵粉的制备提供试验基础.

**关键词:**菌种; 菌种比例; 乳酸菌; 果渣浸提液

**中图分类号:**TS255.2      **文献标志码:**A

## Study on lactic acid starter of apple pomace extract fermentation

YANG Hui, YAN Xiao-zhe, PU Peng-fei, SU Wen, DU Jiao-jiao, PENG Ren-fang

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

**Abstract:** Pomace utilization is one of the technical bottlenecks in development of apple industry. In order to explore the new way of high utilization of apple pomace, in this paper the pomace was used to prepare extract liquid using water as the solvent, then the extract was inoculated with different compositions and proportions of mixed lactic acid bacteria. The ideal component of the lactic acid starter and its optimal fermentation conditions were determined by selecting the lactic acid bacteria, measuring the total bacteria count in fermented broth, detecting the consumption of sugar. The results showed that *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus rhamnosus*, *Lactobacillus plantarum*, *Bifidobacterium thermophilus* and *Streptococcus thermophilus* were mixed in the proportion of 2 : 1 : 2 : 3 : 4, inoculation amount 4 mL/100 mL, fermented for 36 h, at a natural pH 6.3, the number of viable cells in the fermented mash reached  $12.35 \times 10^8$  CFU/mL and the acid yield reached 14.45 g/L. The sugar consumption was 29.37 g/L. The obtained results can provide technology support to utilize pomace efficiently and prepare lactic acid bacteria powder for pomace fermentation.

**Key words:** culture; bacterial proportion; lactic acid bacteria; pomace extract

\* 收稿日期:2017-08-19  
基金项目:陕西省科技厅技术转移与科技成果推广引导计划项目(2017CG-003)  
作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:生物材料和发酵工程

## 0 引言

苹果是我国盛产水果之一,栽种面积大,产量高,20%用于深加工,且加工量的 90%用于苹果浓缩汁的生产,副产物果渣产量每年达 24~26 万吨<sup>[1]</sup>,其中 70%果渣被废弃.苹果渣中含有可溶性糖、粗纤维、果胶、酚酸等物质<sup>[2]</sup>,其中可溶性糖、粗纤维、果胶的含量分别占干重的 9.5%~22.6%、10.5%、1.5%~4%<sup>[3]</sup>,其含有的生物活性物质具有抗氧化性、降低胆固醇和减肥的作用,具有很大的开发价值.

乳酸菌(Lactic acid bacteria)是指发酵碳水化合物产生 50%以上乳酸的一类细菌总称<sup>[4]</sup>,其中双歧杆菌是人类肠道中有益菌群的代表之一<sup>[5]</sup>,它们可以在人体肠道中生长繁殖,并通过抑制病原体生长<sup>[6]</sup>,维持肠道有益菌群的平衡,来保持人体健康<sup>[7,8]</sup>.

近年来,有关乳酸菌和双歧杆菌的医疗保健作用及其机理研究不断深入,其相应的保健食品陆续问世,并且市场份额越来越大.赵鑫等<sup>[9]</sup>研究了不同比例的嗜热链球菌和保加利亚乳杆菌对酸奶品质的影响发现,当改变乳酸菌的比例可以调节酸奶的风味和货架期.卢兆芸等<sup>[10]</sup>利用保加利亚乳杆菌和嗜热链球菌通过乳酸新型发酵工艺发酵紫红薯酸牛奶,其产品风味芳香、营养丰富、口感好.张明等<sup>[11]</sup>研究了以葡萄糖为碳源的鼠李糖乳杆菌饮料发酵工艺,并制备了活菌数为  $8.5 \times 10^8$  CFU/mL,沉淀率为 1.1%的乳酸饮料.汪立平等<sup>[12]</sup>利用 4 种植物乳杆菌为菌种,制得发酵萝卜泡菜的发酵剂.安兴娟等<sup>[13]</sup>优化了植物乳杆菌发酵枸杞和红萝卜混合汁的工艺,并得到了色泽均匀、口感酸爽柔和的果味饮品.

在上述众多的研究和乳酸产品的生产中,乳酸菌的品质及获取无疑是重要的,基于此,结合苹果渣综合利用的紧迫需求,本文提出以水为溶剂浸提苹果渣的营养物质,以此进行混合乳酸发酵.本实验首先从收集到的菌中筛选出五种乳酸菌和一株双歧杆菌进行不同的组合,然后对其发酵过程进行研究,确定适于果渣浸提液乳酸发酵的菌种组合和配比,为果渣乳酸发酵菌粉的制备提供技术支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料

旬邑红富士苹果,成熟度好、无虫害、无机械损伤,市售;碳酸钠,分析纯,天津市红岩化学试剂厂;

柠檬酸,分析纯,湖南湘中化学试剂开发中心;葡萄糖,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;次甲基蓝,分析纯,天津市恒兴化学试剂有限公司;酒石酸钾钠、硫酸铜,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司.

### 1.2 菌种

嗜酸乳杆菌(L9)、保加利亚乳杆菌(L10)、鼠李糖乳杆菌(L20)、植物乳杆菌(L60)、双歧杆菌(BB28)、嗜热链球菌(L70),由陕西科技大学 1C419 实验室提供.

### 1.3 培养基

MRS 琼脂培养基、MRS 肉汤,生化试剂,北京陆桥技术股份有限公司;M17 培养基,生化试剂,青岛高科园海博生物技术有限公司.

(1)MRS 琼脂培养基:蛋白胨 10.0 g/L、牛肉粉 5.0 g/L、酵母粉 4.0 g/L、葡萄糖 20.0 g/L、吐温 80 1 mL/L、磷酸氢二钾 2.0 g/L、乙酸钠 5.0 g/L、柠檬酸三铵 2.0 g/L、硫酸镁 0.2 g/L、硫酸锰 0.05 g/L、琼脂 15.0 g/L;

(2)MRS 肉汤:蛋白胨 10.0 g/L、牛肉粉 10.0 g/L、酵母粉 5.0 g/L、葡萄糖 20.0 g/L、硫酸镁 0.1 g/L、醋酸钠 5.0 g/L、柠檬酸铵 2.0 g/L、磷酸氢二钾 2.0 g/L、硫酸锰 0.05 g/L、吐温 80 1 mL/L;

(3)M17 培养基:大豆胨 5.0 g/L、蛋白胨 2.5 g/L、酪蛋白胨 2.5 g/L、酵母浸粉 2.5 g/L、牛肉粉 5.0 g/L、乳糖 5.0 g/L、抗坏血酸 0.5 g/L、 $\beta$ -甘油磷酸钠 19.0 g/L、硫酸镁 0.25 g/L.

### 1.4 仪器

恒温培养箱,山东潍坊医疗器械厂;电子分析天平,赛多利斯(北京)科技有限公司;pHS-4C<sup>+</sup>酸度计,成都市方舟科技开发公司;DK-S24 型电热恒温水浴锅,上海精宏实验设备有限公司;超净工作台,苏州净化设备有限公司;榨汁机,广东美的精品电器制造有限公司;YX-24LDJ 型灭菌锅,江阴滨江医疗设备有限公司.

### 1.5 实验方法

将新鲜苹果分切四块,置于榨汁机中制取果渣.取新鲜果渣 40 g 和新鲜切块的苹果 30 g 混合打浆,加入 0.1%VC 溶液护色,按料液比 7:3(W:V)加入 30 mL 蒸馏水进行浸提,90℃~92℃灭菌 20 min,待冷却后添加 0.6 g/L 的果胶酶,50℃下酶解 4 h,过滤得到澄清浸提液.取苹果渣水



提取液 100 mL,按设计接入 4 mL 活菌数在 10<sup>8</sup> CFU/mL 的乳酸菌培养液,于 pH 6.3、温度 37 ℃~39 ℃条件下发酵约 36 h.然后,对发酵液进行乳酸菌计数,菌液分离后,测定总滴定酸、耗糖量,以发酵液中活菌数为主要指标,残糖和总酸为参考指标,筛选菌种或菌种组合.

1.5.1 单因素试验

(1)单一菌种发酵

分别利用 L9、L10、L20、L60、BB28、L70 进行发酵,选取一种较优菌种.

(2)两组合菌种发酵

两种菌种接种量比例为 1∶1,根据表 1 中的组合方式分别进行发酵,选一较优菌种组合.

表 1 两种菌种组合表

| 组别 | 菌种组合    | 组别 | 菌种组合     | 组别 | 菌种组合     | 组别 | 菌种组合     |
|----|---------|----|----------|----|----------|----|----------|
| 1  | L9 L10  | 5  | L9 L70   | 9  | L10 L70  | 13 | L60 BB28 |
| 2  | L9 L20  | 6  | L10 L20  | 10 | L20 L60  | 14 | L60 L70  |
| 3  | L9 L60  | 7  | L10 L60  | 11 | L20 BB28 | 15 | BB28 L70 |
| 4  | L9 BB28 | 8  | L10 BB28 | 12 | L20 L70  |    |          |

(3)三组合菌种发酵

三菌种接种量比例为 1∶1∶1,根据表 2 中的组合方式分别进行发酵,选一较优菌种组合.

表 2 三种菌种组合表

| 组别 | 菌种组合        | 组别 | 菌种组合        | 组别 | 菌种组合         | 组别 | 菌种组合         |
|----|-------------|----|-------------|----|--------------|----|--------------|
| 1  | L9 L10 L20  | 6  | L9 L20 BB28 | 11 | L10 L20 L60  | 16 | L10 BB28 L70 |
| 2  | L9 L10 L60  | 7  | L9 L20 L70  | 12 | L10 L20 BB28 | 17 | L20 L60 BB28 |
| 3  | L9 L10 BB28 | 8  | L9 L60 BB28 | 13 | L10 L20 L70  | 18 | L20 L60 L70  |
| 4  | L9 L10 L70  | 9  | L9 L60 L70  | 14 | L10 L60 BB28 | 19 | L20 BB28 L70 |
| 5  | L9 L20 L60  | 10 | L9 BB28 L70 | 15 | L10 L60 L70  | 20 | L60 BB28 L70 |

(4)四组合菌种发酵

四菌种接种量比例为 1∶1∶1∶1,根据表 3 中的组合方式分别进行发酵,选一较优菌种组合.

表 3 四种菌种组合表

| 组别 | 菌种组合            | 组别 | 菌种组合            | 组别 | 菌种组合             | 组别 | 菌种组合             |
|----|-----------------|----|-----------------|----|------------------|----|------------------|
| 1  | L9 L10 L20 L60  | 5  | L9 L20 L60 L70  | 9  | L9 L20 BB28 L70  | 13 | L10 L20 L60 L70  |
| 2  | L9 L10 L20 BB28 | 6  | L9 L10 L60 L70  | 10 | L9 L10 BB28 L70  | 14 | L20 L60 BB28 L70 |
| 3  | L9 L10 L20 L70  | 7  | L9 L60 BB28 L70 | 11 | L10 L20 L60 BB28 | 15 | L10 L20 BB28 L70 |
| 4  | L9 L20 L60 BB28 | 8  | L9 L10 L60 BB28 | 12 | L10 L60 BB28 L70 |    |                  |

(5)五组合菌种发酵

五菌种接种量比例为 1∶1∶1∶1∶1,根据表 4 中的组合方式分别进行发酵,选一较优菌种组合.

表 4 五种菌组合表

| 组别 | 菌种组合                | 组别 | 菌种组合                 |
|----|---------------------|----|----------------------|
| 1  | L9 L10 L20 L60 BB28 | 4  | L9 L10 L60 BB28 L70  |
| 2  | L9 L20 L60 BB28 L70 | 5  | L9 L10 L20 L60 L70   |
| 3  | L9 L10 L20 BB28 L70 | 6  | L10 L20 L60 BB28 L70 |

(6)菌株组合的选取

将以上 5 组单因素中选出的菌株组合与六种菌株组合接种发酵.以发酵液中活菌数为主要指标,总酸和耗糖为参考指标,选取较佳菌株组合.

1.5.2 菌株配比的选择

根据选出较优组合 L9 L20 L60 BB28 L70,保证接种量 4%不变,对于每个菌株设置 4 个梯度分

别进行实验.具体组合安排见表 5.以发酵液中活菌数为主要指标,总酸和耗糖为参考指标,选取较佳菌株配比.依据此五种菌比例进行发酵,考察最适菌组合产酸和耗糖性能.

表 5 接种量配比

| 组别 | 接种比例      | 组别 | 接种比例      | 组别 | 接种比例      | 组别 | 接种比例      |
|----|-----------|----|-----------|----|-----------|----|-----------|
| 1  | 1∶1∶1∶1∶1 | 5  | 2∶1∶2∶3∶4 | 9  | 3∶1∶3∶4∶2 | 13 | 4∶1∶4∶2∶3 |
| 2  | 1∶2∶2∶2∶2 | 6  | 2∶2∶1∶4∶3 | 10 | 3∶2∶4∶3∶1 | 14 | 4∶2∶3∶1∶4 |
| 3  | 1∶3∶3∶3∶3 | 7  | 2∶3∶4∶1∶2 | 11 | 3∶3∶1∶2∶4 | 15 | 4∶3∶2∶4∶1 |
| 4  | 1∶4∶4∶4∶4 | 8  | 2∶4∶3∶2∶1 | 12 | 3∶4∶2∶1∶3 | 16 | 4∶4∶1∶3∶2 |

1.5.3 分析方法

总酸的测定按国标 GB/T12456-2008 方法测定;总糖的测定按国标 GB/T15038-2006 方法测定;发酵液中活菌数按国标 GB 4789.3-2016 方法测定.

1.6 数据处理

采用 Excel、Spss 软件对实验数据进行处理,利用 Origin 进行画图.

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果分析

本试验选择的菌种 L9、L10、L20、L60、BB28、L70 它们能够利用一些寡糖和葡萄糖等单糖作为主要的碳源生产乳酸,且被广泛研究和应用,因果渣中以葡萄糖、果糖等单糖为主,故它们适于苹果渣发酵,同时它们之间存在着数量上的平衡,功能上的协调,营养上的互补等<sup>[14]</sup>,这些是维护肠道菌群平衡、代谢健康的前提和基础,基于此本文对单一乳酸菌发酵、混合菌发酵条件进行研究,并且探索它们之间的比例关系,确定苹果渣乳酸发酵剂的组成.

2.1.1 单一菌种发酵

六株菌种单独发酵,结果如图 1 所示.图 1 结果表明 L20 为较优发酵菌种.所选菌种 L9 可以利用一些蛋白质的水解产物和一些单糖和寡糖进行同型发酵<sup>[15]</sup>,但果渣浸提液中缺少生长刺激物,在发酵时产酸速度慢,生长缓慢.对于 L10,当发酵液 pH 值在 3.5 左右时,细胞内外 pH 梯度差减少,新陈代谢活动开始受到抑制<sup>[16、17]</sup>导致发酵滞后,因此,L10 在发酵液中菌量较少.BB28 是严格厌氧的异型发酵菌,在发酵过程中,浸提液内残留的氧气影响丙酮酸酶活性,导致丙酮酸积累进而影响其生长<sup>[18]</sup>,发酵液中活菌数最低.而果渣浸提液中缺乏 L70 所需氨基酸、肽类、维生素之类的生长辅助因子<sup>[19]</sup>,使其生长条件受到限制,发育不良,因此发酵情况也不好.相比之下,L20 是从健康人体肠

道中分离出的一种益生菌<sup>[20]</sup>,具有良好的耐酸能力<sup>[21]</sup>,对于不良环境的适应能力优于其他乳酸菌和一些益生菌<sup>[22]</sup>所以生长旺盛,发酵水平较高;L60 有较强的发酵碳水化合物的能力<sup>[23]</sup>但发酵能力不及 L20. 综上所述,选择 L20 为较优发酵菌种.

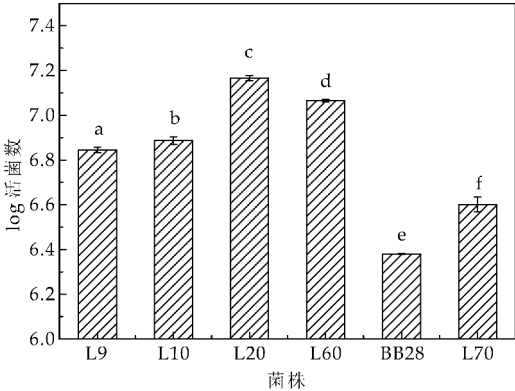


图 1 单一菌株发酵结果

2.1.2 两组合菌种发酵

两组合菌种发酵,其结果如图 2 所示. 根据图 2 描述各组合发酵结束时活菌数可知,组合 6 (L10L20)活菌数含量较高. L20 的主产物是乳酸而且具有良好的耐酸机制,能够适应高酸环境,持续发酵. L10 是一种常用的发酵菌种<sup>[24]</sup>,其本身能够代谢产生多种氨基酸从而促进 L20 的代谢过程,并且本身耐酸,发酵后期仍能生长发育.

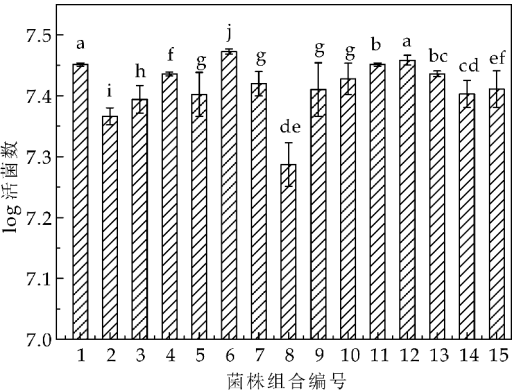


图 2 两组合菌种发酵结果

2.1.3 三组合菌种发酵

三组合菌种发酵,其结果如图 3 所示. 图 3 结果表明,组合 6 (L9 L20 BB28)比较适合苹果渣发酵. 在 BB28 代谢过程中少量氧气存在都会产生丙酮酸的积累,同时,L9 和 L20 是通过 EMP 途径进行糖酵解的,丙酮酸是其中间代谢产物<sup>[18]</sup>,有利于 EMP 途径的进行. L9 和 BB28 有很强的耐酸性和抑菌能力,有利于后续发酵<sup>[18]</sup>. 张香美等<sup>[25]</sup>通过研究双歧杆菌和嗜酸乳杆菌发现双歧杆菌促进嗜酸乳杆菌生长增殖,嗜酸乳杆菌对双歧杆菌无明显

的促进或抑制作用,两菌在混合培养体系中有良好的微生态关系. L20 的终端产物是乳酸,对于 L9 的生长有明显的促进作用,同时 L9 分解蛋白质产生游离氨基酸可以促进 L20 和 BB28 的生长.

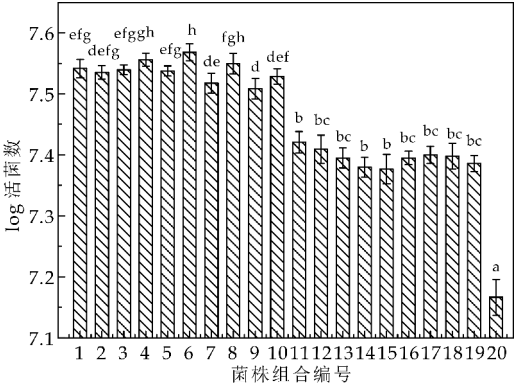


图 3 三组合菌种发酵结果

2.1.4 四组合菌种发酵

四组合菌种发酵,其结果如图 4 所示. 图 4 表明组合 5 (L9 L20 L60 L70)为较佳发酵菌种组合. 组合 5 中 L9 代谢可以产生赖氨酸、精氨酸、缬氨酸等游离氨基酸,这些游离氨基酸能够促进 L20 L60 L70 的生长和繁殖<sup>[26,27]</sup>,L70 代谢产生的甲酸和 CO<sub>2</sub> 能够促进 L9 的生长,L20 产生的乳酸也能够促进 L9 的生长繁殖. 相比于乳制品,果渣浸提液中营养匮乏,L20 适应恶劣环境能力较强<sup>[21]</sup>,能够在果渣浸提液中生长繁殖. L60 发酵碳水化合物的能力较强<sup>[23]</sup>,同时在 L60 发酵体系中有氨基态氮含量较高能够促进 L9 L20 L70 的生长. 所以组合 5 发酵能力较佳.

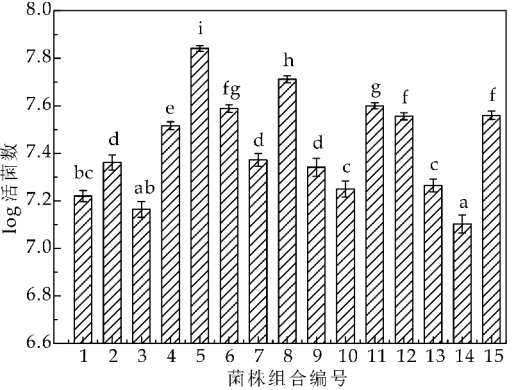


图 4 四组合菌种发酵结果

2.1.5 五组合菌种发酵

五组合菌种发酵,其结果如图 5 所示. 由图 5 可知,菌种组合 2 (L9 L20 L60 BB28 L70)比较适合苹果渣浸提液发酵. 组合 2 中 L9 发酵产生的缬氨酸、精氨酸、赖氨酸等氨基酸能够促进乳杆菌和 BB28 的生长,同时 L70 产生的甲酸和 CO<sub>2</sub> 能够促

进 L9 的繁殖代谢,它们有一定的促进作用<sup>[25,26]</sup>. BB28 与 L70 之间也存在协同效应<sup>[27]</sup>,同时由于微量氧气的存在 BB28 发酵体系中丙酮酸积累<sup>[18]</sup>,将促进其他几种乳酸菌代谢. L20 对于环境的适应较强<sup>[21]</sup>,而且 L60 对于普通碳水化合物发酵能力较强<sup>[23]</sup>体系中氨基态氮含量增加,为 L20 和 BB28 后期的发酵创造条件,所以组合 2 能够充分发挥各组合菌的代谢优势.

2.2 较佳菌种配比的选择

利用较佳菌种组合与六种菌种全部进行对比试验如图 6 所示.

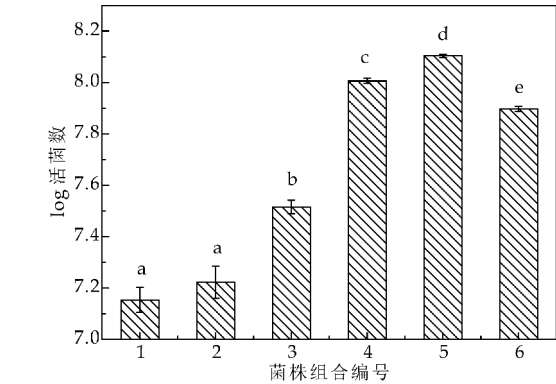


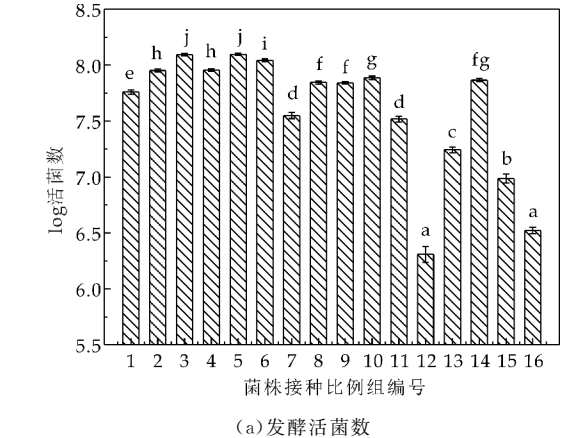
图 6 较佳组合乳酸菌与其他组合菌组发酵结果比较

图 6 中组合 5(五种菌株组合)是上述研究的最适组合,相比四种菌株组合多了 BB28 菌,由于发酵前期微量的氧气存在,使 BB28 在发酵过程中大量积累丙酮酸,而丙酮酸是 EMP 途径中重要的中间代谢产物,对于菌体的繁殖代谢至关重要,所以最适五菌组合发酵效果较佳. 在六菌组合中,虽然保加利亚乳杆菌与其他菌种存在共生关系,可能因为在保持接种量 4 mL/100 mL 不变时,各菌种接种量减少,其代谢产物减少,前三组合有很好促进作用但是相比于第四组和第五组合促进关系不明显,故选择组合 L9 L20 L60 BB28 L70.

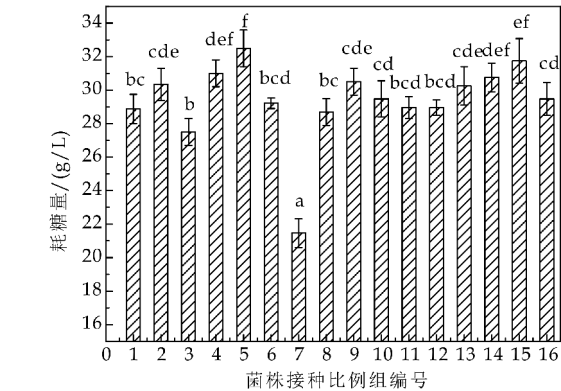
2.3 混合菌种接种量配比选取

2.3.1 各组成菌比例选择

不同接种比例发酵,其结果如图 7 所示. 由图 7(a)可以看出组合 3、5 发酵效果较好且接近,由图 7(b)可以看出组合 5 耗糖量优于组合 3,故可知当组合为 L9L20L60BB28L70 五种菌配比比例为组合 5(2 : 1 : 2 : 3 : 4)较好. 接种比例最大的是 L70, L70 的产物乳酸、甲酸、CO<sub>2</sub> 能够不同程度刺激 L9 的生长发育. 其次是 BB28, 在发酵前期,由于氧气的存在使丙酮酸大量积累,为其他菌株生长代谢提供中间产物. L9 和 L60 都可以产生氨基酸,共同促进 L20 产酸, L20 产酸又来促进 L9 的代谢发育,同时 L20 和 L9 都有耐酸性,为后期持续发酵创造条件.



(a) 发酵活菌数



(b) 发酵结束时耗糖

图 7 不同接种比例发酵结果

2.3.2 最适组合乳酸菌剂产酸和耗糖性能检验

乳酸菌的产酸量和耗糖量是乳酸发酵剂的重要性能. 2.3.1 的研究中以发酵液中乳酸菌数作为考量指标选出了五菌种组合的比例,没有考察该组合菌的产酸量和耗糖指标,验证试验对此进行了考察,结果如图 8 所示.

图 8 结果表明, 最适菌种组合为 L9 L20 L60 BB28 L70, 在接种量 4%, 各菌种添加比例为



2:1:2:3:4时进行发酵,发酵剂具有良好的菌增殖效果,同时具有较好的产酸能力和耗糖量,发酵液中活菌数可达到  $12.35 \times 10^8$  CFU/mL,乳酸量 14.45 g/L,耗糖量 29.37 g/L。

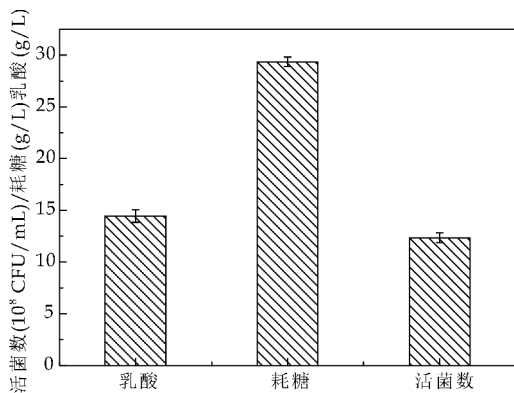


图 8 最适五菌组合乳酸发酵剂  
产酸和耗糖性能

### 3 结论

(1)以苹果渣水浸提液为发酵培养基,5种乳酸菌-嗜酸乳杆菌(L9)、鼠李糖乳杆菌(L20)、植物乳杆菌(L60)、双歧杆菌(BB28)、嗜热链球菌(L70)的混合发酵优于单一菌种或其他混合菌的乳酸发酵。

(2)混合菌组配比例是影响乳酸发酵的重要因素,当上述五种菌接种比例为2:1:2:3:4时有良好的发酵效果,其中上清液中活菌数可达到  $12.35 \times 10^8$  CFU/mL,乳酸量可以达到 14.45 g/L,耗糖量 29.37 g/L,说明此发酵组合能够充分利用苹果渣培养基中的糖分,并能较好的将其转化为乳酸,有利于乳酸菌的增殖。

### 参考文献

- [1] 李志西. 苹果渣综合利用研究[J]. 黄牛杂志, 2002, 28(4): 58-62.
- [2] Jihyun L, Bronte L S C, Alyson E M. Identification/quantification of free and bound phenolic acids in peel and pulp of apples (*Malus domestica*) using high resolution mass spectrometry (HRMS)[J]. Food Chemistry, 2017, 215: 301-310.
- [3] 李巨秀, 李志西, 杨明泉, 等. 果渣资源的综合利用[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2002, 30(S1): 103-106.
- [4] 魏培培. 直投式干酪乳杆菌发酵剂稳定性及应用的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [5] 刘景圣, 胡耀辉, 王玉华. 嗜酸乳杆菌和双歧杆菌肠溶活菌制剂的研究[J]. 中国乳品工业, 2003, 31(1): 14-16.
- [6] Zheng H Z, Gao M, Ren Y, et al. An improved pH-responsive carrier based on EDTA-Ca-alginate for oral delivery

of lactobacillus rhamnosus ATCC 53103[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 155: 329-335.

- [7] 常洪美, 周川芬, 宿冬远, 等. 双歧杆菌、保加利亚乳杆菌、嗜热链球菌三联活菌去除肠道产超广谱  $\beta$ -内酰胺酶大肠埃希菌的研究[J]. 华西医学, 2014, 29(3): 458-460.
- [8] Vinogradov E, Sadovskaya I, Cornelissen A, et al. Structural investigation of cell wall polysaccharides of lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus 17[J]. Carbohydrate Research, 2015, 143: 93-99.
- [9] 赵鑫, 赵洪双, 姜国龙. 不同比例的嗜热链球菌与保加利亚乳杆菌对酸奶品质的影响[C]//2009年中国农业工程学会农产品加工及贮藏工程分会学术年会论文集. 郑州: 中国农业工程学会农产品加工及贮藏工程分会, 2009: 177-180.
- [10] 卢兆芸, 陈海婴, 彭冬英, 等. 保加利亚乳杆菌和嗜热链球菌发酵紫红薯酸牛奶[J]. 中国乳品工业, 2011, 39(12): 39-40, 49.
- [11] 张明, 代青梅, 任发政, 等. 鼠李糖乳杆菌乳饮料发酵工艺[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(7): 104-108.
- [12] 汪立平, 汪欣, 艾连中, 等. 纯种植物乳杆菌发酵低盐萝卜泡菜的研究[J]. 食品科学, 2013, 34(17): 182-186.
- [13] 安兴娟, 张瑶, 姬阿美, 等. 植物乳杆菌发酵枸杞胡萝卜汁工艺的优化[J]. 天津科技大学学报, 2016, 31(3): 20-24.
- [14] Rouxinol-dias L A, Pinto A R, Janeiro C, et al. Probiotics for the control of obesity-its effect on weight change[J]. Porto Biomedical Journal, 2016, 1(1): 12-24.
- [15] 袁峥. 嗜酸乳杆菌耐酸机理研究[D]. 新乡: 河南科技学院, 2013.
- [16] 白卫东, 赵文红, 梁桂凤, 等. 保加利亚乳杆菌的特性及其应用[J]. 中国酿造, 2009(8): 10-14.
- [17] 杨辉, 闫晓哲, 杜娇娇. 苹果渣乳酸菌发酵工艺条件优化[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2017, 35(3): 138-142.
- [18] 田芬, 陈俊亮, 霍贵成. 嗜酸乳杆菌和双歧杆菌的主代谢产物分析[J]. 中国食品学报, 2013, 13(6): 220-226.
- [19] 李锐敏. 嗜热链球菌耐酸机制的初步研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014.
- [20] 苑社强, 谷新晰, 李晨, 等. 鼠李糖乳杆菌纯种发酵大豆乳工艺研究[J]. 中国食品学报, 2013, 13(7): 19-24.
- [21] 胡博, 教戈, 梁金钟. 鼠李糖乳杆菌 L7-13 株生物学特性[J]. 农业工程, 2014, 4(5): 66-69.
- [22] 贺璟. 鼠李糖乳杆菌直投式发酵剂的研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2012.
- [23] 肖仔君, 钟瑞敏, 陈惠音, 等. 植物乳杆菌的生理功能与应用[J]. 中国食品添加剂, 2005(2): 87-89.
- [24] 古元懿, 欧军, 梁金钟. 保加利亚乳杆菌和嗜热链球菌促生长剂的研究[J]. 中国奶牛, 2008(7): 44-47.
- [25] 张香美, 江汉湖, 董明盛. 双歧杆菌与嗜酸乳杆菌混合培养时微生物生态关系研究[J]. 安徽农业技术师范学院学报, 1999, 13(2): 5-10.
- [26] 赵瑞香, 孙俊良, 于涛, 等. 嗜酸乳杆菌与嗜热链球菌共发酵互生机理的研究[J]. 生物技术, 2005, 15(3): 28-31.
- [27] Souza Oliveira R P, Torres B R, Perego P, et al. Cometary models of streptococcus thermophilus in co-culture with lactobacillus bulgaricus or lactobacillus acidophilus[J]. Biochemical Engineering Journal, 2012, 62: 62-69.

【责任编辑: 蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0145-06

# 短短芽孢杆菌 M01 产抗菌物质工艺条件 优化及其主要抑菌成分探究

王忠忠<sup>1</sup>, 龚国利<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市微生物药物工程实验室, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用选育的短短芽孢杆菌株 M01 进行抗菌活性物质发酵工艺及其主要抑菌成分的研究. 通过单因素和正交试验, 优化得出一条发酵生产抗菌物质的最佳工艺, 其工艺条件分别为初始 pH6.0, 接种量 8%, 发酵温度 28 ℃, 发酵周期 48 h, 优化后生产的抗菌物质的抑菌活性比优化前提高了 38.7%. 此外, 经 80% 的冷乙醇提取抗菌物质, 对其进行透析脱盐, Sephadex-50 凝胶过柱初步分离纯化, SDS-PAGE 分析发现分子量为 62.0 kD、40.0 kD、29.0 kD、20.1 kD 的蛋白可能是菌株 M01 抑菌活性物质的主要成分, 其中 29.0 kD 左右的蛋白可能是菌株 M01 抑菌活性物质的重要成分.

**关键词:**短短芽孢杆菌 M01; 抑菌活性; 正交优化; 主要抑菌成分

**中图分类号:**Q939.92      **文献标志码:**A

## Optimization of technological conditions for production antibacterial substances from *Brevibacillus brevis* M01 and investigation of the main antibacterial components

WANG Zhong-zhong<sup>1</sup>, GONG Guo-li<sup>1,2</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an Microbiology and Pharmaceutical Engineering Laboratory, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** A new strain of *Brevibacillus brevis* M01 was carried out to reserach the main components of the active antibacterial substance and optimize its fermentation conditions. The optimum conditions to produce the antimicrobial substances were as follows: Initial pH6.0, inoculation amount 8%, fermentation temperature 28 ℃ and fermentation cycle 48 h by single factor and orthogonal experiment, after optimization, the activity of antibacterial substances was 38.7% higher than before. In addition, the 80% of cold ethanol was used to extract the antimicrobial substance that was desalted and purified by Sephadex-50 gel column, and SDS-PAGE analysis showed that the protein with molecular weight of 62.0 kD, 40.0 kD, 29.0 kD and 20.1 kD could be the main component of the antimicrobial active substance of strain M01, and the protein of about 29.0 kD may play an important role in it.

**Key words:** *Brevibacillus brevis* M01; antimicrobial activity; orthogonal optimization; main antibacterial ingredients

\* 收稿日期:2017-06-21

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(14JK1101); 西安市未央区科技计划项目(201309)

作者简介:王忠忠(1992—),男,宁夏平罗人,在读硕士研究生,研究方向:微生物发酵

## 0 引言

短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*)于1996年根据遗传信息的差异性从短芽孢杆菌属中划分以来,现已确定的有二十多种,其中大多数菌种都具有重要的生物学意义。

据报道,短短芽孢杆菌(*B. brevis*)能够分泌短杆菌肽(gramicidin)、短杆菌酪肽(tyrocidine)、胞外多糖<sup>[1]</sup>、几丁质酶<sup>[2]</sup>以及羟苯乙酯<sup>[3]</sup>等多种抗菌物质抑制病原菌的生长<sup>[4,5]</sup>。例如,Murray T等<sup>[6]</sup>探究发现的十肽抗生素,短杆菌肽S已被证明具有高效的杀菌能力。Li S等<sup>[2]</sup>报道的短短芽孢杆菌产生的高稳定性的几丁质酶在蔬菜霉菌病的防治中已表现出显著的抗菌效果。Wafaa M等<sup>[7]</sup>报道的短短芽孢杆菌产生的抗菌活性物质能够成功抑制番茄和生菜体内外的灰霉病。Bapat S等<sup>[8]</sup>报道的短短芽孢杆菌有可能作为一种生防试剂治愈豌豆和黄瓜农作物的镰刀菌枯萎病。同时,短短芽孢杆菌产生的胞外拮抗物质能够诱导霉菌病原体的肿胀,导致其细胞破裂而死亡<sup>[9]</sup>。并且该菌能以活体形式寄居到大量的真菌植物病原体中,有效的抑制病原体的生长<sup>[10,11]</sup>,因此在农业生物防治上具有广阔的应用前景。

在这项研究中,采用的菌株短短芽孢杆菌M01是由本课题组实验室分离保存,其产生的抗菌物质对大肠杆菌,金黄色葡萄球菌,枯草芽孢杆菌,黑曲霉等细菌和真菌都具有良好的抗性。因此对该菌产抗菌物质工艺条件的探究具有重要的工业化生产意义,此外,对抗菌活性物质主要成分进行了初步的分析,发现蛋白类物质是该抗菌物质的主要抑菌成分,但具体是哪种蛋白成分还需进一步的确定。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要原料与试剂

(1)供试菌株:短短芽孢杆菌M01,指示菌:金黄色葡萄球菌CVCC1885。

(2)NA:牛肉膏0.5%,蛋白胨1%,氯化钠0.5%,琼脂1.5%,pH 7.2。

(3)发酵培养基:豆饼粉1.5%,蛋白胨2.0%,氯化钙0.20%,Tween-20 1%,pH 7.2。指示细菌培养基NA。

(4)试剂:Sephadex-50、大孔树脂XAD-16、过硫酸铵、30%丙烯酰胺溶液、蛋白marker均购自上海生工生物工程有限公司。

### 1.2 菌株M01生长曲线的测定

取菌株M01菌悬液0.5 mL加入含50 mL的

发酵培养基中,轻微振荡,使菌体分布均匀,将接种后的培养基置于摇床上,37℃,220 r/min培养0、4、6、8、10、12、14、16、22、30、38、44、50 h,分别依次取样,4℃保存,待全部完成培养后在波长600 nm下进行比浊测定。以未接种的液态发酵培养基作对照,记录光密度值OD<sub>600</sub>,以培养时间为横坐标,光密度值OD<sub>600</sub>为纵坐标,绘制菌株M01的生长曲线。

### 1.3 不同工艺条件对菌株M01产抗菌活性物质的影响

#### 1.3.1 初始pH对菌株M01抑菌活性的影响

以4%(V/V)的接种量接种菌株M01菌悬液至60 mL(300 mL摇瓶,下同)的发酵培养基中,将发酵培养基初始pH值分别调为3、4、5、6、7、8、9、10、11,28℃,180 r/min摇瓶培养48 h,取其离心上清液用0.45 μm细菌过滤器过滤,吸取滤液230 μL,采用琼脂打孔扩散法分别进行不同初始pH值对菌株M01抑菌活性影响的测定,以空白发酵培养基作对照(CK),每组试验重复三次。

#### 1.3.2 温度对菌株M01抑菌活性的影响

以4%(V/V)的接种量接种菌株M01菌悬液至60 mL的发酵培养基中,分别以24、26、28、30、32、34、37、40、45℃的温度条件,180 r/min摇瓶培养48 h,取其离心上清液用0.45 μm细菌过滤器过滤,吸取滤液230 μL,采用琼脂打孔扩散法分别进行不同温度对菌株M01抑菌活性影响的测定,以空白发酵培养基作对照(CK),每组试验重复三次。

#### 1.3.3 发酵周期对菌株M01抑菌活性的影响

以4%(V/V)的接种量接种菌株M01菌悬液至60 mL的发酵培养基中,28℃,180 r/min摇瓶培养8、16、24、36、48、60、72、84 h,取其离心上清液用0.45 μm细菌过滤器过滤,吸取滤液230 μL,采用琼脂打孔扩散法分别进行不同发酵时间对菌株M01抑菌活性影响的测定,以空白发酵培养基作对照(CK),每组试验重复三次。

#### 1.3.4 接种量对菌株M01抑菌活性的影响

分别以2%~14%的接种量接种菌株M01菌悬液至60 mL的发酵培养基中,28℃,180 r/min摇瓶培养48 h,取其离心上清液用0.45 μm细菌过滤器过滤,吸取滤液230 μL,采用琼脂打孔扩散法分别进行不同接种量对菌株M01抑菌活性影响的测定,以空白发酵培养基作对照(CK),每组试验重复三次。

### 1.4 菌株M01抗菌活性物质的提取方法选择及提取

#### 1.4.1 菌株M01发酵离心上清液活性物质萃取

以 4%(V/V)的接种量接种菌株 M01 菌悬液至 60 mL 的发酵培养基中,28 ℃,180 r/min 摇瓶发酵 48 h,11 000 r/min 离心 10 min,取其离心上清液用 0.45 μm 细菌过滤器过滤,吸取滤液 150 mL,分别加入等体积的正丁醇、氯仿、乙酸乙酯、二甲基亚砷、石油醚等有机溶剂过夜萃取,将有机相与水相分离,水相溶液经 0.45 μm 滤膜过滤,有机相浓缩至 5 mL.采用琼脂打孔扩散法分别测定水相和有机相溶液的抑菌活性,以空白有机溶剂作对照.

1.4.2 大孔树脂 XAD-16 吸附法提取菌株 M01 活性抗菌物质

500 mL 的发酵离心上清液加入 25 g 大孔树脂 XAD-16,室温条件下,140 r/min 振荡 6h,将大孔树脂与上清液分离,向含有吸附物的大孔树脂中加入 4 倍体积的丙酮溶液进行 2 h 解吸,采用琼脂打孔扩散法分别测定丙酮解析液和 XAD-16 吸附过滤后的上清液抑菌活性,以空白丙酮溶液作对照.

1.4.3 硫酸铵分段盐析法提取菌株 M01 主要抗菌活性物质

菌株 M01 发酵离心上清液中缓慢加入固体硫酸铵粉末,使其终浓度分别达到 30%、40%、50%、60%、70%、80%,于 4 ℃ 静止过夜,11 000 r/min 离心 15 min,分别收集上清及沉淀,将沉淀溶于 25 mmol/L 磷酸盐缓冲液(PBS)中,采用琼脂打孔扩散法分别测定上清及沉淀的抑菌活性,以终浓度为 80%的硫酸铵对空白发酵培养基作相同的处理,其沉淀溶于 25 mmol/L 磷酸盐缓冲液(PBS)中作对照.

1.4.4 低温乙醇沉淀法提取菌株 M01 主要抗菌活性物质

菌株 M01 发酵离心上清液中缓慢加入冰冷无水乙醇,使其终浓度分别达到 30%、40%、50%、60%、70%、80%,于 4 ℃ 静止过夜.11 000 r/min 离心 15 min,分别收集上清及沉淀,将沉淀溶于 25 mmol/L PBS 缓冲液中,以终浓度为 80%的冷乙醇对空白发酵培养基作相同的处理,其沉淀溶于 25 mmol/L 磷酸盐缓冲液(PBS)中作对照.采用琼脂打孔扩散法分别测定上清及沉淀的抑菌活性.

1.5 菌株 M01 胞外抗菌粗提物初步纯化

经 80%冰冷无水乙醇沉淀下来的抗菌活性物质溶解于 25 mmol/L PBS 缓冲液中,置于分子量为 8~14 kDa 的透析袋中透析脱盐,以 5%的柱床体积上样量进行 Sephadex-50 过柱纯化,流速 0.4 mL/min,每管 8 mL 收集洗脱液(缓冲液 35 mmol/L Tris-HCl),将收集管内的洗脱液置于透

析袋内,PEG20000 包埋浓缩 30 min,采用琼脂打孔扩散法测定各收集管洗脱液抑菌活性.

1.6 SDS-PAGE 分析

取具有抑菌活性组分的各收集管的浓缩液 16 μL 至 200 μL 的 Ep 管中,加入 4 μL 蛋白上样缓冲液,混匀,沸水浴煮沸 10 min 使其充分变性,加样开始电泳分析.SDS-PAGE 电泳条件:配胶:5%的浓缩胶,15%的分离胶,电压:浓缩恒压 90 V,分离恒压 160 V.

2 结果与讨论

2.1 菌株 M01 生长曲线

菌株 M01 生长曲线如图 1 所示.由图 1 可以看出,菌株 M01 的指数生长期处于 4~18 h,18 h 后是该菌的生长稳定期,根据此生长曲线进行试验,发现菌株 M01 在生长过程中抗菌物质活性变化趋势如图 2 所示.由图 2 可知,菌株 M01 在指数生长后期就开始产抗菌物质,生长稳定后期抗菌物质的抑菌活性达到最大.这一发现可为菌株种子液的制备以及发酵周期的选定提供理论参考,提高抗菌物质的产量及生产效率.

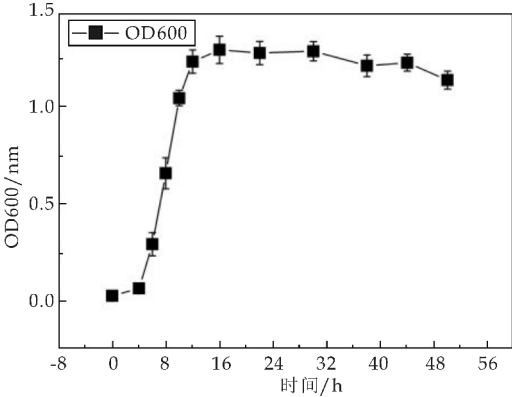


图 1 菌株 M01 生长曲线

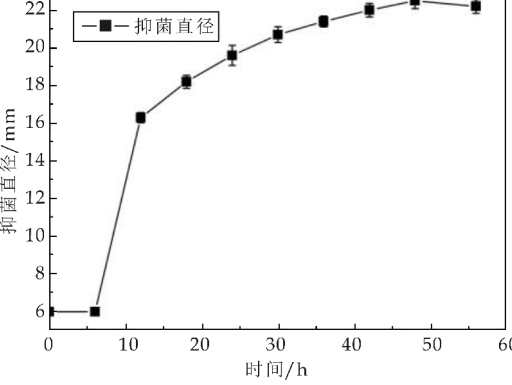


图 2 菌株 M01 生长过程抗菌物质活性变化趋势

2.2 不同工艺条件对菌株 M01 发酵生产抗菌物质的影响

2.2.1 抗菌物质生产周期的确定

发酵时间对菌株 M01 产生的抗菌物质的抑菌活性影响如图 3 所示. 由图 3 可知, 菌株 M01 在发酵开始后的前 48 h, 该抗菌物质的抑菌活性随着时间的增加而提高, 发酵开始后的 48~84 h, 该抗菌物质的抑菌活性随着时间的增加而下降, 因此生产该抗菌物质的最适发酵时间是 48 h, 此时抗菌物质的抑菌活性最高, 其抑菌直径达 15.6 mm.

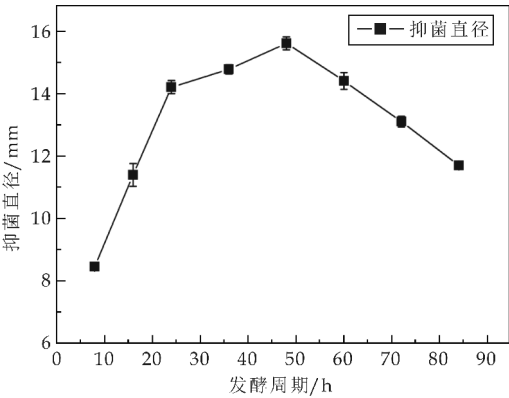


图 3 发酵时间对抗菌物质活性影响

2.2.2 发酵温度对菌株 M01 发酵生产抗菌物质的影响

发酵温度对菌株 M01 产生抗菌物质的抑菌活性大小有着重要的影响, 不同的温度条件下产生的抗菌物质的抑菌活性有所差异, 温度对菌株 M01 产生的抗菌物质抑菌活性大小的影响趋势如图 4 所示. 由图 4 可知, 在研究的温度变化范围内, 当发酵温度处于 28℃时, 菌株 M01 产生的抗菌物质的抑菌活性最好, 其抑菌直径达 15.87 mm, 总体的变化趋势是随着温度的增加, 抗菌物质的抑菌活性先增大后减小.

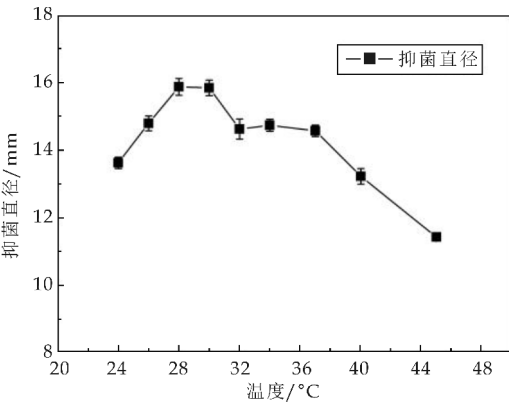


图 4 温度对抗菌物质活性影响

2.2.3 初始 pH 对菌株 M01 抑菌活性的影响

培养基初始 pH 对菌株 M01 产生抗菌物质的抑菌活性影响如图 5 所示. 由图 5 可知, 将发酵培养基初始 pH 分别调为 3、4、5 后, 发酵液中无抑菌

活性物质产生, 这可能是该菌体自身对酸较敏感, 超高了其耐受范围, 限制了菌体的生长, 从而影响了菌株 M01 分泌活性抗菌物质. 还可能是发酵液中一定酸度的存在, 改变了菌株 M01 代谢调控通路, 使该菌不能产生抗菌活性物质. 当培养基初始 pH 分别调为 6~11 后, 发酵液中有明显的抑菌活性物质产生, 且 pH 调为 7 时, 菌株 M01 产生的抗菌物质抑菌活性最高. 从图 5 进一步可以看出, 培养基初始 pH 对菌株 M01 抗菌物质生产非常重要.

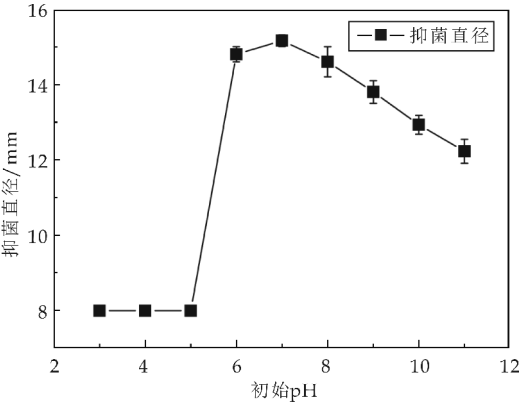


图 5 初始 pH 对抗菌物质活性影响

2.2.4 接种量对菌株 M01 抑菌活性的影响

接种量对细菌菌株的生长及产物的分泌有着重要的影响, 一般来说, 接种量越小, 细菌生长的迟滞期越长, 菌体生长缓慢, 发酵周期延长, 增加生产成本; 接种量过大, 发酵底物消耗过快, 菌体大量形成, 不利于菌体代谢产物的形成. 不同接种量对菌株 M01 产生的抗菌物质抑菌活性的影响如图 6 所示. 由图 6 可知, 当发酵培养基的接种量为 6% 时, 抗菌物质的抑菌活性最好.

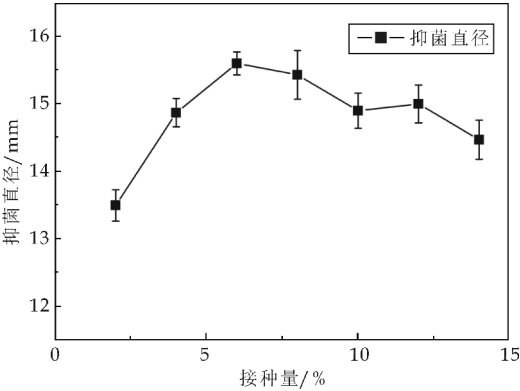


图 6 接种量对抗菌物质活性影响

2.2.5 发酵工艺参数正交试验优化

以单因素实验结果为正交优化依据, 如表 1 所示选定正交试验的因素水平, 并以抗菌物质的抑菌直径为正交优化试验的测定指标进行试验, 通过直观的极差分析, 得到产抗菌物质的最佳工艺.



表 1 发酵工艺参数因素水平

| 因素 | A 温度<br>/℃ | B 初始<br>PH | C 发酵周期<br>/h | D 接种量<br>/% |
|----|------------|------------|--------------|-------------|
| 1  | 26         | 6          | 38           | 4           |
| 2  | 28         | 7          | 48           | 6           |
| 3  | 30         | 8          | 58           | 8           |

发酵工艺优化正交试验分析结果如表 2 所示. 由表 2 可知,短短芽孢杆菌 M01 产抗菌物质的最佳发酵工艺为 A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>,即发酵温度为 28 ℃,发酵培养基初始 pH 6.0,发酵周期 48 h,接种量 8%,抗菌物质的抑菌直径达 27.6 mm. 对实验结果进行极差分析可知,R<sub>C</sub>>R<sub>B</sub>>R<sub>A</sub>>R<sub>D</sub>.

即选取的影响因素对抗菌物质的抑菌活性影响主次顺序为:发酵周期>发酵培养基初始 pH>发酵温度>接种量,表明发酵时间对抗菌物质的抑菌活性影响最为明显,发酵培养基初始 pH 次之,发酵温度第三,接种量影响相对最小.

表 2 发酵工艺的正交试验优化

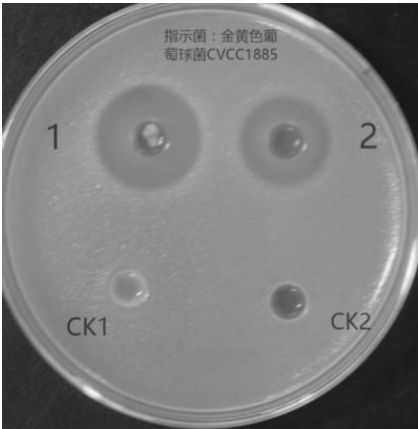
| 序号             | A    | B    | C    | D    | 抑菌直径/mm |
|----------------|------|------|------|------|---------|
| 1              | 1    | 1    | 1    | 1    | 26.5    |
| 2              | 1    | 2    | 2    | 2    | 23.4    |
| 3              | 1    | 3    | 3    | 3    | 22.1    |
| 4              | 2    | 1    | 2    | 3    | 27.6    |
| 5              | 2    | 2    | 3    | 1    | 21.9    |
| 6              | 2    | 3    | 1    | 2    | 26.0    |
| 7              | 3    | 1    | 3    | 2    | 21.8    |
| 8              | 3    | 2    | 1    | 1    | 23.1    |
| 9              | 3    | 3    | 2    | 3    | 25.5    |
| K <sub>1</sub> | 73   | 75.9 | 75.6 | 71.5 |         |
| K <sub>2</sub> | 75.5 | 68.4 | 76.5 | 71.2 |         |
| K <sub>3</sub> | 70.4 | 73.6 | 65.8 | 75.2 |         |
| R              | 1.7  | 2.5  | 3.6  | 1.4  |         |

2.2.6 发酵工艺优化前后的抑菌活性

菌株 M01 发酵工艺优化前后产抗菌物质的抑菌活性大小如图 7 所示. 由图 7 可知,发酵工艺优化前得到的抗菌物质的抑菌直径为 18.6 mm,发酵工艺优化后菌株 M01 产生的抗菌物质的抑菌直径为 25.8 mm,比优化前产生的抗菌物质的抑菌活性提高了 38.7%,表明优化后的发酵工艺能够明显的提高抗菌物质的抑菌活性. 此外,研究发现优化后的发酵工艺同样适用于发酵罐(15 L)发酵,琼脂打孔扩散法测定发酵罐发酵产生的抗菌物质的抑菌活性可达 28.3 mm,因此该工艺的开发对于菌株 M01 抗菌物质的批量生产具有重要经济效益及社会价值.

2.3 菌株 M01 抗菌活性物质的提取

采用正丁醇、氯仿、乙酸乙酯、二甲基亚砜、石油醚过夜萃取菌株 M01 发酵离心上清液,分别得到有机相和水相,经抑菌活性测定,有机相溶液对指示细菌无抑菌活性,而水相溶液对指示细菌有明显的抑菌活性,且与未经萃取的上清液抑菌活性基



1:工艺优化后抗菌物质的抑菌活性;2:工艺优化前抗菌物质的抑菌活性;CK<sub>1</sub>:空白发酵培养基;CK<sub>2</sub>:无菌水

图 7 菌株 M01 发酵工艺优化验证

本一致. 这说明了以上有机试剂均无法达到萃取上清液中抗菌物质的目的. 其原因可能是该抗菌活性物质是极性较大的化合物. 以大孔树脂 XAD-16 对上清液中的抗菌物质进行提取,发现经大孔树脂 XAD-16 吸附后,只有部分抗菌物质能够被提取出来,因此大孔树脂 XAD-16 吸附提取法无法达到完全提取抗菌物质的目的. 试用硫酸铵分段盐析法提取菌株 M01 代谢产生的主要抗菌活性物质,试验结果发现硫酸铵分段盐析法也无法将上清液中的抗菌物质提取出来.

试用低温乙醇沉淀法对菌株 M01 发酵离心上清液中的主要抗菌活性物质进行提取,等体积的上清液缓加入不同饱和度的冰冷无水乙醇,4 ℃冰箱静止过夜,离心分离,分别测定不同饱和度的沉淀及上清液的抑菌活性,实验结果如图 8 所示.

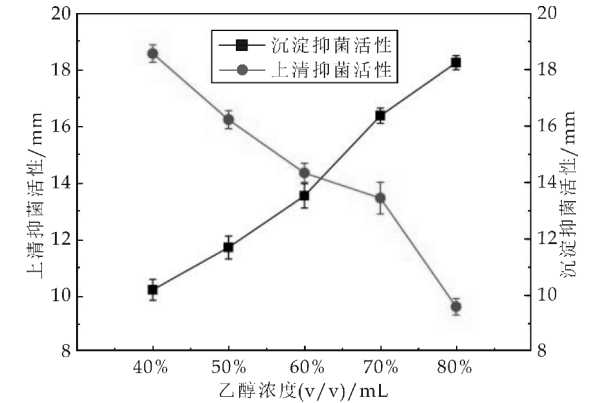


图 8 不同乙醇浓度对抗菌物质的提取

由图 8 可知,随着冰冷无水乙醇饱和度的增加,处理后的沉淀的抑菌活性不断增强,至 80%饱和度处理后,沉淀对指示菌的抑菌活性达到最强,但处理后的上清液中的抑菌活性随着冰冷无水乙醇饱和度的增加而下降,至 80%饱和度处理后,上

清夜中的抑菌活性完全消失,表明该法能够将上清液中主要抗菌物质完全提取出来,且以 80%乙醇为最适乙醇沉淀浓度.

2.4 菌株 M01 主要抑菌活性成分初步分析

在本研究中,菌株 M01 的主要抑菌活性物质不能被有机溶剂萃取,也不能被硫酸铵沉淀,但可以被终浓度为 80%的冷乙醇沉淀,与短短芽孢杆菌 HAB-5<sup>[12]</sup>、FM4B<sup>[13]</sup>和 JK2<sup>[1]</sup>等报道的结果类似.将经 80%乙醇沉淀下来的抗菌活性物质溶解于 25 mmol/L PBS 缓冲液中,置于透析袋内,24 h 透析脱盐,经 Sephadex-50 凝胶层析,收集 58 管洗脱液,每管 8 mL,将其二倍稀释在 280 nm 条件下测定各管的吸光值,其结果如图 9 所示.

由图 9 可知,在收集的 4~18 管洗脱液中,随着收集管数的增加,洗脱液的吸光值呈现先增大后减小的变化趋势,表明各管洗脱液中蛋白类物质的浓度同样先增大后减小,且在第 9 管其浓度达到最大.吸取各收集管中溶液 200  $\mu$ L 进行抑菌活性测定发现 5~16 管具有抑菌活性,其抑菌活性的大小与收集管内蛋白类物质的浓度成正比.其余各收集管洗脱液均无抑菌活性.采用 PEG20000 对其余各收集管洗脱液进行 30 min 的透析浓缩,琼脂打孔扩散法测定抑菌活性发现 4、17、18 收集管也有抑菌活性,由此可初步分析发酵上清液中的主要抗菌活性成分是蛋白类物质.

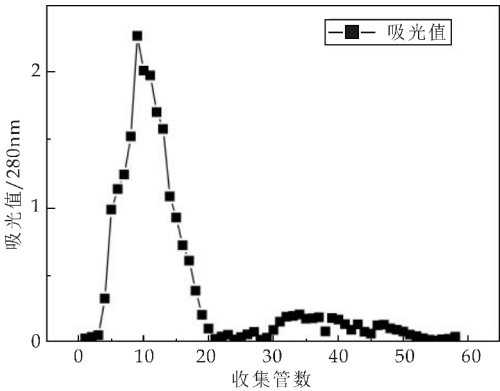


图 9 不同收集管洗脱液的吸光值测定

2.5 SDS-PAGE 分析

经葡聚糖凝胶初步纯化后具有抑菌活性的洗脱液跑 SDS-PAGE 凝胶电泳如图 10 所示.由图 10 可知,不同的收集管中蛋白质的分子量各不相同,同时也可以进一步看出,蛋白质浓度的大小与各收集管中蛋白质的种类与大小密切相关,通过抑菌活性测定发现 9 号收集管中的抗菌物质抑菌活性最好,15 号管中的抗菌物质也具有良好的抗指示菌

活性,但相对其余收集管抑菌活性较弱,由此可以初步说明分子量为 62.0 kDa、40.0 kDa、29.0 kDa、20.1 kDa 的蛋白都可能是菌株 M01 抑菌活性物质的主要成分,其中 29.0 kDa 左右的蛋白可能是菌株 M01 抑菌活性物质的重要成分.这与报道的 HAB-5<sup>[12]</sup>的主要抑菌物质可能是分子量为 60.0 kDa、59.0 kDa、43.5 kDa、和 14.4 kDa 大小的肽类物质,其中 14.4 kDa 更可能是 HAB-5 主要抑菌物质的分子量的研究结果极为相似.

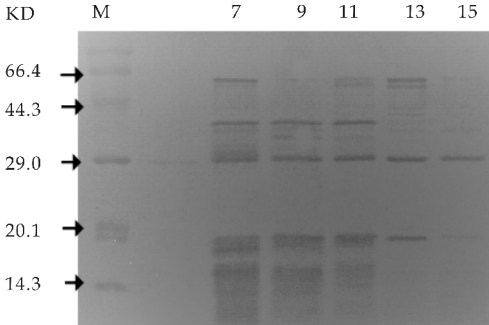


图 10 菌株 M01 抑菌活性物质的聚丙烯酰胺凝胶电泳

3 结论

本研究对生防菌短短芽孢杆菌 M01 产生抗菌物质的工艺条件进行优化,并得到了产抗菌活性物质的最佳发酵工艺条件:初始 pH6.0,接种量 8%,发酵温度 28  $^{\circ}$ C,发酵周期 48 h,在该工艺条件下,菌株 M01 产生的抗菌物质对金黄色葡萄球菌 CVCC1885 抑菌活性比优化前提高了 38.7%,采用 80%乙醇沉淀法提取抗菌活性物质,得抗菌活性粗提物,对其进行透析脱盐,过 Sephadex-50 凝胶层析柱初步分离纯化,SDS-PAGE 分析发现分子量为 29.0 KD 左右的蛋白可能是菌株 M01 抑菌活性物质的重要成分.具体哪一种分子量的蛋白是抗菌物质的主要成分还需进一步的纯化做质谱分析.

参考文献

[1] 郝晓娟,刘 波,谢关林,等.短短芽孢杆菌 JK-2 菌株抑菌物质特质的研究[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2007,33(5):484-489.  
[2] Li S,Zhao Z A,Li M,et al. Purification and characterization of a novel chitinase from *Bacillus brevis*[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology,2011,38(4):557-563.

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0151-05

# 维生素 C 口腔崩解片的处方筛选研究

杨文娟,董洋洋,潘美玲,王 兰,龚 频,常相娜

(陕西科技大学 食品与生物工程学院,陕西 西安 710021)

**摘 要:**以崩解剂、发泡剂、填充剂、矫味剂等辅料的组成比例以及主药添加量为考察内容,以崩解时限、口感等为考察指标,对维生素 C(Vc)口腔崩解片的处方进行了筛选。结果表明,Vc 口腔崩解片的最佳处方为 Vc 15 g,可压性淀粉 12 g,甘露醇 3 g,乳糖 9 g,低取代羟丙基纤维素(L-HPC)0.96 g,微晶纤维素(MCC)3.84 g,交联聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)4.8 g,柠檬酸 0.8 g,碳酸氢钠 1 g,硬脂酸镁 0.3 g,桔子香精 0.45 g,阿斯巴甜 0.75 g,粉末直接压片法制成 200 片。该处方制备的 Vc 口腔崩解片在 30 s 内崩解,制备工艺简单,口感适宜,主药 Vc 在 30 min 内释放完全。

**关键词:**口腔崩解片;维生素 C;崩解时限;处方

**中图分类号:**R244.1      **文献标志码:**A

## Study on formulations screening of vitamin C orally disintegrating tablets

YANG Wen-juan, DONG Yang-yang, PAN Mei-ling, WANG Lan,  
GONG Pin, CHANG Xiang-na

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

**Abstract:** Study on the composition and the ratio of disintegrants, vesicant, filler, corrigent and the amount of vitamin C to get the prescription about the vitamin C orally disintegrating tablets with the disintegration time and the tastes as the selection standard. The results showed that the best formulation of the vitamin C orally disintegrating tablets was 15 g vitamin C, 12 g compressible starch, 3 g mannitol, 9 g lactose, 0.69 g low substituted hydroxypropyl cellulose(L-HPC), 3.84 g microcrystalline cellulose(MCC), 4.8 g crospolyvinylpyrrolidone (PVPP), 0.8 g citric acid, 1 g sodium bicarbonate, 0.3 g magnesium stearate, 0.45 g orange flavor and 0.75 g aspartame. The 200 pieces were produced by the direct powder compression. The orally disintegrating tablet scould be obtain the rapid disintegration time within 30 seconds and The process is simple, and the taste is suitable. Vitamin C was released completely in 30 minutes from the orally disintegrating tablets.

**Key words:** oral disintegrating tablets; vitamin C; disintegration time; prescription

\* 收稿日期:2017-08-20  
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1089);国家级大学生创新创业训练计划项目(201510708167)  
作者简介:杨文娟(1980—),女,陕西咸阳人,讲师,在读博士研究生,研究方向:中草药活性成分

0 引言

口腔崩解片( orally disintegrating tablets),即在口腔内能迅速崩解的片剂,是口腔速释固体制剂的一种. 患者不需要水即可将药物顺利服下. 此剂型最适于儿童、老年、吞咽困难及不便取水服用的人群<sup>[1]</sup>. 目前这一剂型在解热镇痛药、抗抑郁药、抗过敏药等领域有药品上市. 维生素 C(Vc)又名抗坏血酸,是一类维持机体正常生理功能的必需物质,在氧化还原代谢反应中起调节作用<sup>[2]</sup>,其缺乏可引起坏血病,一般情况下 Vc 可通过饮食、水果、蔬菜等来源摄取,但在一些特殊环境或情况下摄取有困难,如条件恶劣的野外环境、患者吞咽困难等情况. 因此,将 Vc 制成口腔崩解片,在不需饮水的情况下,可以使 Vc 快速崩解,进而吸收入血,以防治坏血病及满足 Vc 缺乏者的需要.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 药品

甘露醇,明月海藻集团;乳糖,天津市科密欧化学试剂有限公司;L-HPC、MCC、PVPP、微粉硅胶,安徽山河药用辅料股份有限公司;碳酸氢钠,天津市东丽区天大化学试剂厂;柠檬酸,天津市河东区红岩试剂厂;以上试剂均为分析纯. Vc,东北制药集团股份有限公司, HPLC 测定纯度99.5%.

1.1.2 仪器

TDP 单冲式压片机,上海天合制药机械厂; ZB-1E 崩解仪,天津市天大天发科技有限公司; ZRS-8GD 智能溶出仪,天津市天大天发科技有限公司;UV-1800 紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司.

1.2 方法

1.2.1 崩解时限的测定<sup>[3,4]</sup>

以水为介质,温度设定  $37\pm0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,取 Vc 口腔崩解片 1 片于吊篮中,从接触水面开始计时,直至颗粒完全通过筛网,每批测定 10 片,记录平均崩解时间.

1.2.2 基础处方及制备方法的确定

根据文献及预实验<sup>[5,6]</sup>,原辅料  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥,过 80 目筛,Vc 与可压性淀粉、甘露醇、乳糖先混匀,再与处方量的 MCC、L-HPC、PVPP、微粉硅胶、硬脂酸镁、阿斯巴甜、桔子香精,按照等量递增法混合均匀. 主药 Vc 易氧化,对湿热敏感,故 Vc 口腔崩

解片采用粉末直接压片法制备,调节片重为 0.3 g,片剂直径为 6 mm.

1.2.3 崩解剂筛选

基础处方中崩解剂为处方量 16%,其中保持 PVPP 添加量 8%不变,调节 MCC/L-HPC(8%)添加比 4:1、6:1、9:1 进行考察.

1.2.4 发泡剂的筛选

在 MCC/L-HPC(4:1、9:1、6:1)基础上,以枸橼酸/NaHCO<sub>3</sub>(0.8:1)组成发泡剂,比较加入量 1%、3%、5%、10%对崩解时间的影响.

1.2.5 填充剂的筛选

调节填充剂为处方量 40%,其中保持可压性淀粉加入量 20%不变,比较甘露醇/乳糖不同比例加入量对崩解时间及片剂成型的影响.

1.2.6 Vc 添加量的考察

成人每日 Vc 摄取建议量为 100 mg<sup>[7]</sup>,考虑到片剂成型及 Vc 摄取量,考察不同加入量 Vc 对口腔崩解片崩解的影响.

1.2.7 矫味剂的筛选

优良的口腔崩解片应口感好,没有明显的酸涩味,预实验中矫味剂为处方量 2%,选择桔子香精/阿斯巴甜不同配比,以多位志愿者口感评价进行考察.

1.2.8 正交试验优化处方

根据单因素试验结果,设计正交试验对处方进行优化,以崩解剂加入量(A)、填充剂加入量(B)、发泡剂加入量(C)为考察因素,每个因素确定 3 个水平,因素与水平如表 1 所示. 以崩解时限为评价指标,按 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交表进行试验.

表 1 因素水平表

| 水平 | 因素      |         |         |
|----|---------|---------|---------|
|    | A 崩解剂/% | B 填充剂/% | C 发泡剂/% |
| 1  | 10      | 30      | 1       |
| 2  | 16      | 35      | 3       |
| 3  | 20      | 40      | 5       |

1.2.9 处方验证

按照正交试验优选处方制备 3 批样品,观察片剂成型、外观、口感,并测定崩解时间.

1.2.10 Vc 含量测定<sup>[8,9]</sup>

(1)标准曲线的制备

取 Vc 原料药 0.2 g,精密称定,以 1%醋酸缓冲液溶解,制成 25 mg/mL 的对照品溶液,分别取 0.1、0.2、0.4、0.8、1.0 mL 置于 25 mL 容量瓶中,加 1%醋酸缓冲液至刻度,在 245 nm 处测定吸光度. 以吸光度 A 对浓度 C 进行线性回归.

(2)精密度试验



精密吸取对照品溶液(0.4 mg/mL)6份,按标准曲线项下操作,测定其吸光度。

### (3) 稳定性试验

精密吸取供试品溶液6份,按标准曲线项下操作,在不同时间间隔(0、30、60、90、120 min)分别测定其吸光度。

### (4) 加样回收率试验

精密吸取已知含量的供试品溶液6份,分别加入Vc 0.5 mg,精密称定,置25 mL容量瓶中,测定平均回收率。

### (5) 阴性对照试验

取不添加Vc的口腔崩解片10片,精密称定,以1%醋酸缓冲液溶解,过滤,取续滤液测定吸光度。

### (6) 供试品溶液制备及测定

取Vc口腔崩解片10片,精密称定,以1%醋酸缓冲液溶解,过滤,取续滤液为供试品溶液,测定吸光度代入回归方程,计算口腔崩解片中Vc含量。

#### 1.2.11 溶出度测定

取Vc口腔崩解片10片,照溶出度测定法<sup>[10]</sup>,以1%醋酸缓冲液为溶出介质,转速为100 r/min,依法操作,分别于1、3、5、10、20、30 min时,取溶液5 mL(并及时补液5 mL),滤过,精密量取续滤液1 mL,加溶出介质稀释至100 mL,摇匀,在245 nm处测吸光度,计算溶出度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 崩解剂的筛选

通过对MCC/L-HPC(8%)添加比4:1、6:1、9:1的考察,结果表明,三种添加比制得的口崩片崩解时间均在30 s左右,无显著差异,结合文献<sup>[11,12]</sup>考虑加入发泡剂。

### 2.2 发泡剂的筛选

将发泡剂按照一定量加入,结果如图1所示。发泡剂可缩短口崩片的崩解时间,但随着发泡剂用量增大,崩解时间反而延长。故确定崩解剂为8%PVPP、8%MCC/L-HPC(4:1),发泡剂为3%枸橼酸/NaHCO<sub>3</sub>(0.8:1)。

### 2.3 填充剂的筛选

甘露醇/乳糖按照一定量加入,结果如图2所示。甘露醇/乳糖比例为1:0.25、1:1、1:3三组的崩解时间相对较短。从口感比较,甘露醇/乳糖1:3、1:0.25两组片剂口感较甜、清凉感明显,但

有少许砂砾感;从片剂硬度比较,除甘露醇/乳糖1:3组外各组硬度小于2 kg/cm<sup>3</sup>。因此,将可压性淀粉用量减小到10%、5%,按甘露醇/乳糖1:3、1:0.25分别配比进行比较,结果发现,随着可压性淀粉用量的减少,片剂成型性较差,且有粘冲现象。故确定填充剂为20%可压性淀粉,20%甘露醇/乳糖(1:3)。

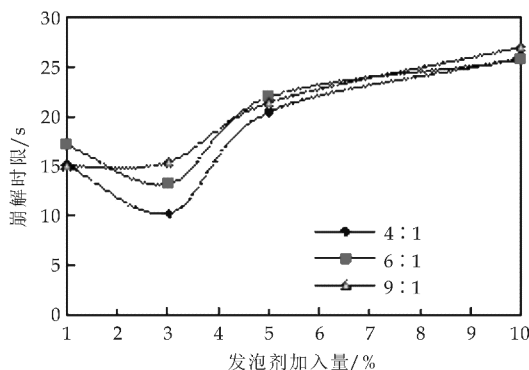


图1 不同加入量发泡剂对崩解时限的影响

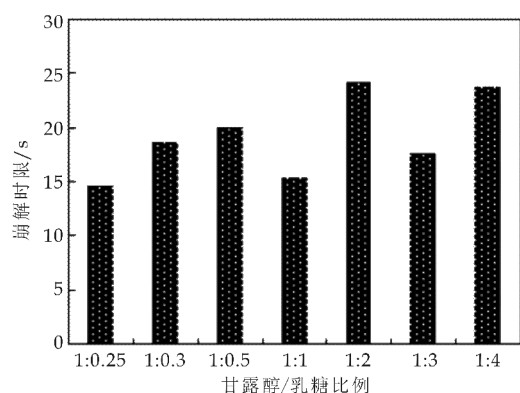


图2 不同比例甘露醇/乳糖对崩解时限的影响

### 2.4 Vc添加量的筛选

Vc按照一定量加入,结果如图3所示。随着Vc加入量增大,崩解时间变化不显著。但由于Vc口感偏酸,口腔崩解片在口中呈现明显酸涩味。结合片剂用量,综合考虑,确定Vc添加量为处方量25%。

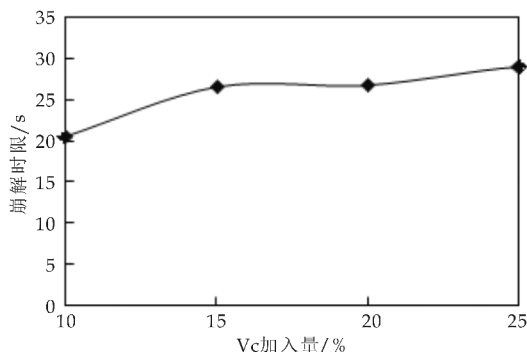


图3 不同添加量Vc对崩解时间的影响

2.5 矫味剂的筛选

矫味剂按照一定量加入,结果如表 2 所示.处方 2、3 有良好口感,但阿斯巴甜价格较桔子香精略高,因此,从节约成本考虑,选择处方 3 为宜.

表 2 矫味剂筛选结果

| 处方 | 桔子香精/阿斯巴甜 | 评价结果     |
|----|-----------|----------|
| 1  | 0.2 : 1   | 较甜、酸涩味明显 |
| 2  | 0.4 : 1   | 较甜、略有酸涩味 |
| 3  | 0.6 : 1   | 微甜、略有酸涩味 |
| 4  | 0.8 : 1   | 微甜、酸味明显  |
| 5  | 1 : 1     | 略甜、酸味明显  |

2.6 正交试验结果

正交试验结果如表 3 所示,由极差  $R$  值可知,影响因素主次顺序为  $A > C > B$ ,即崩解剂加入量是崩解时限最主要影响因素,发泡剂及填充剂的影响次之,Vc 口腔崩解片处方最佳组合为  $A_2B_3C_2$ .表 4 方差分析结果所示,崩解剂加入量对崩解时间的影响极显著.

表 3 正交试验及结果

| 试验号   | A     | B     | C     | D     | 崩解时间/s |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 34.93  |
| 2     | 1     | 2     | 2     | 2     | 25.01  |
| 3     | 1     | 3     | 3     | 3     | 20.90  |
| 4     | 2     | 1     | 2     | 3     | 18.52  |
| 5     | 2     | 2     | 3     | 1     | 14.31  |
| 6     | 2     | 3     | 1     | 2     | 21.39  |
| 7     | 3     | 1     | 3     | 2     | 47.91  |
| 8     | 3     | 2     | 1     | 3     | 47.39  |
| 9     | 3     | 3     | 2     | 1     | 32.43  |
| $K_1$ | 26.95 | 33.79 | 34.57 | 27.22 |        |
| $K_2$ | 18.07 | 28.90 | 25.32 | 31.44 |        |
| $K_3$ | 50.88 | 24.91 | 27.71 | 28.94 |        |
| $R$   | 32.81 | 8.88  | 9.25  | 4.21  |        |

表 4 方差分析表

| 方差来源 | 离差平方和  | 自由度  | 方差     | F 值   | 显著性 $P$ |
|------|--------|------|--------|-------|---------|
| A    | 923.45 | 2.00 | 461.72 | 34.28 | $<0.05$ |
| B    | 118.67 | 2.00 | 59.34  | 4.41  | $>0.05$ |
| C    | 138.36 | 2.00 | 69.18  | 5.14  | $>0.05$ |
| 误差   | 26.94  | 2.00 | 13.47  |       |         |

注: $F_{0.05}(2,2)=19,F_{0.01}(2,2)=99$ .

2.7 处方验证

按照正交试验优选处方制备 Vc 口腔崩解片,由 3 次平行试验结果可知,所得片剂色泽均匀、片面完整光洁,平均崩解时间为 17.75 s,符合口腔崩解片要求.

2.8 Vc 含量测定

2.8.1 方法学考察结果

(1)标准曲线

Vc 标准品溶液按照一定量,测定结果如图 4 所示,Vc 在浓度 0.1~1.0 mg/mL 线性关系良好.回归方程为  $A = 0.793\ 3C + 0.033\ 9$  ( $R = 0.999\ 8$ ).

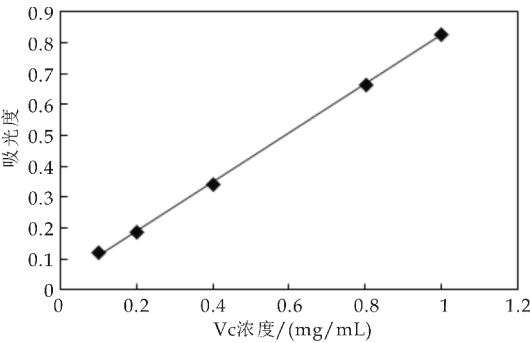


图 4 Vc 标准曲线

(2)精密度试验结果

对照品溶液吸光度测定结果表明仪器精密度良好, $RSD=1.08\%$  ( $n=6$ ).

(3)稳定性试验结果

供试品溶液吸光度测定结果表明供试品溶液在 8 h 内稳定, $RSD=1.20\%$  ( $n=6$ ).

(4)加样回收率试验结果

加样回收试验结果表明,平均回收率为 99.86%, $RSD=0.59\%$  ( $n=6$ ).

(5)阴性对照试验结果

阴性对照试验结果表明,辅料对测定无干扰.

2.8.2 供试品溶液测定结果

取 10 片 Vc 口腔崩解片,经 3 次测定,平均每片口腔崩解片含 Vc 40.2 mg.

2.9 溶出度测定

如图 5 所示,口腔崩解片在 1 min 可溶出 Vc 86.42%,30 min 时口腔崩解片中 Vc 释放达 96.77%.

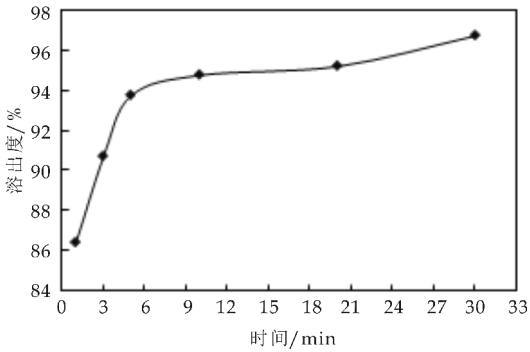


图 5 Vc 口腔崩解片溶出度结果

3 结论

口腔崩解片的制备方法较多,粉末直接压片法工艺简单、成本低、应用广,但对辅料要求高<sup>[13]</sup>.MCC 和 L-HPC 是常用崩解剂<sup>[14,15]</sup>,MCC 可压性好,但溶胀性差,而 L-HPC 溶胀性好,在对崩解剂筛选时考察两者不同比例组合的崩解时限,但结果并不理想.为了改善片剂的水分渗透性,考虑将枸橼酸/ $\text{NaHCO}_3$  作为发泡剂加入,结果发现随着发

泡剂加入量的增加,崩解时限反而延长,其最佳加入量为处方量的3%。可压性淀粉单独做填充剂口感不佳,容易产生砂砾感,甘露醇水溶性好、口味甘甜、清凉爽口、但流动性差,用流动性较好的乳糖与其混合后,可使甘露醇的流动性明显改善,两者联合使用,可用于改善片剂口感及粉体流动性<sup>[16]</sup>。

Vc口感酸涩,其口感是口腔崩解剂需要解决的问题之一。在填充剂筛选中,甘露醇、乳糖一定程度上改善了Vc的酸涩味,但仍需要添加矫味剂获得更理想的口感要求。阿斯巴甜是常用人工矫味剂,甜味足,热量低,但成本较一般甜味剂高,桔子香精为芳香剂,可以改善口感,因此将两者进行不同比例组合,确定最佳比例。

通过单因素试验及正交试验,筛选得到Vc口腔崩解片处方为:Vc15 g,可压性淀粉12 g,甘露醇3 g,乳糖9 g,L-HPC 0.96 g,MCC 3.84 g,PVPP 4.8 g,柠檬酸0.8 g,碳酸氢钠1 g,硬脂酸镁0.3 g,桔子香精0.45 g,阿斯巴甜0.75 g,按照等量递增法将物料混匀,于 $\phi 6$  mm浅凹冲压片,控制片剂硬度2~3 kg,粉末直接压片法制成200片。所得片剂色泽均匀、片面完整光洁,平均崩解时间为17.75 s,符合口腔崩解片要求。

## 参考文献

- [1] 杨志红. 口腔崩解片的制备技术及临床应用[J]. 医药导报,2013,32(11):1 465-1 467.
- [2] 詹 彤,陶 靖,唐荣才,等. 维生素C对人全血红细胞的抗氧化保护作用[J]. 中国实验血液学杂志,2005,13(6):

1 106-1 108.

- [3] 陈 琳,朱照静. 口腔崩解片崩解时限测定方法对比实验考察[J]. 中国医院药学杂志,2008,28(7):540-543.
- [4] 吴 雯,于风波,王永峰. 口腔崩解片的崩解时间测定方法和制剂质量改进研究[J]. 世界临床药物,2010,31(12):759-763.
- [5] 代 琴,郑 兴,姚 旭,等. 口腔崩解片辅料选用研究[J]. 中国医药指南,2013,11(7):463-466.
- [6] 范开华,向清宇,肖雯婧,等. 米非司酮干乳口腔崩解片的研制及其质量评价[J]. 华西药学杂志,2014,29(2):116-118.
- [7] 杨淑梅,杨晓梅. 维生素C的研究动态及新的治疗前景[J]. 中国医药导报,2008,28(5):11-13.
- [8] 赵秀红. 维生素C片含量测定方法的改进[J]. 现代中西医结合杂志,2003,12(17):1885.
- [9] 李 野,尹利辉,高尚,等. 食品和药品中维生素C含量测定方法的研究进展[J]. 药物分析杂志,2016,36(5):756-764.
- [10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:121.
- [11] 任熙玲,王 燕. 枳实口崩片制备工艺的研究[J]. 陕西中医,2012,33(9):1 225-1 227.
- [12] 张爱丽,邵 杰,张庆芬. 橘红痰咳口腔崩解片的制备[J]. 中成药,2015,37(7):1 462-1 466.
- [13] 易 敏,吴 旖,梁光平,等. 百部新碱口腔崩解片的制备及其质量评价[J]. 中国新药杂志,2017,26(5):578-582.
- [14] 刘海洲,刘均洪,张媛媛. 口腔崩解片及其制备工艺研究新进展[J]. 抗感染药学,2008,5(4):197-200.
- [15] 郭 蕾,张俊龙,李钦青. 口腔崩解片的研究进展[J]. 中华中医药学刊,2014,32(7):1 558-1 560.
- [16] 易 蕾,程德珍. 疏辛酸口腔崩解片的制备及质量研究[J]. 中国药房,2015,26(28):3 983-3 985.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第150页)

- [3] Jianmei C, Bo L, Zheng C, et al. Identification of ethylparaben as the antimicrobial substance produced by *Brevibacillus brevis* FJAT-08 09-GLX[J]. Microbiological Research, 2015, 172(3): 48-56.
- [4] 车建美. 短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*)对龙眼保鲜机理的研究[D]. 福建:福建农林大学,2011.
- [5] 薛东红. 短短芽孢杆菌XDH的鉴定及其抗菌物质的分离、纯化与部分性质研究[D]. 泰安:山东农业大学,2006.
- [6] Murray T, Leighton F C, Seddon B. Inhibition of fungal spore germination by gramicidin S and its potential use as a biocontrol against fungal plant pathogens[J]. Letters in Applied Microbiology, 2010, 3(1): 5-7.
- [7] Wafaa M, Haggag. Isolation of bioactive antibiotic peptides from *Bacillus brevis* and *Bacillus polymyxa* against botrytis grey mould in strawberry[J]. Archives of Phytopathology & Plant Protection, 2008, 41(7): 477-491.
- [8] Bapat S, Shah A K. Biological control of fusarial wilt of pigeon pea by *Bacillus brevis*[J]. Canadian Journal of Microbiology, 2000, 46(2): 125-129.

- [9] Sunita C, Allan E J, Steve W. Biological control of fusarium oxysporum, f. sp. lycopersici, on tomato by *brevibacillus brevis*[J]. Journal of Phytopathology, 2010, 158(8): 470-478.
- [10] Edwards S G, Seddon B. Mode of antagonism of *Brevibacillus brevis* against botrytis cinerea in vitro[J]. Journal of Applied Microbiology, 2001, 91(4): 652-659.
- [11] Kang S C, Park S, Lee D G. Purification and characterization of a novel chitinase from the entomopathogenic fungus, *metarhizium anisopliae*[J]. Journal of Invertebrate Pathology, 1999, 73(3): 276-281.
- [12] 杨廷雅,孙 亮,周婷婷,等. 短短芽孢杆菌 *Brevibacillus brevis* HAB-5 主要抑菌活性成分的分析及其特性研究[J]. 中国生物防治学报, 2014, 30(2): 222-231.
- [13] 胡雪芹,芮广虎,周雪梅,等. 生防菌 FM4B 的鉴定及抗菌物质的性质研究[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2011, 29(1): 75-80.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0156-06

# 一种圆形物体定位算法及在齿轮测量中的应用

卢 军, 雷思鸣

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**考虑到实际的工业环境,需要对工件上的简单几何形状区域进行高精度定位,因此提出一种基于物体几何特征的定位算法,并以圆形定位为例对算法进行验证。首先在边缘提取的过程中根据待定位物体边缘法向提出了新的边缘检测算法,并关联模板匹配初定位结果动态的进行圆弧边缘检测,然后采用改进的随机抽样一致性算法进行圆拟合,使用该算法对 PCB 板上 MARK 进行了定位实验验证,最后针对传统齿轮测量的不足,采用所提出的定位算法对齿轮的齿顶圆和齿根圆进行拟合,得到一系列齿轮参数。实验表明,该算法能够准确测量圆的轮廓,对齿轮的测量也达到一定的测量精度,验证了算法的准确性与通用性。

**关键词:**边缘检测; 圆拟合; 动态测量; 齿轮参数测量

**中图分类号:**TP24; TP27      **文献标志码:** A

## A algorithm for locating circular objects and its application in gear measurement

LU Jun, LEI Si-ming

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

**Abstract:** According to the actual industrial environment, high precision positioning of the workpiece with a simple geometry is required. A localization algorithm based on geometric features of objects was proposed ,and verified by the example of circular positioning. First,in the process of edge extraction according to the location of object edge direction put forward a new algorithm of edge detection,and connect with the initial results of template matching to finish the arc edge detection dynamic. Second,the improved random sampling consensus algorithm was used to fit the circle,and to locate the MARK on the PCB board. Finally,using the proposed algorithm to fit the top circle and the root circle of the gear tooth to get a series of gear parameters aiming at the shortage of traditional gear measurement. The experimental results show that the algorithm can accurately measure the contour of the circle and reach a certain accuracy in measuring the gear,which verified the accuracy and versatility of the algorithm.

**Key words:** edge detection; circle fitting; dynamic measurement; gear parameter measurement

\* 收稿日期:2017-08-09  
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2016GY-049)  
作者简介:卢 军(1961—),男,陕西咸阳人,教授,硕士生导师,研究方向:智能机器人技术



0 引言

在手机制造业、激光精密焊等行业中,工业现场常常需要对直线、圆等一些简单的几何形状进行高精度定位,模板匹配已经难以胜任其高精度要求,且由于工业环境复杂,都是大批量生产,同一物料的反光特性并不能保持一致,导致相机采集的同一物体图像的灰度值差异大,并且一般的检测定位算法没有考虑实际的工业现场环境,稳定性差,常常把不感兴趣的边缘信息检测出来,并不能满足工业现场的要求。

齿轮作为广泛应用于各个领域的一种机械传动零件,在工业发展的历程中发挥了重要的作用,齿轮本身的制造精度对整台机器的使用寿命与工作性能有着最直接的影响,因此对齿轮的参数测量非常重要<sup>[1,2]</sup>。因此,本文就目前传统定位算法存在的不足,提出一种基于物体几何信息定位算法,并以齿轮为实例对该算法进行了验证。

1 几何特征信息定位算法

现以圆形物体检测定位为例进行介绍,算法在已知物体大致范围下进行,即事先进行了初定位,预知了其粗略位置。

1.1 边缘检测

在灰度图中,边缘是图像灰度值跳跃大的像素点的集合,是物体与背景的界限<sup>[3,4]</sup>。物体与背景的边缘具有高对比度。图像中的边缘主要有三种基本类型:阶跃型边缘、屋脊型边缘、脉冲型边缘,边缘处的灰度值跳跃大,通常使用数学中的微分思想对图像的边缘进行检测<sup>[5]</sup>。常见的检测算法有:Roberts 算法、Prewitt 算法、Sobel 算法、LoG 边缘检测和 Canny 边缘检测,以上算法都为通用的边缘检测算法,在实际工业现场中环境复杂,传统的边缘检测算法就显得“力不从心”了,在检测特定物体的边缘时就显得过于笨拙<sup>[6,7]</sup>。以下阐述根据物体特定的几何特征信息进行边缘提取步骤,以圆形物体的边缘提取为例。

(1)首先将辅助圆  $N$  等分,沿辅助圆半径方向的等分点处创建测量矩形,矩形的高度为  $len1$ ,宽度为  $len2$ ,共有  $N$  个测量矩形,如图 1 所示。

(2)在每一测量矩形内沿着测量矩形方向计算矩形内每一像数点的导数,计算公式如式(1)所示。对于圆检测,沿测量辅助圆半径且远离圆心的方向为测量矩形的方向,如图 2 所示。根据求出的像数点的导数将检测出的边缘分为两类,当  $\nabla f < 0$  的

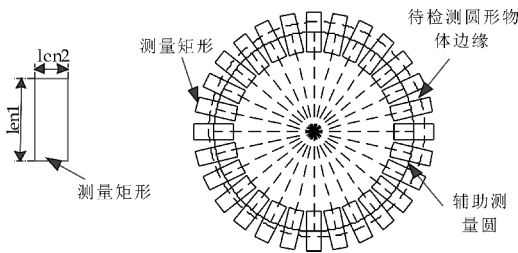


图 1 圆形物体测量矩形生成示意图

边缘为“黑到白”类;当  $\nabla f > 0$  的边缘为“白到黑”类,其判别公式如式(2)所示。再根据边缘的梯度阈值去除“白到黑”类或“黑到白”类边缘中的干扰边缘,提取出感兴趣边缘,计算公式如式(3)所示。

$$\nabla f = \frac{df(x,y)}{d\vec{r}} \tag{1}$$

$$edges = \begin{cases} \text{黑到白类边缘} & \nabla f > 0 \\ \text{白到黑类边缘} & \nabla f < 0 \end{cases} \tag{2}$$

$$edges = \begin{cases} pos\_edges & \nabla f > amp\_thr \\ neg\_edges & \nabla f < -amp\_thr \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \tag{3}$$

式(1)~(3)中:  $f(x,y)$  代表图像;  $\vec{r}$  代表测量矩形方向;  $edges$  代表提取到的边缘;  $pos\_edges$  代表“黑到白”类边缘;  $neg\_edges$  代表“白到黑”类边缘;  $\nabla f$  代表像数点的导数;  $amp\_thr$  代表设定的梯度阈值。

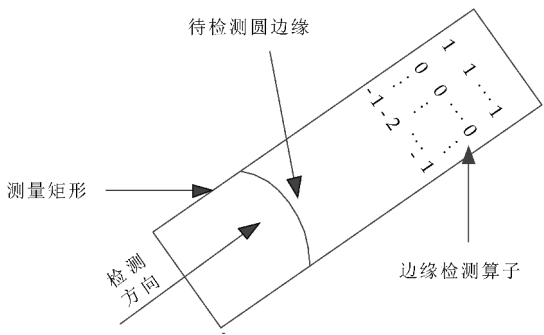


图 2 圆形物体边缘检测示意图

1.2 圆弧边缘拟合

最小二乘法是最常用的拟合算法,此方法对误差符合正态分布的数据点很有效<sup>[8]</sup>。但是在实际工业现场中经常会碰到一些干扰点,这些干扰点大多是偏向某一个方向的。从一个噪音较大的数据集中提取模型(比如只有 20% 的数据是符合模型的)时,这时采用最小二乘法拟合圆会存在很大误差,得不到一个精准的结果。本文在随机抽样一致算法(RANSAC 算法)的基础上对其进行改进,可以有效地剔除噪声点,准确检测出圆,其算法具体描述如下。

(1) 随机从圆边缘点集  $edges\{P_1, P_2, P_3, \dots, P_N\}$  中选择三个点, 记  $P_1(x_1, y_1), P_2(x_2, y_2), P_3(x_3, y_3)$ , 得到通过这三个点的圆方程  $Ax^2 + Cy^2 + Dx + Ey + F = 0$ , 其系数如式(4)、(5)、(6)、(7)所示进行计算.

$$A = \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & 1 \end{vmatrix}, \text{ 且 } C = A \quad (4)$$

$$D = \begin{vmatrix} x_1^2 + y_1^2 & y_1 & 1 \\ x_2^2 + y_2^2 & y_2 & 1 \\ x_3^2 + y_3^2 & y_3 & 1 \end{vmatrix} \quad (5)$$

$$E = \begin{vmatrix} x_1^2 + y_1^2 & x_1 & 1 \\ x_2^2 + y_2^2 & x_2 & 1 \\ x_3^2 + y_3^2 & x_3 & 1 \end{vmatrix} \quad (6)$$

$$F = \begin{vmatrix} x_1^2 + y_1^2 & x_1 & y_1 \\ x_2^2 + y_2^2 & x_2 & y_2 \\ x_3^2 + y_3^2 & x_3 & y_3 \end{vmatrix} \quad (7)$$

(2) 用(1)中的方程去测试其余观测点  $others\_p\{P_1, P_2, P_3, \dots, P_{N-2}\}$ , 由点  $P(x_1, y_1)$  到圆心  $O(x_c, y_c)$  的距离  $d_i$  与圆半径  $r$  之差的绝对值是否小于等于设定的距离阈值  $distance\_thr$ , 判别出观测点  $P_i$  是局内点  $inliers$  还是局外点  $outliers$ ,  $d_i$  的计算公式如式(8)所示、 $P_i$  的判别公式如式(9)所示.

$$d_i = \sqrt{(x_i - x_0)^2 + (y_i - y_0)^2} \quad (8)$$

$$p_i = \begin{cases} circle\_inliers & d_i \leq distance\_thr \\ circle\_outliers & d_i > distance\_thr \end{cases} \quad (9)$$

(3) 如果局内点数与总点数的比值  $score$  大于等于算法预先设定的分数阈值  $score\_thr$  时, 并且局内点多于原有“最佳”圆的局内点, 那么将这次迭代的圆设为“最佳”圆<sup>[9,10]</sup>.

(4) 重复(1)~(3)步  $n$  次, 且  $n \leq \max\_iter\_count$ , 直到找到最佳圆, 并记下找到“最佳圆”时的局内点  $line\_inliers\{P_1, P_2, P_3, \dots, P_{lm}\}$ ,  $\max\_iter\_count$  为预先设定的最大迭代次数.

(5) 使用最小二乘法对(4)中获取到的“最佳”局内点集数据  $circle\_inliers\{P_1, P_2, \dots, P_m\}$  进行圆拟合, 求出最佳圆  $(x - x_c)^2 + (y - y_c)^2 = r^2$ , 计算公式如式(10)、(11)、(12)所示.

$$x_c = -\frac{hd - eg}{2(cg - d^2)} \quad (10)$$

$$y_c = -\frac{hc - ed}{2(d^2 - gc)} \quad (11)$$

$$r = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{hd - eg}{cg - d^2}\right)^2 + \left(\frac{hc - ed}{d^2 - gc}\right)^2 - 4c} \quad (12)$$

式(10)~(12)中:

$$c = m \sum_{i=0}^m x_i^2 - \sum_{i=0}^m x_i \sum_{i=0}^m x_i$$

$$d = m \sum_{i=0}^m x_i y_i - \sum_{i=0}^m x_i \sum_{i=0}^m y_i$$

$$g = m \sum_{i=0}^m y_i^2 - \sum_{i=0}^m x_i \sum_{i=0}^m y_i$$

$$e = m \sum_{i=0}^m x_i^3 + n \sum_{i=0}^m x_i y_i^2 - \sum_{i=0}^m (x_i^2 + y_i^2) \sum_{i=0}^m x_i$$

$$h = m \sum_{i=0}^m x_i^2 y_i + m \sum_{i=0}^m y_i^3 - \sum_{i=0}^m (x_i^2 + y_i^2) \sum_{i=0}^m y_i$$

### 1.3 动态测量定位

经过第一步和第二步后, 可以准确的测量定位到测量矩形区域内的圆, 但其测量范围有限, 有且仅当待测量定位物体在测量卡尺区域内, 才有可能精准的测量定位到圆, 因此, 本文提出了基于模板匹配粗定位的圆测量定位, 其与不使用模板匹配的初定位相比, 增加了测量检测范围, 更能适应工业自动化生产环境, 其算法具体描述如下.

(1) 首先使用灰度模板匹配对待测量定位圆进行初定位, 并保存目标坐标  $P_{ref}(x_{ref}, y_{ref})$  和角度  $angle_{ref}$ , 并将其作为初定位参考信息.

(2) 在目标坐标  $P_{ref}(x_{ref}, y_{ref})$  附近的点  $center(x_0, y_0)$  处创建半径为  $r$  的测量辅助圆

$ref\_measure\_circle\{rect_1, rect_2, \dots, rect_n\}$ ,

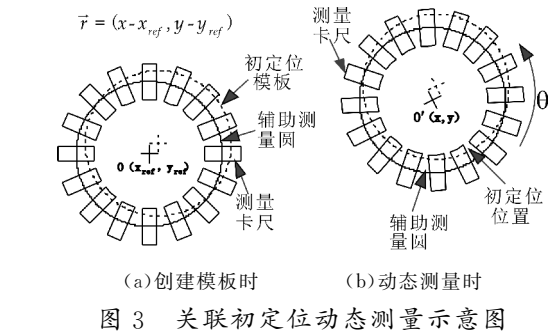
且  $\sqrt{(x_{ref} - x_0)^2 + (y_{ref} - y_0)^2} < \frac{3}{4} len1$ .

设置辅助圆上矩形卡尺数量  $num$ 、卡尺高度  $len1$ 、卡尺宽度  $len2$ 、梯度阈值  $amp\_thr$ 、局内点判定阈值  $distance\_thr$  和局内点分数阈值  $score\_thr$ , 并保存辅助测量圆位置、半径信息、测量参数及拟合参数信息, 记为测量模板.

(3) 将(1)、(2)中的目标坐标、角度和测量参数信息作为动态测量定位算法的模板初始化信息, 并假设初定位结果与测量辅助圆的相对位置在测量定位中始终不变. 若  $P(x, y)$ 、 $angle$  为  $t$  时刻初定位结果, 则  $t$  时刻辅助测量圆  $measure\_circle(rect_1, rect_2, \dots, rect_n)$ , 如公式(13)所示进行计算, 关联初定位动态测量示意图如图 3 所示.

$$\begin{aligned} measure\_circle = & \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & \Delta x \cos\theta - \Delta y \sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta & \Delta x \sin\theta + \Delta y \cos\theta \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ refer\_measure\_circle & \quad (13) \end{aligned}$$

式(13)中:  $\Delta x = x - x_{ref}; \Delta y = y - y_{ref}; \theta =$



$angle - angle_{ref}$ .

(4)根据(3)中获取到的测量矩形卡尺位置信息和(2)中保存的测量参数及拟合参数信息完成  $t$  时刻的测量定位.

1.4 算法实验

在本实验中,将 PCB 板上圆形环作为测量定位目标,如图 4 所示. 首先使用图 4 上的圆环区域创建初定位模板,如图 5 所示,并保存初定位模板的初始坐标,图 6 中的红色“十字”中心为初定位模板的参考点. 然后创建测量辅助圆,矩形卡尺数量 30 个,卡尺高度 30 像素,卡尺宽度 5 像素,梯度阈值 50,局内点判定阈值 3.5 像素,局内点分数阈值 0.7. 最后将初定位模板参考点与辅助测量圆位置关联,整个动态测量定位模板创建完毕. 创建测量辅助圆及测量效果如图 7 所示,部分测量定位结果显示效果图如图 8 所示.

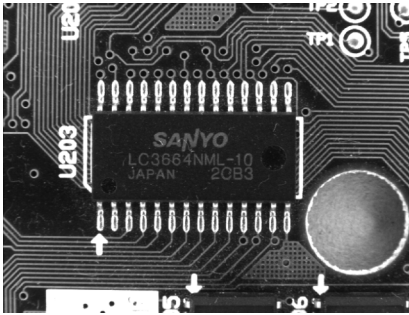


图 4 PCB 板

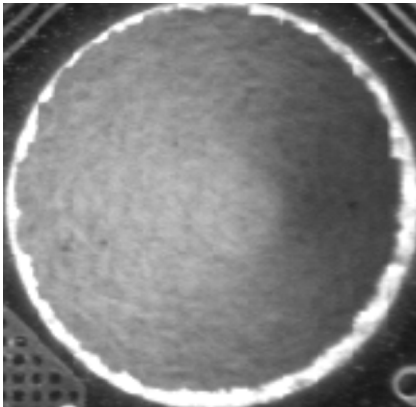


图 5 初定位模板

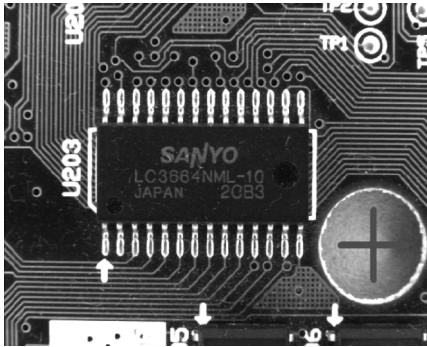
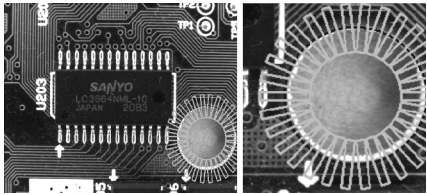
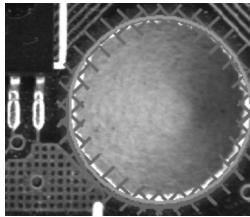


图 6 初定位模板位置



(a) 创建辅助圆效果 (b) 矩形卡尺分布效果图



(c) 测量定位效果图

图 7 创建测量辅助圆及测量效果

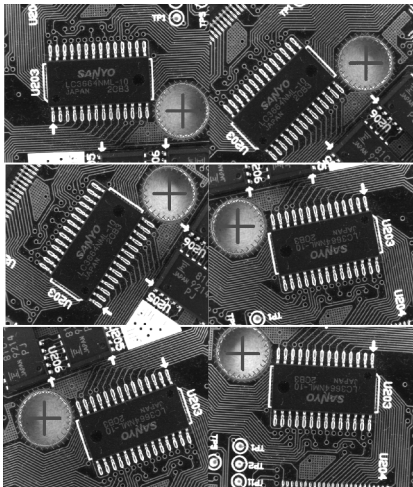


图 8 部分测量定位结果显示效果图

在图 6 中,红色“十字”表示初定位结果,绿色圆表示测量定位到的圆,绿色圆上灰色“十字”表示使用改进的随机采样一致算法从检测矩形中检测出边缘中提取出的局内点. 从图中测量定位效果显示来看,当被定位目标发生较大的移动或旋转时,该算法仍然能精准的定位到目标物体. 相比模板匹配,能够获得更高的定位精度和稳定性,相比不使用模板匹配时,扩大了测量定位范围,在自动化生



产线上更能满足现场要求。

## 2 齿轮测量

### 2.1 齿轮测量系统相机标定

齿轮图像上每个点对应空间中齿轮表面上的每一点,像数点在图像平面上的位置与齿轮上对应点的空间位置存在着几何影射关系.这种关系由齿轮测量系统中摄象机成像的几何模型所决定.这些参数必须由实验与计算来确定<sup>[11]</sup>,如果实验测得的摄象机内外参数不准确将会影响整个系统的测量精度.本实验采用张正友标定算法进行标定。

### 2.2 齿轮图像预处理

在对由相机获得的图像进行标定后,由于受到各种条件的限制和随机噪点的干扰,标定后的图像还不能直接进行齿轮参数测量,必须对图像进行适当的预处理才能获取到更精准的齿轮信息<sup>[12]</sup>。

#### 2.2.1 齿轮图像滤波去噪

滤波的作用是最大限度的消除齿轮图像中的噪声而不破坏细节,对其检测结果的准确性有非常大的影响.在齿轮图像的获取中,图像的噪声主要来自相机的噪声<sup>[13]</sup>,对存在脉冲噪声和椒盐噪声的图像采用中值滤波去噪算法可以达到去除噪声的目的而且还能够保留图像的边缘细节,处理效果如图 9 所示。

#### 2.2.2 齿轮图像二值化

齿轮图像分割的目的是把齿轮区域与背景区域分离,以便对齿轮区域做进一步的分析,比如对齿轮轮廓的提取,对齿轮齿数的计数,因此齿轮图像的分割对整个系统算法至关重要。

为了得到这些信息,需要将齿轮灰度图像转换为二值图像,虽然灰度图变为二值图后丢失了很多信息,但二值图像与灰度图相比保留了更少的数据量,可以更方便有效地进行后续的处理,由于图像中含有孔洞,在二值化基础上根据漫水填充特性对图片进一步处理,得到二值化图像如图 10 所示。

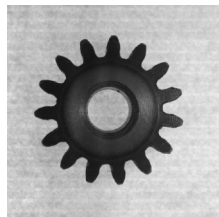


图 9 中值滤波处理效果图

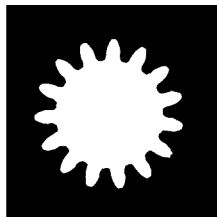


图 10 二值化图像

### 2.3 齿轮参数的确定

在经过齿轮图像采集、图像处理之后,得到了比较理想的齿轮图像,就可以进行参数测量了.在本实验中,采用基于 OpenCV 2.4.9+MFC 对齿轮参数进行测量,如齿轮的齿顶圆、齿根圆、分度圆、模数、齿数、齿厚等。

#### 2.3.1 齿顶圆和齿根圆的测量

齿顶圆直径和齿根圆直径的测量是后续参数测量的基准,需要准确的测量出齿轮的齿顶圆和齿根圆,才能对齿轮参数实现正确的测量.对所拍摄的齿轮图片进行预处理后,利用上述所提出的物体几何信息特征的测量方法对齿顶圆和齿根圆进行测量,得到齿轮的齿顶圆直径  $da$ 、齿根圆直径  $df$  和齿轮的中心点。

#### 2.3.2 齿轮齿数的确定

以齿轮的中心点为圆心,创建一个大于齿根圆直径而小于齿顶圆直径的圆形区域,如图 11 所示.将图 11 和图 10 求取差集,如式(14)所示进行计算,差集效果如图 12 所示.最后通过连通域标记算法对这些区域进行计数,即得到齿轮的齿数  $z$ 。

$$\text{diffent\_image}[i][j] = \begin{cases} 0 & \text{ima}_1[i][j] = \text{ima}_2[i][j] \\ 225 & \text{ima}_1[i][j] \neq \text{ima}_2[i][j] \end{cases} \quad (14)$$

式(14)中:  $\text{diffent\_image}[i][j]$  是所求图中某一点像素;  $\text{ima}_1[i][j]$  是第一幅图中某一点的像素;  $\text{ima}_2[i][j]$  是第二幅图中某一点像素。

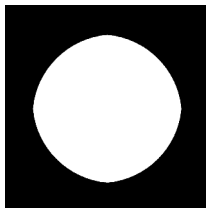


图 11 求齿数辅助图 图 12 求取齿数

#### 2.3.3 齿轮模数的确定

齿轮模数的确定需要根据已经测得的齿顶圆直径和齿数来计算,根据已有公式(15)得到一个估计的模数,将计算得到的模数与标准模数进行比较,圆整后得到齿轮的模数  $m$ 。

$$m = \frac{da}{(z + 2)} \quad (15)$$

#### 2.3.4 齿轮分度圆的确定

由以上计算得到齿轮模数、齿数,根据公式(16)得到齿轮的分度圆直径  $d$ 。

$$d = m \times z \quad (16)$$

#### 2.3.5 齿轮齿顶高、齿根高、齿厚的确定

由以上计算得到模数,对于本实验中的标准齿



轮来说,齿顶高系数 $ha^*=1$ ,顶隙系数 $c^*=0.25$ ,根据公式(17)和公式(18)得到齿轮的齿顶高 $ha$ 和齿根高 $hf$ .

$$ha=m\times ha^*$$

(17)

$$hf=(ha^*+c^*)\times m$$

(18)

对标准齿轮来说,分度圆上的齿槽宽和齿厚相等,由以上确定的模数,根据公式(19)得到.

$$s=\frac{\pi m}{2}$$

(19)

2.4 实验测量时间

对于检测效率进行多次测试,测试结果如表 1 所示.结果表明,该算法不仅测量速度快、而且精度高,满足了齿轮常规参数测量的效率和功能要求.实验在 Intel(R) Core(TM) i5-4210U 处理器,8 G 内存,Windows 7、64 位操作系统的笔记本上进行,测试图像为 1 500 万像素( $4\,608\times3\,288$ )的彩色齿轮图像,被测试的算法版本为 Release 版.

| 参数  | 齿顶圆直径<br>/mm | 齿根圆直径<br>/mm | 分度圆直径<br>/mm | 模数<br>/mm | 齿数<br>/个 | 齿顶高<br>/mm | 齿根高<br>/mm | 齿厚<br>/mm |
|-----|--------------|--------------|--------------|-----------|----------|------------|------------|-----------|
| 标准值 | 34           | 25           | 30           | 2         | 15       | 2          | 2.5        | 3.141 592 |
| 测量值 | 33.98        | 24.97        | 30           | 2         | 15       | 2          | 2.5        | 3.141 587 |

从表 2 的测量结果可以看出,本测量系统对齿轮参数的测量与标准值还存在一定的差距,由于过程复杂,产生误差的原因可能是多种的,具体分析如下:

(1)图像采集设备误差

由于实验室摄像机分辨率较低,图像采集质量不高,并且在成像过程中会产生一定的畸变,虽然已经通过标定有一定的改进,却不能完全消除畸变,因此存在一定误差.

(2)光源误差

在实际的图像采集过程中,光源的不均匀以及外界光源的干扰,从而影响到图像成像质量,使得对齿轮轮廓的采集存在一定误差.

(3)算法误差

对同一张齿轮图像采用不同的测量参数(矩形

表 1 算法测量时间

| 测量次数    | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 测量时间/ms | 406 | 327 | 354 | 368 | 359 |

2.5 实验测量结果与误差分析

为了验证算法的可行性,对采集到的齿轮图像进行标定后,应用本系统进行测量,图像采集与测量界面如图 13 所示,齿轮标准值与本系统测量值如表 2 所示.

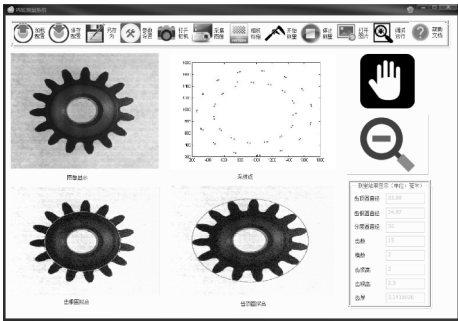


图 13 图像采集与测量界面

表 2 标准值与齿轮测量算法对比结果

| 参数  | 齿顶圆直径<br>/mm | 齿根圆直径<br>/mm | 分度圆直径<br>/mm | 模数<br>/mm | 齿数<br>/个 | 齿顶高<br>/mm | 齿根高<br>/mm | 齿厚<br>/mm |
|-----|--------------|--------------|--------------|-----------|----------|------------|------------|-----------|
| 标准值 | 34           | 25           | 30           | 2         | 15       | 2          | 2.5        | 3.141 592 |
| 测量值 | 33.98        | 24.97        | 30           | 2         | 15       | 2          | 2.5        | 3.141 587 |

卡尺数量、卡尺高度、卡尺宽度、梯度阈值)和拟合参数(局内点判定阈值、局内点分数阈值)时,获取到的采样点数据不完全相同,最终导致拟合出的圆心坐标和半径有误差,实验数据如表 3 所示.在表中使用了 5 组不同的测量参数和拟合参数定位测量同一张齿轮图像的齿根圆,得到圆心 X 坐标的最大偏差(最大值-最小值)为 0.011 6 毫米,Y 坐标的最大偏差为 0.009 7 毫米,半径的最大偏差为 0.008 2 毫米.

(4)齿轮本身的制造误差

在齿轮制造过程中,由于工艺误差造成的齿轮误差,使得真实齿轮并不是如同标准值那样精确,因而在采用本系统进行测量时与标准值存在一定误差.

表 3 不同测量参数测量齿轮中心坐标与齿根圆半径

| 矩形卡尺数量 | 卡尺高度<br>/mm | 卡尺宽度<br>/mm | 梯度阈值 | 局内点判定<br>阈值 | 局内点分数<br>阈值 | 齿轮中心坐标<br>/mm       | 齿根圆半径<br>/mm |
|--------|-------------|-------------|------|-------------|-------------|---------------------|--------------|
| 200    | 1.94        | 0.12        | 80   | 3.5         | 0.1         | (23.755 3,22.943 3) | 12.498 3     |
| 180    | 2.42        | 0.24        | 70   | 4           | 0.2         | (23.758 5,22.936 0) | 12.495 6     |
| 120    | 2.66        | 0.48        | 60   | 4.5         | 0.15        | (23.765 5,22.933 6) | 12.494 7     |
| 100    | 2.91        | 0.61        | 90   | 3.8         | 0.3         | (23.766 9,22.937 0) | 12.502 9     |
| 80     | 3.39        | 0.73        | 95   | 3.2         | 0.35        | (23.766 7,22.940 4) | 12.502 2     |

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0162-06

# 无刷直流电机变论域模糊 PID 控制系统的研究与仿真

李 艳<sup>1,2</sup>, 李可可<sup>1</sup>, 张孝杰<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 濮阳市自来水公司生产科, 河南 濮阳 451000)

**摘 要:**为了改善无刷直流电机的调速性能,针对常规 PID 在直流电机应用上存在响应速度慢、稳定性差等缺陷,研究了一种基于变论域思想的模糊 PID 控制方案.设计了一种二阶模糊控制器,该控制器根据系统的控制需求实时调整伸缩因子,第一阶模糊控制器利用伸缩因子改变第二阶模糊控制器的论域,从而能够根据直流电机的速度变化进行论域的伸缩变化.经过 MATLAB 仿真,结果表明:变论域自适应模糊 PID 控制直流电机时相对于 PID 控制和模糊 PID 控制具有无超调、响应速度快和良好的鲁棒性能的优点.

**关键词:**变论域; 模糊 PID; 直流电机; 调速  
**中图分类号:**TM33      **文献标志码:**A

## Research and simulation of variable universe fuzzy PID control system for brushless DC motor

LI Yan<sup>1,2</sup>, LI Ke-ke<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-jie<sup>3</sup>

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. Production Department of Puyang Water Supply Company, Puyang 451000, China)

**Abstract:**In order to improve the performance of brushless DC motor,for conventional PID in DC motor applications defects slow response speed, poor stability,the paper research a kind of fuzzy PID control scheme based on ideas and variable region, a second order fuzzy controller was designed,the controller according to the control requirement of system real time adjust the scaling factor,the first order fuzzy controller changes the domain of the second order fuzzy controller by using the dilation factor,thus,the expansion of the field can be carried out according to the change of the speed of the DC motor. Through MATLAB simulation, The results show that the adaptive fuzzy PID control and variable region DC machine compared with PID control and fuzzy PID control has no overshoot,quick response speed and good robust performance.

**Key words:**variable universe; fuzzy PID; DC motor; control of motor speed

# 0 引言

随着电力电子和永磁材料的快速发展,无刷直流电机在各行各业中的应用得到迅速推广,因此人们对直流电机的鲁棒性和快速性提出了较高的要求.直流电机速度控制大多采用传统 PID 控制方案<sup>[1,2]</sup>,PID 控制方案具有原理简单、稳定性好等优点.但是由于无刷直流电机调速系统具有一定的非线性,传统的 PID 控制会出现响应速度慢、稳定性差等缺点,为了提高直流电机的调速性能,智能控制受到越来越多的关注.于是近年来自适应模糊 PID 控制方案被用来提高直流电机的调速性能<sup>[3]</sup>,相比传统 PID 控制效果有了明显的提升,基本上解决了常规控制的控制精度问题,但是基于模糊规则设计的模糊控制器是基于专家经验的一种非线性控制器,模糊控制缺乏准确的隶属度函数和调整方法,隶属度函数和控制规则一旦设定确定,在系统的调节过程中就不能任意改动,针对直流电机这种时变、非线性系统<sup>[4]</sup>,模糊控制规则只是在调节刚开始的过渡过程中起作用,而且误差较小时 PID 参数往往不易调节,因而模糊 PID 控制的自适应能力有限.

为了解决上述问题,本文在自适应模糊 PID 控制方案基础上,引入了变论域的思想,形成一种可变论域的有自适应能力的模糊 PID 控制策略,即变论域模糊 PID 控制策略<sup>[5-6]</sup>.通过论域调整改善模糊 PID 控制器参数调整精度和范围,实现论域随着系统的控制需求进行响应的伸缩,使得初始设置的规则变为适应系统随时变化的规则,根据误差不断的调整,使得该控制方案在直流电机调速的应用上具有比自适应模糊 PID 控制具有更好的自适应能力、稳定性.目前,变论域模糊控制器设计常用的方法是选择合适的论域伸缩因子实现变论域<sup>[7]</sup>,但是伸缩因子的函数形式与函数中的参数选择较为繁琐,且函数形式选择的合理性与系统控制性能密切相关,为了克服这些不足,本文设计了二阶模糊控制器并把变论域二阶模糊控制器应用在无刷直流电机的速度控制上<sup>[8,9]</sup>,对常规 PID、模糊 PID 和变论域模糊 PID 控制方案在 MATLAB 环境下进行仿真比较,结果显示本文设计的变论域模糊 PID 控制方案在直流电机的速度调节上具有较好的响应速度、稳定性.

# 1 直流电机数学模型

直流电机驱动系统如图 1 所示<sup>[10,11]</sup>.在分析过程中,为了方便,假设磁路不饱和,不计算涡流和磁滞损耗.

在额定励磁条件下,直流电机电压平衡关系式为:

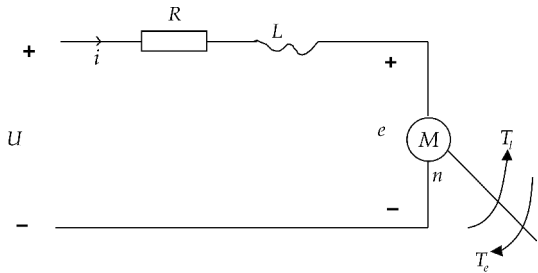


图 1 直流电机驱动系统图

$$L \frac{di}{dt} + Ri + e = U \quad (1)$$

式(1)中:  $R$  和  $L$  分别为电机的电枢绕组和电枢电感,  $U$  为电枢电压,  $i$  为电流,  $e$  为电机电枢反电动势,  $e = k_e \omega$ ,  $\omega$  为电机的角速度,  $k_e$  为反电动势常数. 力矩平衡关系式为:

$$J \frac{d\omega}{dt} = T_e - T_l - B\omega \quad (2)$$

式(2)中:  $J$  为转动惯量,  $T_l$  为总负载转矩,  $T_e$  为电磁转矩,且  $T_e = k_t i$ ,  $k_t$  为电磁转矩系数,  $B$  为粘性阻尼系数.

两式联立可以得到式子为:

$$LJ \frac{d^2\omega}{dt^2} (RJ + LB) \frac{d\omega}{dt} + (k_t k_e + RB) \omega = k_t U \quad (3)$$

通过拉氏变换可得到传递函数为:

$$G(s) = \frac{\omega(s)}{U(s)} = \frac{k_t}{LJs^2 + (RJ + LB)s + k_t k_e + RB} \quad (4)$$

式(4)中:选择无刷直流电机的额定电压  $E = 220 \text{ V}$ ,额定转速  $n = 1\,800 \text{ r/min}$ ,电枢电感  $L = 0.95 \text{ mH}$ ,电枢电阻  $R = 0.105 \, \Omega$ ,转动惯量  $J = 4.4 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ ,反电动势常数  $K_e = 0.56 \text{ V/(rad} \cdot \text{s}^{-1})$ ,转矩常数  $k_t = 0.21 \text{ N} \cdot \text{m/A}$ ,粘性阻尼系数  $B = 0$ ,将各参数代入(4)式,得到直流电机的传递函数为:  $G(s) = \frac{5 \times 10^6}{s^2 + 110s + 2.81 \times 10^6}$ ,分析此传递函数可知,此电机的阻尼比很小,  $\zeta \approx 0.033$ ,在阶跃信号作用下会有很大的超调,过渡过程震荡剧烈,短时间内很难达到稳定.其中上述传递函数是理想状态下求得的,但公式(4)中的参数  $R$  和  $L$  在直流电机的实际工作中会发生变化,因此该系统具有一定的非线性,用增量式 PID 控制很难达到令人满意的控制效果,因此本文拟采用变论域模糊 PID 对直流电机转速进行控制.

# 2 模糊 PID 原理

常规 PID 的思想是根据设定输入与实际输出的偏差,按比例、积分和微分的函数关系进行计算.在直流电机控制中,常用的是增量式 PID,其原理式为:

$$\Delta U(k) = K_p \Delta e(k) + K_p e(k) + K_D [\Delta e(k) -$$

$$\Delta e(k-1)] \quad (5)$$

其中,  $K_P$  为比例系数,  $K_I$  为积分函数,  $K_D$  为微分函数。

模糊 PID 控制是利用模糊规则, 根据偏差  $e$  和偏差变化率  $e_c$  的大小实时在线地调整 PID 的三个参数  $K_P$ 、 $K_I$  和  $K_D$ , 以达到使整个系统具有良好的动静态性能的目的, 其控制系统结构图如图 2 所示。

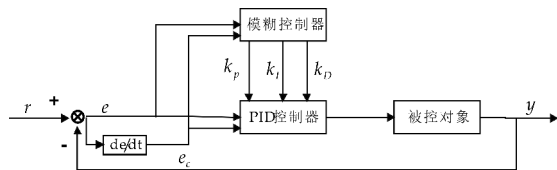


图 2 模糊 PID 控制系统结构框图

在模糊 PID 控制中, 模糊控制器一旦确定, 其结构就不能随意改动, 因而适应能力就降低了, 当模糊控制器的论域范围过小时, 容易造成输入量超出范围, 导致控制器失控; 当论域范围过大时, 控制器不能使用所有的规则, 同样不能使模糊控制器发挥应有的效能。

### 3 变论域模糊 PID 原理

变论域的思想是在模糊控制规则不变的前提下, 变量的模糊论域在初始范围的基础上, 根据误差及误差变化率的变化进行相应的伸缩变化, 当误差增大时论域扩展; 当误差变小时论域压缩, 相当于局部增加了控制规则, 从而提高控制精度。

其论域伸缩变化如图 3 所示, 假设输入变量的初始论域为  $[-E \ E]$ , 设伸缩因子为  $\alpha(x)$  ( $\alpha \in [0 \ 1]$ ), 经过伸缩因子伸缩之后的论域为  $[-\alpha(x)E \ \alpha(x)E]$ , 一般用伸缩因子来控制论域的范围, 由于要求选择的伸缩因子应具有对偶性、避零性、单调性和协调性等性质, 通常使用的伸缩因子是基于函数模型的, 如:  $\alpha_1(x) = 1 - \lambda \exp(-kx^2)$  ( $0 < \lambda < 1, k > 0$ )、 $\alpha_2(x) = \left(\frac{|x|}{E}\right)^\tau$  ( $1 > \tau > 0$ )。变论域的关键是通过选择合适的伸缩因子, 从而实现论域的合理性伸缩, 以得到控制系统要求的控制效果, 伸缩因子  $\alpha(x)$  的放大与缩小等同于变论域  $[-\alpha(x)E \ \alpha(x)E]$  的放大与缩小。

假设一个双输入单输出的模糊控制系统的输入变量为  $e, e_c$ , 输出变量为  $y$ , 论域分别为  $X_1 = [-E \ E]$ ,  $X_2 = [-EC \ EC]$ ,  $Y = [-U \ U]$ ,  $A = \{A_i\}$ 、 $B = \{B_i\}$  和  $C = \{C_i\}$  ( $1 \leq i \leq n$ , 其中  $i$  是整数, 表示为模糊控制规则数) 分别为论域  $X_1$ 、 $X_2$  和  $Y$  以基元组为基础的模糊划分<sup>[12]</sup>,  $e_i, e_{c,i}, y_i$  分别表示  $A_i, B_i, C_i$  的峰点, 其中  $-E < e_1 < e_2L < en < E$ ,  $-EC < e_{c,1} < e_{c,2}L < e_{c,n} < EC$ ,  $-U < y_1 < y_2L < y_n < U$ ,  $e_i(0) = e_i, e_{c,i}(0) = e_{c,i}$  和  $y_i(0) = y_i$

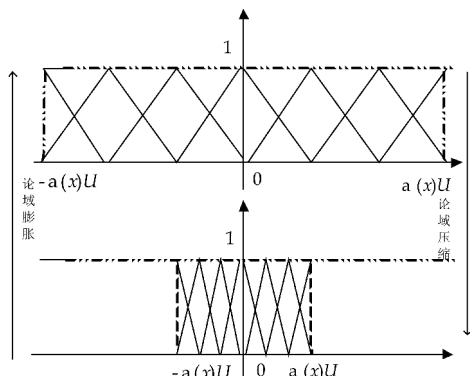


图 3 论域变化情况图

分别表示输入和输出初始论域的峰值点,  $e(k)$ 、 $e_c(k)$  和  $y(k)$  ( $k$  表示离散时间片) 分别表示当前控制器输入和输出,  $e_i(k)$ 、 $e_{c,i}(k)$  和  $y_i(k)$  分别表示输入和输出在当前论域下模糊划分的峰点, 令  $\alpha(e)$ 、 $\beta(e_c)$  和  $\gamma(y)$  分别表示输入论域  $X_1$ 、 $X_2$  和输出论域  $Y$  的伸缩因子, 由模糊控制的插值机理可以得出变论域模糊控制下的算法<sup>[13]</sup>:

$$e_i(k) = \alpha[e(k)]e_i(0) \quad (6)$$

$$e_{c,i}(k) = \alpha[e_c(k)]e_{c,i}(0) \quad (7)$$

$$y(k+1) = Y[e(k), e_c(k), k] =$$

$$\sum_{i=1}^n A_i[e(k), k] \cdot B_i[e_c(k), k] \cdot y_i(k) \quad (8)$$

由上式可以推导出变论域模糊控制的离散表达式为:

$$y(k+1) = \gamma[y(k)] \cdot$$

$$Y\{e(k)/\alpha[e(k)], e_c(k)/\beta[e_c(k)]\} =$$

$$\gamma[y(k)] \cdot \sum_{i=1}^n A_i\{e(k)/\alpha[e(k)]\} \cdot B_i\{e_c(k)/\beta[e_c(k)]\} \cdot y_i(0) \quad (9)$$

由此可以看出基于变论域的模糊控制是一种自适应的模糊控制, 这种自适应的模糊控制是以论域的变化应以误差的变化, 此时的控制器降低了对隶属函数的形状以及模糊控制规则和论域的依赖, 简化了模糊控制器的设计, 只需要掌握控制系统大致的变化方向, 形成一组控制规则就可以。变论域模糊 PID 控制就是利用变论域理论与模糊 PID 控制原理相结合, 通过变论域自适应律的调整改善模糊 PID 的参数调整精度和范围, 则可以克服常规模糊 PID 控制自适应能力有限的缺点, 这种模糊控制器能实时跟踪控制系统的动态变化, 提高系统的自适应能力。

### 4 变论域模糊 PID 控制器设计与仿真

#### 4.1 变论域模糊 PID 控制器设计

变论域模糊 PID 控制器实质就是在常规模糊 PID 的基础上增加了伸缩因子, 通过伸缩因子改变论域的大小进而对模糊 PID 参数进行调整, 一般



用基于函数模型的伸缩因子来控制论域的范围,所以伸缩因子的选择直接决定了变论域模糊 PID 控制器的性能,伸缩因子选择的合适与否对控制效果有着较大影响,而且函数中的参数的选择较为繁琐,因此本设计中的变论域模糊 PID 控制器选择双模糊控制器,其控制器的控制系统结构框图如图 4 所示。

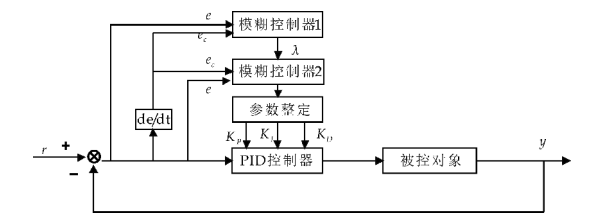


图 4 变论域模糊 PID 控制系统结构框图

其控制过程为:模糊控制器 1 通过控制对象的反馈值与设定值的偏差和其变化率进行论域调整,得到伸缩因子 $\lambda(0<\lambda<1)$ ,然后通过伸缩因子作用在模糊控制器 2 上,实时在线的改变模糊控制器 2 的论域大小,最后通过 PID 控制对参数  $K_P$ 、 $K_I$  和  $K_D$  进行在线调整,从而系统获得更好的控制效果<sup>[14,15]</sup>。

4.1.1 模糊控制器 1 的设计

选择直流电机转速的偏差  $e$  和偏差变化率  $e_c$  作为模糊控制器 1 的输入量,伸缩因子  $\lambda$  作为输出,模糊子集均为:  $B$ 、 $M$ 、 $S$ , 分别代表大、中、小,输入量论域都为  $[0\ 6]$ , 各语言值均选择三角形的隶属度函数,模糊控制器 1 的隶属度函数曲线为图 5 所示。

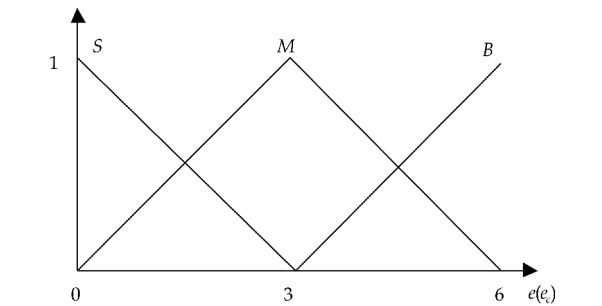


图 5 隶属度函数曲线图

因为伸缩因子需要输入量相对较大时使模糊控制器 2 的论域变大,在输入量较小时使模糊控制器 2 的论域变小,所以模糊控制规则设计如表 1 所示。

| 表 1 $\lambda$ 模糊控制规则 |           |     |     |
|----------------------|-----------|-----|-----|
| $e$                  | $S$       | $M$ | $B$ |
| $e_c$                | $\lambda$ |     |     |
| $S$                  | $S$       | $S$ | $M$ |
| $M$                  | $S$       | $M$ | $B$ |
| $B$                  | $M$       | $B$ | $B$ |

4.1.2 模糊控制器 2 的设计

模糊控制器 2 选择其偏差  $e$  和偏差变化率  $e_c$

作为输入量,模糊语言变量分别为  $E$  和  $EC$ , 输出量分别为 PID 的参数修正值  $\Delta K_P$ 、 $\Delta K_I$  和  $\Delta K_D$ ,其相应的模糊语言变量分别为  $K_P$ 、 $K_I$  和  $K_D$ ,模糊子集均为:  $NB$ 、 $NM$ 、 $NS$ 、 $ZO$ 、 $PS$ 、 $PM$  和  $PB$ , 分别代表负大、负中、负小、零、正小、正中和正大,PID 参数的模糊校正控制表如表 2~4 所示。

表 2  $\Delta K_P$  模糊控制规则表

| $e$   | $NB$         | $NM$ | $NS$ | $ZO$ | $PS$ | $PM$ | $PB$ |
|-------|--------------|------|------|------|------|------|------|
| $e_c$ | $\Delta K_P$ |      |      |      |      |      |      |
| $NB$  | $PB$         | $PB$ | $PM$ | $PM$ | $PS$ | $ZO$ | $ZP$ |
| $NM$  | $PB$         | $PB$ | $PM$ | $PS$ | $PS$ | $ZO$ | $NS$ |
| $NS$  | $PM$         | $PM$ | $PM$ | $PS$ | $ZO$ | $NS$ | $NS$ |
| $ZO$  | $PM$         | $PM$ | $PS$ | $ZO$ | $NS$ | $NM$ | $NM$ |
| $PS$  | $PS$         | $PS$ | $ZO$ | $NS$ | $NS$ | $NM$ | $NM$ |
| $PM$  | $PS$         | $ZO$ | $NS$ | $NM$ | $NM$ | $NM$ | $NB$ |
| $PB$  | $ZO$         | $ZO$ | $NM$ | $NM$ | $NM$ | $NB$ | $NB$ |

表 3  $\Delta K_D$  模糊控制规则

| $e$   | $NB$         | $NM$ | $NS$ | $ZO$ | $PS$ | $PM$ | $PB$ |
|-------|--------------|------|------|------|------|------|------|
| $e_c$ | $\Delta K_D$ |      |      |      |      |      |      |
| $NB$  | $PS$         | $NS$ | $NB$ | $NB$ | $NB$ | $NM$ | $PS$ |
| $NM$  | $PS$         | $NS$ | $NB$ | $NM$ | $NM$ | $NS$ | $ZO$ |
| $NS$  | $ZO$         | $NS$ | $NM$ | $NM$ | $NS$ | $NS$ | $ZO$ |
| $ZO$  | $ZO$         | $NS$ | $NS$ | $NS$ | $NS$ | $NS$ | $ZO$ |
| $PS$  | $ZO$         | $ZO$ | $ZO$ | $ZO$ | $ZO$ | $ZO$ | $ZO$ |
| $PM$  | $PB$         | $NS$ | $PS$ | $PS$ | $PS$ | $PS$ | $PB$ |
| $PB$  | $PB$         | $PM$ | $PM$ | $PM$ | $PS$ | $PS$ | $PB$ |

表 4  $\Delta K_I$  模糊控制规则

| $e$   | $NB$         | $NM$ | $NS$ | $ZO$ | $PS$ | $PM$ | $PB$ |
|-------|--------------|------|------|------|------|------|------|
| $e_c$ | $\Delta K_I$ |      |      |      |      |      |      |
| $NB$  | $NB$         | $NB$ | $NM$ | $NM$ | $NS$ | $ZO$ | $ZO$ |
| $NM$  | $NB$         | $NB$ | $NM$ | $NS$ | $NS$ | $ZO$ | $ZO$ |
| $NS$  | $NB$         | $NM$ | $NS$ | $NS$ | $ZO$ | $PS$ | $PS$ |
| $ZO$  | $NM$         | $NM$ | $NS$ | $ZO$ | $PS$ | $PM$ | $PM$ |
| $PS$  | $NM$         | $NS$ | $ZO$ | $PS$ | $PS$ | $PM$ | $PB$ |
| $PM$  | $ZO$         | $ZO$ | $PS$ | $PS$ | $PM$ | $PB$ | $PB$ |
| $PB$  | $ZO$         | $ZO$ | $PS$ | $PM$ | $MS$ | $PB$ | $PB$ |

此系统的输入为  $e$ 、 $e_c$ , 输出为  $K_P$ 、 $K_I$  和  $K_D$ ,  $e$  和  $e_c$  的量化论域值均为  $[-3\ 3]$ , 修正值  $\Delta K_P$ 、 $\Delta K_I$  和  $\Delta K_D$  的量化论域值分别为  $[-0.3\ 0.3]$ 、 $[-0.06\ 0.06]$  和  $[-3\ 3]$ , 各语言值均选择三角形的隶属度函数,如图 6~8 所示。

其中,变论域模糊 PID 的结构与模糊 PID 的结构在模糊 PID 部分是相同的,只是在模糊 PID 控制器前面增加了一个模糊控制器,实现了模糊变论域的实时调整,模糊 PID 的参数调整算式为:  $K_P = K_{P0} + \Delta K_P$ 、 $K_I = K_{I0} + \Delta K_I$ 、 $K_D = K_{D0} + \Delta K_D$ ,  $K_{P0}$ 、 $K_{I0}$  和  $K_{D0}$  分别为 PID 的设定初始值,  $\Delta K_P$ 、 $\Delta K_I$ 、 $\Delta K_D$  分别为模糊 PID 控制器的输出,也就是 PID 参数的调整值,得到的  $K_P$ 、 $K_I$  和  $K_D$  经过模糊推理和去模糊化最后得到系统的输出,即为式子:

$$u(k) = K_P e(k) + K_I \sum_{i=1}^k e(i) + K_D e(k).$$

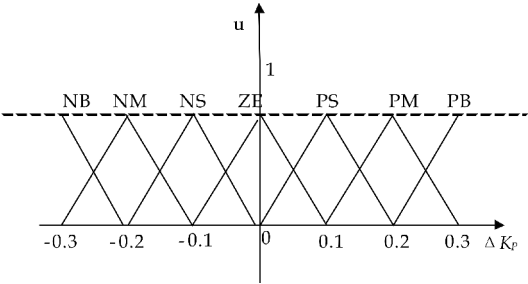


图 6  $\Delta K_p$  隶属度函数

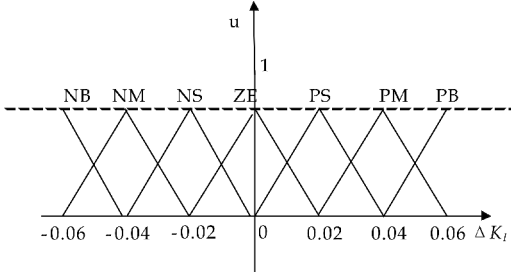


图 7  $\Delta K_I$  隶属度函数

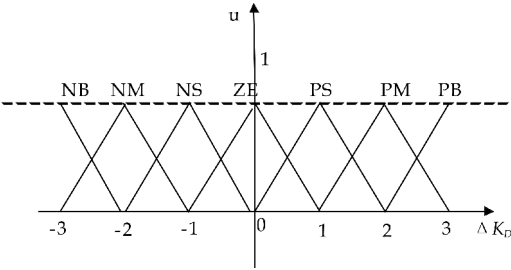


图 8  $\Delta K_D$  隶属度函数

4.2 系统仿真

在 Simulink 环境下,建立基于变论域模糊 PID 控制器的无刷直流电机调速系统仿真模型<sup>[16]</sup>,建立的变论域模糊 PID 控制系统结构框图如图 9 所示.分别对常规 PID、增量式 PID、模糊 PID 和变论域模糊 PID 进行仿真,并进行比较.

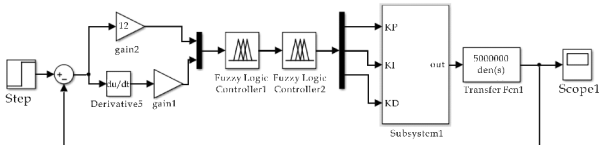


图 9 变论域模糊 PID 控制器仿真图

无刷直流电机给定转速  $n=1\,000$  (r/min) 情况下,图 10 为电机转速在常规 PID、增量式 PID、模糊 PID 和变论域模糊 PID 在 MATLAB 仿真平台下的仿真图,其中常规 PID 的参数  $k_p=6, k_i=0.15, k_d=0.01$ ,增量式 PID 的参数  $k_p=6, k_i=0.12, k_d=0.01$ .从图 10 可以看出,PID 控制和增量式 PID 控制的超调量较大,分别为  $\sigma_1\%=33.3, \sigma_2\%=24$ ,调节时间  $t_{s1}=0.08$  s,上升时间  $t_{r1}=0.01$  s,模糊 PID 控制的超调量为  $\sigma_3\%=1.3$  且调节时间  $t_{s2}=0.06$  s,变论域模糊 PID 控制的效果优于 PID 控制和模糊 PID 控制,调节时间较小,时间

为  $t_{s3}=0.04$  s,且基本没有超调,具有更快的响应速度.

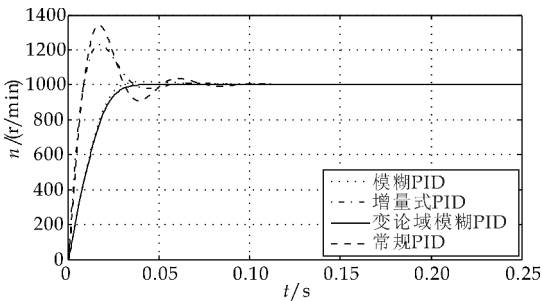


图 10 直流电机转速比较图

图 11 是在 0.2 s 时系统负载突然改变的仿真图,通过仿真图可以看出 PID 控制和增量式 PID 控制在负载改变的情况下,PID 控制出现较大的震荡,增量式 PID 也出现震荡,但优于常规 PID 控制,其中模糊 PID 控制和变论域模糊 PID 控制由于具有较强的自适应能力,在负载改变时能够较快的恢复,具有良好的抗干扰能力和稳态性能.

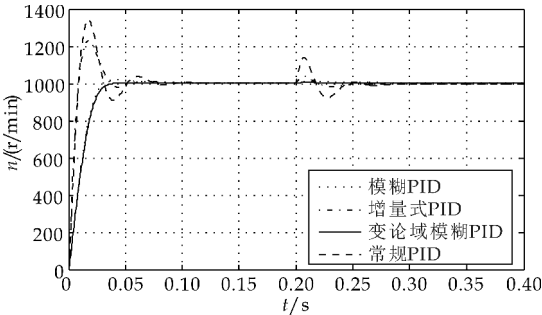


图 11 负载改变下的曲线比较图

图 12 是在 0.2 s 时调整直流电机转速下的仿真图,通过仿真图可以看出 PID 控制和增量式 PID 控制在转速改变的情况下,PID 控制和增量式 PID 响应速度慢、适应能力弱,其中模糊 PID 控制和变论域模糊 PID 控制由于具有较强的自适应能力,在转速改变的情况下能够较快的适应,具有较快的响应速度.

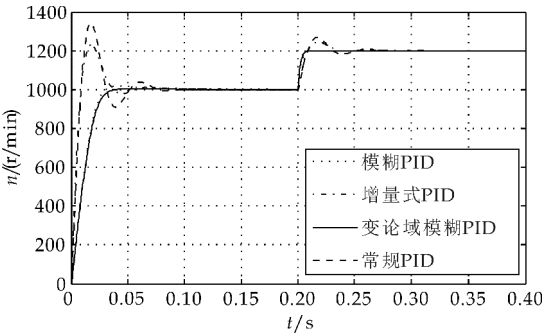


图 12 速度改变下的曲线比较图

通过以上的分析,本文所设计的变论域模糊 PID 控制器对于转速的改变和外部负载的改变具有较快的响应速度,抗干扰能力强,稳定性好等特点,具有较强的自适应能力.

## 5 结论

在使用二阶模糊控制器的变论域模糊 PID 控制方法过程中,不仅对  $K_P$ 、 $K_I$  和  $K_D$  进行自适应调整,还可以对伸缩因子进行实时改变来对模糊推理的论域进行调节,使控制器具有较好的控制效果,相对于 PID 控制和模糊 PID 控制,其适应能力和抗干扰能力明显增强,响应速度加快. 为今后分析该类电机性能和对其控制策略的研究提供了新的方法,具有较好的研究价值.

## 参考文献

- [1] 周 阳,周美娇,殷 戈. 直流电机调速系统设计及 PID 参数整定[J]. 电子科技,2016,29(5):153-157.
- [2] 张红涛,闫 林,徐晓辉,等. 基于单片机 PID 算法的无刷直流电机控制系统的研究[J]. 现代电子技术,2007(10):52-54.
- [3] 刘慧博,王 静,吴彦合. 无刷直流电机模糊自适应 PID 控制研究与仿真[J]. 控制工程,2014,21(4):583-587.
- [4] 付子义,邢 阳. 无刷直流电机的变论域模糊自适应控制[J]. 计算机仿真,2015,32(5):336-339.
- [5] 李红伟. 变论域模糊控制的无刷直流电机控制系统[J]. 控制工程,2010,17(5):599-602.

- [6] 陈兵伟,廖卫强. 应用变论域模糊 PID 的直流电机调速系统[J]. 集美大学学报,2011,16(3):207-211.
- [7] 谭兵文,李春文. 几种变论域伸缩因子选择方法的比较[J]. 科学技术与工程,2013,13(4):908-911.
- [8] 曹玉丽,史仪凯,袁小庆,等. 自平衡机器人变论域模糊 PID 控制研究[J]. 计算机仿真,2013,30(2):347-350.
- [9] 李明爱,焦利芳,焦俊飞. 自平衡两轮机器人的分层模糊控制[J]. 控制工程,2009,16(1):80-82.
- [10] 张 琛. 直流无刷电动机原理与应用[M]. 北京:机械工业出版社,2004.
- [11] 李铁才,杜坤梅. 电机控制技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2000.
- [12] 李洪兴. 模糊控制的插值机理[J]. 中国科学,1998,28(3):259-267.
- [13] 裘智峰,黄 灯,桂卫平,等. 基于变论域插值模糊 PID 控制系统的研究与应用[J]. 仪器仪表学报,2008,29(11):2435-2440.
- [14] 李洪兴. Fuzzy-控制器的本质与一类高精度 Fuzzy 控制器的设计[J]. 控制理论与应用,1997,14(6):868-872.
- [15] 李 震,陈 以,韩元杰. 可变论域 Fuzzy-PID 控制器的设计与仿真[J]. 自动化技术与应用,2004,23(12):29-32.
- [16] 刘金琨. 先进 PID 控制 MATLAB 仿真[M]. 2 版. 北京:电子工业出版社,2007.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 161 页)

## 3 结论

本文针对传统的检测定位算法存在的局限性,提出一种基于物体几何特征的定位算法,此方法是沿物体边缘法向的一种新的边缘检测方法,并对随机抽样一致性算法进行改进实现圆拟合. 由于算法在测量前,需要进行初定位,因此,本文提出基于模板匹配的初定位算法,该算法增加了物体测量检测范围,更能适应自动化生产要求,其对特定几何形状的物体具有更好的检测定位效果,以 PCB 板上圆形环作为测量定位目标进行验证. 最后将此算法应用到齿轮测量中,实现对齿顶圆和齿根圆的拟合,从而得到一系列的齿轮参数,不仅测量速度快、而且精度高,满足了齿轮常规参数测量的功能要求,提高测量效率和准确率.

## 参考文献

- [1] 张景辉. 基于机器视觉的直齿圆柱齿轮测量系统的设计与实现[D]. 天津:天津大学,2007.
- [2] 景 敏,陈曼龙,杨 帆,等. 基于机器视觉的螺纹参数综合测量系统的设计[J]. 测控技术,2013,32(11):35-38.
- [3] Deriche R. Using canny's criteria to derive a recursively implemented optimal edge detector[J]. International Journal of Computer Vision,1987,1(2):167-187.

- [4] Mikolajczyk K, Schmid C. Scale & affine invariant interest point detectors[J]. International Journal of Computer Vision,2004,60(1):63-86.
- [5] 张传凯. 基于机器视觉的 LED 芯片定位与检测技术研究[D]. 西安:陕西科技大学,2016.
- [6] Mangin J F, Rivière D, Coulon O, et al. Coordinate-based versus structural approaches to brain image analysis[J]. Artificial Intelligence in Medicine,2004,30(2):177-197.
- [7] Kimmel R, Bruckstein A M. Regularized laplacian zero crossings as optimal edge integrators[J]. International Journal of Computer Vision,2003,53(3):225-243.
- [8] Hast A, Nysjö J, Marchetti A. Optimal ransac-towards a repeatable algorithm for finding the optimal set[J]. Journal of Wscg,2013,21(1):21-30.
- [9] Fischler M A. Random sample consensus: A paradigm for model fitting with applications to image analysis and automated cartography[J]. Readings in Computer Vision,1987,24(6):726-740.
- [10] Isack H, Boykov Y. Energy-based geometric multi-model fitting[J]. International Journal of Computer Vision,2012,97(2):123-147.
- [11] 于 泓. 摄像机标定算法研究[D]. 济南:山东大学,2006.
- [12] 王文成. 基于机器视觉的齿轮参数测量系统设计[J]. 机械传动,2011,35(2):41-43.
- [13] 杜红茹. 基于机器视觉的齿轮尺寸测量问题研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2011.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0168-05

# 基于 PID 神经元的单抽汽轮机解耦分析

李明辉<sup>1</sup>, 云卫涛<sup>1</sup>, 张孝杰<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 濮阳市自来水公司, 河南 濮阳 457000)

**摘要:** 汽轮机在工作过程中, 机组功率与热网抽汽压力存在着强烈的耦合关系, 使得系统控制性能大大降低, 一般的控制方法难以得到满意的控制效果. 为了解决上述问题, 将多变量串级解耦技术应用到控制系统中, 提出一种 PID 神经元网络与串联前馈补偿相结合的双变量解耦控制方案, 前馈补偿实现系统动静态解耦, 设计 PID 神经元网络控制器可以使系统很好地适应机组负荷的变化, 从而提高系统的控制效果和自适应能力. MATLAB 仿真结果表明, 该解耦控制方案使负荷之间的扰动大大降级, 使得汽轮机控制中的热电耦合问题得到了有效的解决, 具有很好地应用前景.

**关键词:** 汽轮机; 前馈补偿; 动静态解耦; PID 神经元网络; 热电负荷强耦合

**中图分类号:** TP3

**文献标志码:** A

## Single extraction steam turbine based on PID neural network decoupling analysis

LI Ming-hui<sup>1</sup>, YUN Wei-tao<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-jie<sup>2</sup>

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Puyang Water Supply Company, Puyang 457000, China)

**Abstract:** Steam turbine in the process of work, the unit power and heat supply network and there is a strong coupling relationship extraction steam pressure, greatly reduce system control performance, general control method is difficult to get satisfactory control effect. In order to solve the above problems. The multivariate cascade decoupling technology is applied to the control system, puts forward a kind of PID neural network combined with a series of feedforward compensation of double variable decoupling control scheme, feedforward compensation to realize the dynamic and static decoupling system, design of PID neural network controller can make the system very well adapt to the change of the load, so as to improve the control effect of the system and adaptive ability. The MATLAB simulation results show that the decoupling control scheme between the load disturbance greatly degraded, make the thermoelectric coupling problem in the turbine control has been effectively resolved, has a good application prospect.

**Key words:** steam turbine; feedforward compensation; dynamic and static decoupling; PID

\* 收稿日期: 2017-05-22

基金项目: 陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2013K07-28); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1094)

作者简介: 李明辉(1972—), 男, 河南信阳人, 教授, 博士, 研究方向: 机电系统控制与设计、高级过程控制



neural network; thermal load is strong coupling

## 0 引言

单抽汽轮机除了应用于电厂发电外,在大型纸厂自备电厂中,机组产生的热负荷均可并入供热管网或者分汽缸,是热电联产的主要形式,热循环效率高,能量利用率大.为了保证供电的品质和供汽参数的稳定,汽轮机热、电负荷是汽轮机发电与供热过程中的主要研究对象,二者之间存在着非常密切的关系<sup>[1]</sup>.

目前最为广泛的传统控制仍旧为 PID 控制,传统 PID 以其结构简单,控制参数大多取决于硬件参数,实现方便占据着主要地位<sup>[2]</sup>.但随着企业的生产运作,系统遭受扰动时,难以保证良好的控制性能,在汽轮机的耦合性问题上传统 PID 控制对象必须用精确的数学模型来描述,然而抽汽式汽轮机系统参数难以保证准确的测量,对于实际生产过程中模型建立比较困难,因此无法实现对单抽汽轮机热负荷进行全部解耦.

随着研究工作的继续,进一步提出了通过系统整体性的传递函数矩阵考虑,使系统的闭环传递函数矩阵变为对角形.该方法简单便于分析,但此方法导致系统状态变量增加,空间维度增加,同时原系统的传递函数制约了解耦实现的可行性<sup>[3]</sup>.也有通过对高中低压调节阀开度的控制和对解耦系数的调整来实现热电负荷解耦<sup>[4]</sup>,该方法只实现了热电负荷的静态解耦,并且解耦效果依赖于解耦系数的匹配.因此更多的学者研究传统解耦.从而为寻找一种合适的控制规律以及算法来解决各回路变量之间的耦合性.为了解决上述问题,本文提出将串联前馈补偿与 PID 神经网络相结合的双变量解耦控制方案.处理控制系统中存在的强耦合性.而且,PID 神经网络拥有自学习能力,使控制系统可以适应机组负荷的变化,实时地进行调整、实现最优.

## 1 单抽汽轮机工作原理及热电负荷解耦控制策略

### 1.1 单抽汽轮机工作原理

如哈尔滨汽轮机有限责任公司生产的 N200-CC140-535/535C 单抽汽轮机组,完成发电的同时,肩负着供热.单抽汽轮机组布置图如图 1 所示.高压调门至抽汽调门为高压缸,抽汽调门至凝汽器为低压缸.主蒸汽经过主汽阀门和高压调节阀门,进入汽轮机高压缸,膨胀做工进入抽汽室,一部分

蒸汽经抽汽调门进入汽轮机低压缸,继续进行膨胀做工直至凝汽器,另一部分由抽汽口引出送至供热管<sup>[5]</sup>.当需求电负荷增加时,通过调节主汽阀门和高压调节的开度加快进汽量,使电负荷增加.进汽量增大会引起压力的升高,热负荷也随之升高.当需要的热负荷增大时,则需要减少抽汽调门开度,使低压缸进汽减少,而抽气压力则会增大.低压缸进汽量减少,会引起电负荷的降低.一般在于单抽汽汽轮机当中,抽气工况未投入时,抽汽调节阀门不参与调节为全开状态,主要由高压调节阀门阀位来实现对负荷的控制,在投入抽汽工况时,参与调节,由抽汽调节阀门的开关来调节抽汽压力和流量.

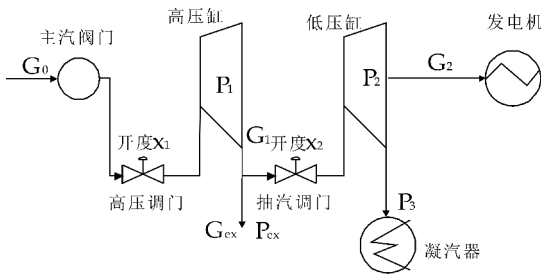


图 1 单抽汽轮机组布置图

### 1.2 系统数学模型

为了后续控制器设计,建立较精确的数学模型,经查阅相关文献<sup>[6,7]</sup>,推导描述系统运动特性的数学模型为:

①转子方程:

$$T_a \frac{dh}{dt} = CH \cdot d_1 + CL \cdot d_2 + L_1 \quad (1)$$

②高压容积:

$$T_{d_1} \frac{dd_1}{dt} = -d_1 + \_1 \quad (2)$$

③低压容积:

$$T_{d_2} \frac{dd_2}{dt} = -d_2 + d_e + \_2 \quad (3)$$

④抽汽容积:

$$T_{d_2} \frac{dd_e}{dt} = -d_e + d_1 - QL \cdot \_2 + QE \cdot L_2 \quad (4)$$

⑤高压油动机:

$$T_{s_1} \frac{d_1}{dt} = e_1 \quad (5)$$

⑥低压油动机:

$$T_{s_2} \frac{d_2}{dt} = e_1 \quad (6)$$

式(6)中:  $h$ 、 $d_e$ —转速、抽汽压力相对变化量;  $L_1$ —电负荷扰动;  $L_2$ —热负荷扰动;  $T$ —各环节时间常数(s);  $d$ —压力变化相对值;  $_{-}$ —油动机活塞相对行程;  $e$ —滑阀位移相对值;  $CH$ —高压缸功率比;  $CL$ —低压缸功率比;  $QE$ —抽汽流量比(相对高压缸);  $QL$ —低压缸流量比(相对高压缸)。

### 1.3 汽轮机热、电负荷耦合关系的判定

汽轮机热、电负荷之间是否存在耦合性,可以将二者之间的关系用图 2 表示。用汽轮机转子转速以及热网压力来表示电负荷和热负荷。分别用  $r_1$ 、 $r_2$  表示汽轮机工作时输入的转速和热网压力设定值;用  $y_1$ 、 $y_2$  分别表示汽轮机工作输出时的转速和热网压力。

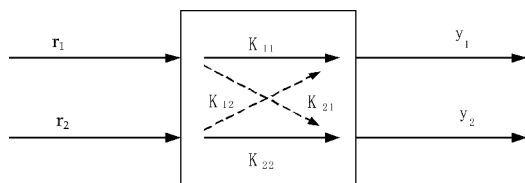


图 2 热、电耦合关系示意图

可知输入输出两者之间存在以下关系

$$\begin{aligned} y_1 &= K_{11}r_1 + K_{12}r_2, \text{ 其中第一放大系数} \\ y_2 &= K_{21}r_1 + K_{22}r_2 \\ p_{11} &= \left. \frac{\partial y_1}{\partial r_1} \right|_{r_2} = K_{11}, \text{ 进一步可得} \\ y_1 &= K_{11}r_1 + K_{12} \frac{y_2 - K_{21}r_1}{K_{22}}; \text{ 第二放大系数} \\ q_{11} &= \left. \frac{\partial y_1}{\partial r_1} \right|_{y_2} = K_{11} - \frac{K_{12}K_{21}}{K_{22}}, \text{ 相对增益计算为} \\ \lambda_{11} &= \frac{1}{1 - \frac{K_{12}K_{21}}{K_{11}K_{22}}} \text{ 则相对增益 } \lambda_{ij} \text{ 计算结果:} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda_{11} &= \frac{p_{11}}{q_{11}} = \frac{K_{11}K_{22}}{K_{11}K_{22} - K_{12}K_{21}} \\ \lambda_{12} &= \frac{p_{12}}{q_{12}} = \frac{K_{12}K_{21}}{K_{12}K_{21} - K_{11}K_{22}} \\ \lambda_{21} &= \frac{p_{21}}{q_{21}} = \frac{K_{12}K_{21}}{K_{12}K_{21} - K_{11}K_{22}} \\ \lambda_{22} &= \frac{p_{22}}{q_{22}} = \frac{K_{11}K_{22}}{K_{11}K_{22} - K_{12}K_{21}} \end{aligned} \quad (7)$$

由参考文献[5]可知其中某 200 MW 单抽汽轮机 DEH 系统参数经过自整定后系数为:

$$\begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{3}{7} & 1 \end{bmatrix} \text{ 则相对增益计算可得}$$

$$\begin{bmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.7 & 0.3 \\ 0.3 & 0.7 \end{bmatrix}, \text{ 可知热电负荷存在强烈的}$$

的耦合性。在实际控制当中需要进行解耦。

### 1.4 热、电负荷解耦协调控制策略

针对单抽汽轮机组工作过程中存在热、电负荷问题提出如图 3 所示的解耦协调控制策略。采用简单的前馈补偿方式实现解耦,然后与 PID 神经网络相结合作为补偿控制器来弥补模型精度的问题。进一步实现完全解耦,其中  $G_{C1}(s)$ 、 $G_{C2}(s)$  表示 PID 神经网络控制器。

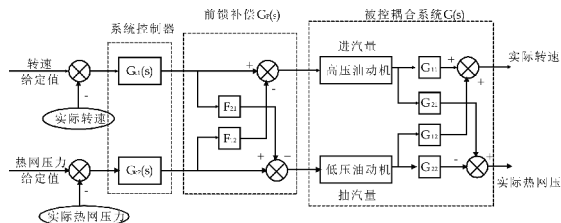


图 3 单抽汽轮机热、电负荷解耦协调控制策略框图

## 2 PID 神经网络控制器设计

### 2.1 串级前馈补偿解耦补偿设计

前馈补偿如图 3 的中间虚线框所示,思路为将热网压力对转速的影响当作扰动值,并按前馈补偿的办法消除扰动影响[8],针对 CC140 单抽汽式汽轮机根据不变性原理(即前馈控制扰动原理)得到解耦环节的模型为:

$$g_h G_{21} + F_{21} g_l G_{22} \quad (8)$$

假设高低压油动机相同则  $F_{21} = -\frac{G_{21}}{G_{22}}$ ;同理

可得  $F_{12} = -\frac{G_{12}}{G_{11}}$ ,由前面理论以及相关文献可知  $F_{21} = -\frac{G_{21}}{G_{22}}, F_{12} = -\frac{G_{12}}{G_{11}}$ 。

### 2.2 PID 神经网络控制器设计

对 PID 神经网络进行解耦补偿环节设计时,采用的是含有一个隐含层的神经网络,其中各子网络的输出层至隐含层相互独立,输入层的神经元分别受需要控制变量的给定值与现场所测的实际值,而隐含层的三个神经元分别为比例、积分以及微分元控制结构形式如图 4 所示。

#### 2.2.1 输入层的计算

输入层有两个神经元,其输入输出函数为:

$$x_i(k) = \text{net}_i(k) \quad (9)$$

输入层神经元输入值为  $\text{net}_i$ ,  $x_i$  为输入层神经元的输出值,  $k$  为采样时刻,  $i$  为输入层神经元序号  $i = 1, 2$ 。

#### 2.2.2 隐含层的计算

隐含层有 3 个神经元,分别为比例、积分、微分

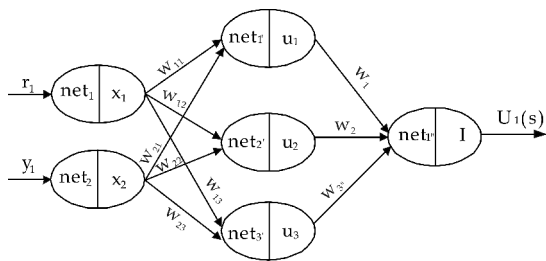


图 4 PIDNN 控制结构形式

神经元。

$$net'_j(k) = \sum_{i=1}^2 w_{ij} x_i(k) \quad (10)$$

三种神经元输出各不相同,比例神经元输出数学表达式为  $u_1(k) = net'_1(k)$ ;积分神经元输出数学表达式  $u_2(k) = net'_2(k) + u_2(k-1)$ ,微分神经元的输出数学表达式  $u_3(k) = net'_3(k) - net'_3(k-1)$ ,式中  $j$  为子网络中隐含层的神经元序号,  $j = 1, 2, 3$ ;  $w_{ij}$  为各个子网络输入层与输出层之间的连接权值。其中活化函数  $f(z) = \frac{1}{1 + \exp(-z)}$ 。

### 2.2.3 输出层的计算

输出层有一个神经元,输出神经元的输入为隐含层所有神经元输出值的加权和,计算公式为:

$$I(k) = \sum_{j=1}^3 w_j u_j(k) \quad (11)$$

输出层的输出为  $U(k) = I(k)$ ,式中  $u_j$  为隐含层各神经元的输出值; $w_j$  为隐含层与输出层之间的连接权值。

### 2.2.4 权值修正

对于图 2 假定上述对象是可解耦的,利用 BP 神经网络学习算法训练时间短、结构简单、能以任意精度逼近任意有理函数的特点,可将解耦控制系统所设训练目标数学表达式定义为:

$$E = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m [r_p(k) - y_p(k)]^2 = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m e_p^2(k) \quad (12)$$

并使该式最小,其中  $m$  为每批采样点数,  $p$  为控制变量的个数,  $r_p$  为系统给定值,  $y_p$  为系统输出值。PID 神经网络根据控制量的误差,对解耦补偿环节采用一种较为可靠的梯度下降法来实现权值的调整,即:权值迭代函数表达式为:

$$w(n_0 + 1) = w(n_0) - \eta \frac{\partial J}{\partial w} \quad (13)$$

可得由隐含层至输出层的权值迭代公式为:

$$w_j(n_0 + 1) = w_j(n_0) - \eta_j \frac{\partial J_j}{\partial w_j} \quad (14)$$

式(14)中:  $\frac{\partial J_j}{\partial w_j} = -\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \delta(k) u_j(k)$ 。  $\eta$  表示学

习速率(通常也称之为步长)。从输入层到是隐含层权值迭代函数表达式为:

$$w_{ij}(n_0 + 1) = w_{ij}(n_0) - \eta_{ij} \frac{\partial J}{\partial w_{ij}} \quad (15)$$

式(15)中:

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ij}} = -\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \delta(k) w_j * \operatorname{sgn} \frac{u_j(k) - u_j(k-1)}{net'_j(k) - net'_j(k-1)} x_i(k)$$

### 3 单抽汽轮机前馈补偿 PID 神经网络解耦仿真结果

为了验证所设计的 PID 神经网络(PIDNN)控制器的实际控制效果,采取 MATLAB R2014a 的 Simulink 工具箱,对单抽汽轮机热电机负荷控制系统进行仿真研究。控制器模型如图 5 所示。

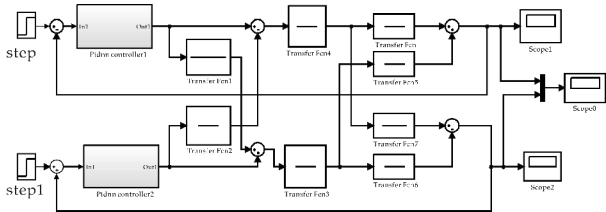


图 5 双变量 PID 神经网络控制器仿真模型

在图 5 所示参数中,油动机常数为  $T_s = 0.2 \text{ s}$ ,蒸汽容积和各个变量之间具有耦合关系的系数范围为:  $0.1 \sim 0.3 \text{ s}^{[9]}$ ,其中 PID 神经网络模块是由 gensim 函数生成的已经训练好的网络。在此过程中需要用 MATLAB 语言将编写好的 S 函数模块嵌入到仿真系统中,就可以进行仿真。仿真时首先对网络进行训练,训练到第 325 步时精度达到设定值,如图 6 所示。为了模拟现场的扰动,在仿真时分别为设定:电负荷信号为 0 时刻、幅值为 1 的阶跃信号,热负荷为 30 s 时刻、幅值为 1.5 的阶跃信号,仿真时间设定为 60 s,PID 的比例、积分、微分参数初始设为 2、12、0.5。运行仿真结果如图 7~9 所示。

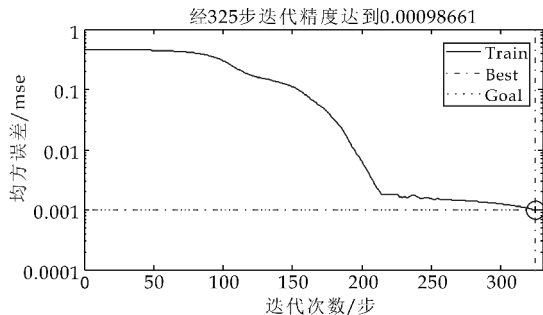


图 6 网络训练误差曲线图

由仿真图 7 结果分析可得,系统未解耦状态下,稳态值偏差极大,参考图 8 采用 PID 控制解

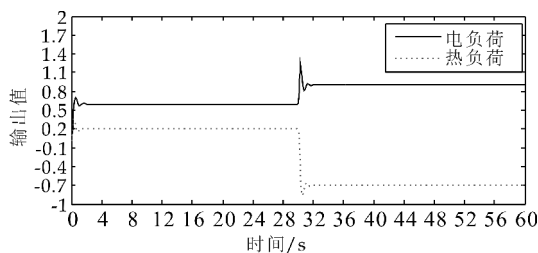


图 7 未解耦仿真结果曲线

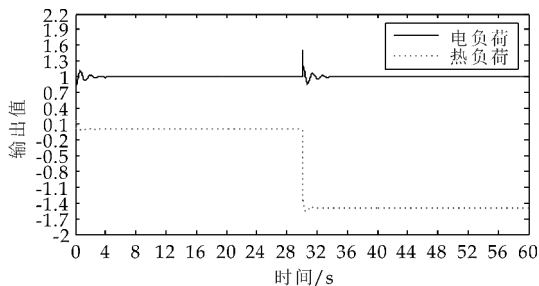


图 8 PID 解耦仿真结果曲线

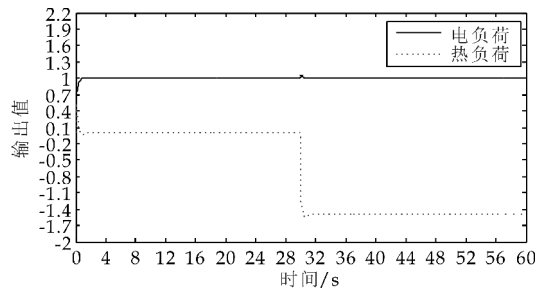


图 9 PID 神经网络解耦仿真结果曲线

耦,当热网压力在 30 s 处出现幅值为 1.5 的阶跃扰动时,电负荷干扰急剧上升超调约 55%,曲线震荡约 5 s 趋于稳定,耦合影响严重.由图 9 可知,热网压力在 30 s 处发生幅值为 1.5 的阶跃扰动时,采用串联前馈补偿的 PID 神经网络控制器,电负荷超调约为 5%左右,且在 1 s 内趋于稳定,表明汽轮机 PID 神经网络解耦控制消除了汽轮机热负荷控制回路与电负荷控制回路之间的耦合.对比图 8 和图 9,PID 神经网络与传统 PID 相比较,超调量明显减少,响应速度变快,控制效果更佳.

#### 4 结论

PID 神经网络参照 PID 的控制规律要求构成,结构简单、规范<sup>[10-13]</sup>.加快了收敛速度,具有不易陷入极小值;与 BP 神经网络学习算法结合使控制系统保持初始稳定,使系统的全局稳定得到可能.避免对系统参数盲目的调节,对系统优化运行

中参数的整定、修改,起到预测和指导作用<sup>[14-16]</sup>.串联前馈从根本上实现了动静态解耦,使得在不同工况下对系统进行动态调整,以提高系统的控制品质. MATLAB 仿真结果表明,本文针对汽轮机提出的热、电协调控制解耦得到了很好地实现,系统自适应能力大大提高.为单抽汽轮机组的热电协调控制提供了一种很好地控制策略.

#### 参考文献

- [1] 李 艳,张晓婕,李可可.双抽汽轮机热负荷解耦协调控制研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2017,35(1):158-165.
- [2] 舒怀林.PID 神经网络及其控制系统[M].北京:国防工业出版社,2006.
- [3] 王 迅.50MW 双抽机组解耦策略及调试方案[J].中国高新技术企业,2010(22):39-41.
- [4] 唐 丽.抽汽式汽轮机热电牵连解耦控制的研究与应用[J].电站系统工程,2009,25(1):61-63.
- [5] 刘 欣,于 彤,袁景洪,等.300MW 汽轮机主汽调门组模型的建立与应用[J].控制工程,2012,19(6):1 183-1 186.
- [6] 戴义平,俞茂铮,韩增才.一次调节抽汽式汽轮机调节系统的稳定性分析[J].汽轮机技术,1996,38(1):5-10.
- [7] 李 宁,李崇祥,戴义平,等.一次调节抽汽透平数字电液控制系统的设计及特性研究[J].汽轮机技术,1997,39(4):23-28.
- [8] 杨林璐,蒋小平,彭朝阳.基于双变量系统的解耦方法的研究[J].科技视界,2015(36):13-16.
- [9] 钟艳春.3 000 KW 工业汽轮机数字式电液控制系统研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2007.
- [10] 程启明,郑 勇.球磨机多模型 PID 型神经网络控制系统[J].中国电机工程学报,2008,28(2):103-109.
- [11] 王 鹏,张 伟,戴日辉,等.基于 PID 型神经网络的除氧器压力和水位解耦控制研究[J].热能动力工程,2015,30(6):926-931,976.
- [12] 邓 肖,胡慕伊.PID 神经网络在卷纸辊张力控制中的应用[J].中国造纸学报,2014,29(1):44-48.
- [13] 朱 林,吴冬雪,柴 玲,等.神经网络控制器在热网中的应用研究[J].自动化仪表,2014,35(12):71-74.
- [14] 欧艳华.基于神经网络的自适应 PID 控制器设计[J].机械设计与制造,2014(6):263-265.
- [15] 朱 林,吴冬雪,柴 玲.神经网络控制器在热网中的应用研究[J].自动化仪表,2014,35(12):71-74.
- [16] 郭德彪,陈卫兵,王金燕,等.基于非线性类 PID 算法的控制器优化过程仿真[J].计算机仿真,2013,30(5):341-344,365.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0173-05

# 储能型光伏发电系统中蓄电池 充电控制策略研究

孟彦京, 贾娟娟, 吴 辉

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**蓄电池达不到理想的使用寿命是制约储能型光伏发电技术广泛应用的主要因素. 基于 MPPT 理论研究和蓄电池充电特性, 设计了双级 DC/DC 变换器用于控制光伏充电系统, 采用一种更为合理的充电控制策略, 其依据在充电过程中检测到的相关参数, 使 MPPT 与阶段式恒流充电相互转换. 对系统进行了仿真与实验验证, 结果均表明该控制策略可在充电后期根据电池端电压大小自动地切换充电方式, 使蓄电池充电过程有了更高效的管理, 延长了蓄电池的使用寿命.

**关键词:**光伏充电系统; 蓄电池; MPPT; 阶段式恒流充电; 使用寿命

**中图分类号:**TM912      **文献标志码:**A

## Research on charging control strategy for batteries of photovoltaic power generation system with storage

MENG Yan-jing, JIA Juan-juan, WU Hui

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

**Abstract:** Limited life of batteries is the main factor that restricts the photovoltaic power generation technology to be widely used. Based on the theory research of MPPT and the characteristics of battery charging, the system structure of the dual stage DC/DC converter to control the photovoltaic charging is designed. A more reasonable charging control strategy is adopted, which can convert the MPPT and the stage constant current charge according to the relevant parameters detected during the charging process. Simulation example and experimental verification results are given to demonstrate the control strategy can automatically switch the charging mode according to the terminal voltage of batteries in the later charging period, provided a more efficient management for the battery charging process, prolonged the service life of the battery.

**Key words:** photovoltaic charging system; battery; MPPT; stage constant current charging; service life

0 引言

光伏发电因无污染、无噪音、随处可用等优点,

被广泛关注和应用, 储能电池具有平滑功率、提供不间断电源的作用, 成为了光伏发电系统不可或缺的组成部分<sup>[1]</sup>. 但蓄电池的使用寿命远远达不到标

\* 收稿日期:2017-06-06

基金项目:国家自然科学基金项目(51577110); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-30)

作者简介:孟彦京(1956—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:电力电子与电力传动、电机软启动与新能源技术

定年限,增加了光伏系统的整体成本.

据相关资料表明,影响蓄电池(主要指免维护的铅酸蓄电池)使用寿命的主要因素有:①环境温度;②过度充放电;③板栅的腐蚀与增长;④浮充时间过长;⑤失水等<sup>[2-4]</sup>,其中③④⑤项的根本原因也是由过充电引起的,可见过充电是影响蓄电池使用寿命的一个主要因素.

本文在 MPPT 原理研究基础上,通过控制使 MPPT 与阶段式恒流充电跟据电池充电情况相互转换,尽可能多的从光伏组件抽取能量给蓄电池且遵循蓄电池本身的充电规律,在充分利用光伏组件输出能量的同时对蓄电池进行了高效管理,防止过充,可在一定程度上延长蓄电池的使用寿命.

1 MPPT 原理与电池板选型

1.1 MPPT 原理

太阳能电池和变换电路都是非线性的,在极短时间内按线性处理<sup>[5,6]</sup>,其等效转换图如图 1 所示.

将太阳能电池板输出等效为电压源  $V_{in}$ ,从太阳能端口看进去,虚线后 Boost 电路和负载可视为一个等效输入电阻  $R_{eq}$ .

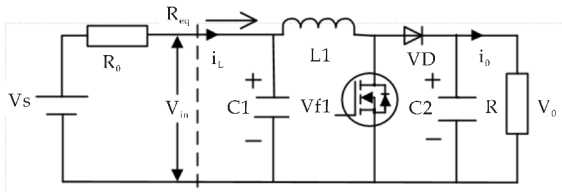


图 1 太阳能电池板和变换电路等效图

$$R_{eq} = V_{in} / I_L \tag{1}$$

假设图 1 中 Boost 电路为理想电路. 根据功率守恒可得:

$$I_L V_{in} = V_o^2 / R \tag{2}$$

Boost 电路电压传递关系:

$$V_o = V_{in} / (1 - D) \tag{3}$$

(3)式中  $D$  为开关管 VF1 的导通占空比; 将式(3)代入式(2)得:

$$I_L V_{in} = V_{in}^2 / (1 - D)^2 R$$

即  $V_{in} / I_L = (1 - D)^2 R$  结合式(1)可得:

$$R_{eq} = (1 - D)^2 R \tag{4}$$

将此系统中直流电压源和串联电阻在短时间内视为定值. 则某一时刻负载  $R$  上的功率为:  $P = (V_s / R_0 + R_{eq})^2 R_{eq} = V_s^2 / (R_0^2 / R_{eq} + R_{eq} + 2R_0) \leq \frac{V_s^2}{2\sqrt{\frac{R_0^2}{R_{eq}} \cdot R_{eq}} + 2R_0} = \frac{V_s^2}{4R_0}$  (5)

即当且仅当  $R_{eq} = R_0 = (1 - D)^2 R$  时,输出功率最

大.

由以上推导可知,通过调节开关脉冲的占空比  $D$ ,可使从太阳能端口看进去的等效电阻  $R_{eq}$  值发生改变,当  $R_{eq}$  值等于太阳能电池内阻  $R_0$  时,光伏电池输出最大功率. 图 2 为负载一定时输入占空比与等效阻抗关系曲线图.

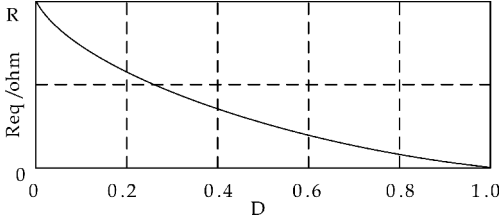


图 2 输入占空比与等效阻抗关系曲线图

根据图 1,可将系统中各项输出参数都表示成以占空比  $D$  为自变量的函数:

$$V_{in}(D) = \frac{V_s}{R_0 + R_{eq}} \times R_{eq} = \frac{V_s \cdot (1 - D)^2 \cdot R}{R_0 + (1 - D)^2 \cdot R} \tag{6}$$

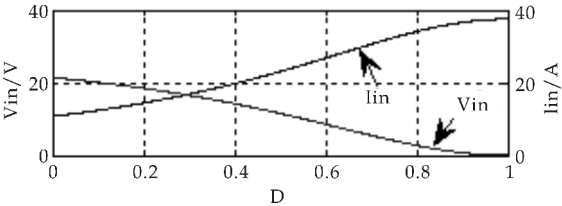
$$I_{in}(D) = \frac{V_s}{R_0 + (1 - D)^2 \cdot R} \tag{7}$$

根据公式(3)可得:

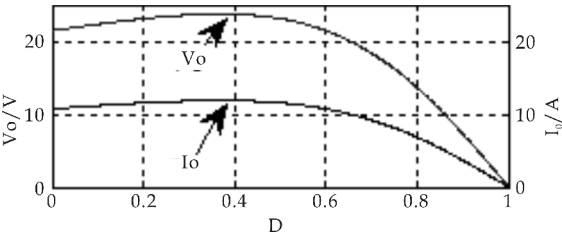
$$V_o(D) = \frac{V_s \cdot (1 - D) \cdot R}{R_0 + (1 - D)^2 \cdot R} \tag{8}$$

$$I_o(D) = \frac{V_s \cdot (1 - D)}{R_0 + (1 - D)^2 \cdot R} \tag{9}$$

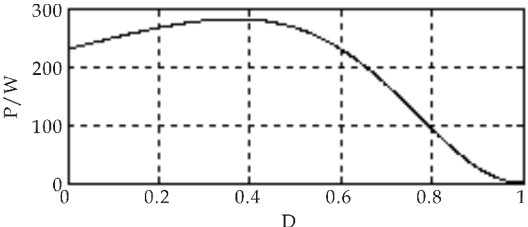
设  $V_s = 18 \text{ V}$ ,  $R = 2 \text{ } \Omega$ ,  $R_0 = 0.4 \text{ } \Omega$ ,可得关系曲线如图 3 所示.



(a) 太阳能电池板输出电压、电流与占空比关系图



(b) 负载的电压、电流随占空比变化关系图



(c) 占空比与输出功率关系图

图 3 占空比与各项输出参数关系曲线图

由图 3(a)可以看出,当负载一定时,太阳能输出电压随占空比增大而减小,电流随占空比增大而增大;图 3(b)为负载的电压、电流随占空比变化关系曲线;图 3(c)为占空比与输出功率关系曲线,可以看出,光伏电池输出功率随占空比的变化呈单峰特性,峰值即为最大功率点<sup>[7-9]</sup>,当占空比在区间(0.35~0.45)内时输出电压基本稳定,负载电流也较大,此时太阳能电池板处于最大功率输出状态,MPPT 控制方式如参考文献[7]所示。

### 1.2 太阳能电池板选型

1.1 节中所提稳压是基于负载不变的情况而言的,不适用于负载不断变化的系统,很多系统在实际应用中都接入了蓄电池,既能在负载变化时稳定电压又能存储能量,光伏系统给蓄电池合理充电是本文研究的关键问题。

本系统采用两块型号为 6-QW-90 的铅酸蓄电池串联,其额定电压为 12 V,额定容量为 90 Ah,铅酸电池相关参数标准规定最佳充电电流为 0.12 C,则该电池最佳充电电流为 10.8 A,选用额定电压为 18 V,额定功率为 250 W 的太阳能电池板,可提供的最大充电电流为:

$$I = 250 \text{ W} / 24 \text{ V} = 10.4 \text{ A}$$

不存在大电流充电,一定程度上保护了蓄电池。

## 2 充电系统结构与与设计

工作在 MPPT 状态下的单级 DC/DC 变换器只能使光伏发电系统产生最大功率,无法根据不同的充电阶段对蓄电池采取不同的充电方式<sup>[10-12]</sup>。本设计采用两级 DC/DC 变换器,通过对前后级变换器使用不同的控制策略,控制光伏给蓄电池充电的过程,充电控制系统电路如图 4 所示。

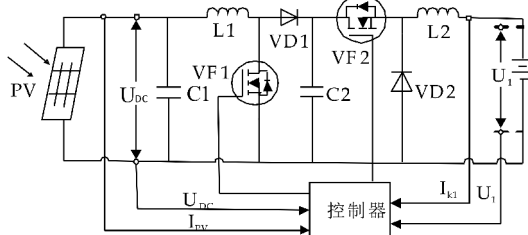


图 4 光伏给蓄电池充电控制系统电路图

在图 4 中,  $L_1$ 、 $VF_1$ 、 $VD_1$ 、 $C_2$  构成前级 Boost 变换器,用于 MPPT 控制,  $C_2$ 、 $VF_2$ 、 $VD_2$ 、 $L_2$  构成后级 Buck 变换器,对蓄电池的充电方式进行控制。

## 3 蓄电池充电控制策略

MPPT 充电对充电电流缺乏控制,易造成蓄电池过充<sup>[13]</sup>,分段式恒流充电电池温升高、失水少,可延长蓄电池使用寿命<sup>[14,15]</sup>。为改善蓄电池充

电特性,本文采用的充电控制策略具体实现方式如图 5 所示。其中,  $U_1$  为蓄电池端电压,  $I_{ref}$  为系统给定充电恒流值,初始  $I_{ref} = 10.3 \text{ A}$ ,  $U_{max}$  为恒流值递减阈值电压,  $U_{OCT}$  为满充电压,  $I_{OCT}$  为预设浮充临界电流值。

### (1) 阶段 1 (MPPT 充电)

充电初期,系统待充电蓄电池端电压较小,采用 MPPT 充电,可一直跟踪太阳能电池板的最大功率点,以该条件下此电池板所能提供的最大电流对蓄电池进行充电。即在蓄电池端电压没有达到设定值  $U_{max}$  时, Buck 变换器管子全通,蓄电池处于 MPPT 充电模式。

### (2) 阶段 2 (阶段式恒流充电)

当蓄电池端电压达到预设值  $U_{max}$ ,检测此时光伏输出功率  $P$ ,若  $P < U_1 I_{ref}$ ,减小充电恒流设定值  $I_{ref}$  (减小值设置为 1 A),直至满足  $P \geq U_1 I_{ref}$ ,在满足  $P \geq U_1 I_{ref}$  的前提下,以恒流  $I_{ref}$  给蓄电池充电,直到电池组电压上升到  $U_{OCT}$  时,再次减小  $I_{ref}$ ,以新的恒流值继续充电,直至电压再次达到  $U_{OCT}$ ,反复以上充电过程直到充电电流减小到  $I_{OCT}$ ,再以  $I_{OCT}$  小电流浮充 2 小时,认为蓄电池充电结束,此阶段 Buck 变换器实现恒流控制。

通过 MPPT 充电和阶段式恒流充电的配合和切换,既可以充分利用太阳能,又可避免蓄电池过充电,且此系统中电流减小设定值可根据需要改变。

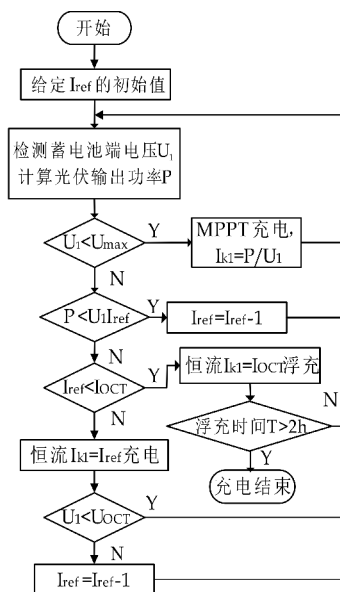


图 5 光伏发电系统充电策略流程图

## 4 仿真实验与结果分析

### 4.1 系统仿真

为验证此充电策略的可行性和有效性,利用 MATLAB 对系统进行了仿真,仿真模型如图 6 所

示。  
仿真中设置蓄电池额定电压为 24 V,额定容量为 90 Ah,初始 SOC 为 70%,恒流值递减阈值电压为 28.4 V,满充电压为 31 V,初始给定充电恒流

值为 10.3 A,浮充临界电流值为 4 A.光照强度初始值为  $600\text{ W/m}^2$ ,0.2 s 时升到  $800\text{ W/m}^2$ ,0.3 s 时又升到  $1\,000\text{ W/m}^2$ ,仿真结果如图 7 所示。

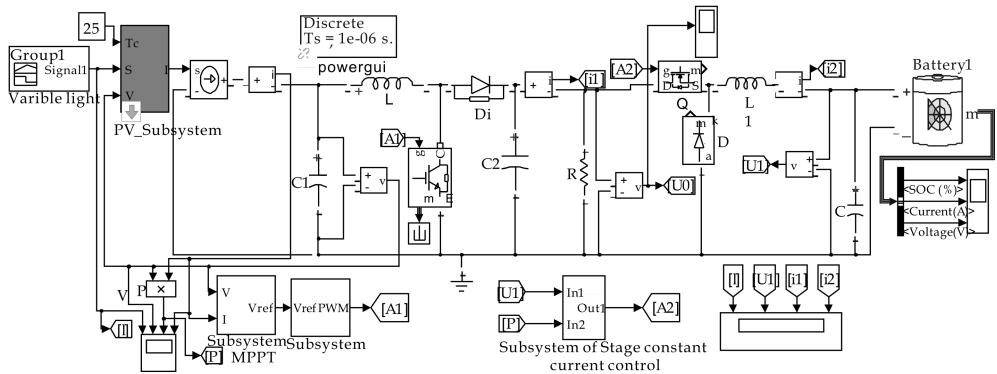


图 6 光伏充电系统仿真模型

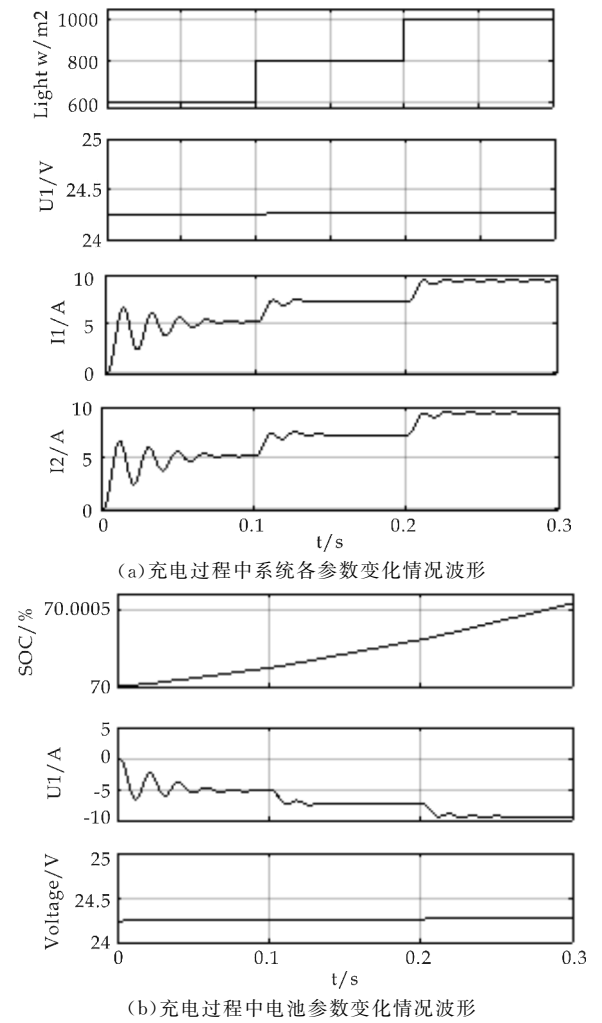


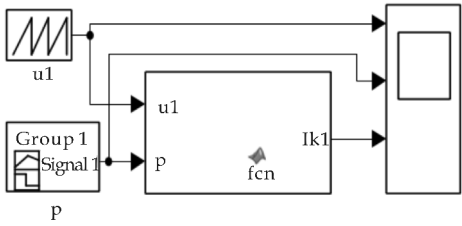
图 7 光伏充电过程仿真结果

图 7(a)中 Light 为光照强度,  $U_1$  为蓄电池电压,  $I_1$  为 Boost 变换器输出电流,  $I_2$  为充电电流,由图 7(a)可知,随光照强度上升,光伏输出电流不断增大,即此系统可较好地跟踪最大功率点,因仿真时间短,电池端电压在 24.3 V 左右基本不

变,系统始终处于 MPPT 充电阶段,以最大功率下的电流充电。

图 7(b)为电池参数变化情况波形.可以看出,充电过程中电池电荷百分比、电压不断上升,电池内部电流与充电电流一致,方向相反.整个仿真期间各参数的变化情况与理论值基本保持一致。

因仿真中电池端电压变化缓慢,图 8(a)中给定  $U_1$ 、 $P$  信号,对恒流值递减充电进行模拟;从图 8(b)可以看出,在 0.005 s 之前  $P < U_1 I_{ref}$ ,  $I_{ref}$  一直减小,在 0.005 s 时,满足  $P \geq U_1 I_{ref}$ ,  $U_1 < 31\text{ V}$ ,此时  $I_{ref} = 5\text{ A}$ ,系统以恒流 5 A 充电,在 0.096 s 时,  $U_1 = 31\text{ V}$ ,恒流值减小 1 A,继续充电,仿真结果与控制策略吻合。



(a) 恒流值递减充电模拟仿真模型

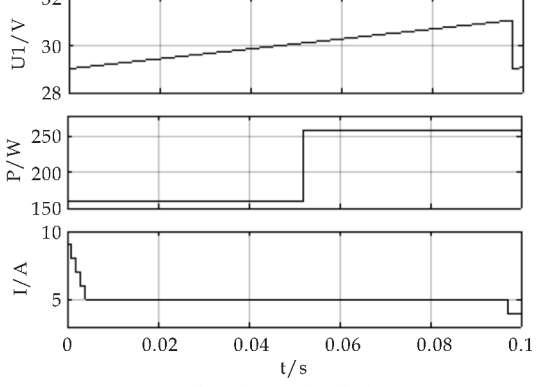


图 8 充电阶段 2 模拟仿真模型及结果



## 4.2 实验验证

实验中采用 1.2 节所选型号太阳能电池板和电池,其他设定值与仿真一致。

测试中最高温度 26℃,从上午 8 点开始测,到下午 18:20 结束,测试中每 10 分钟记录一组数据。测量结果如图 9 所示。

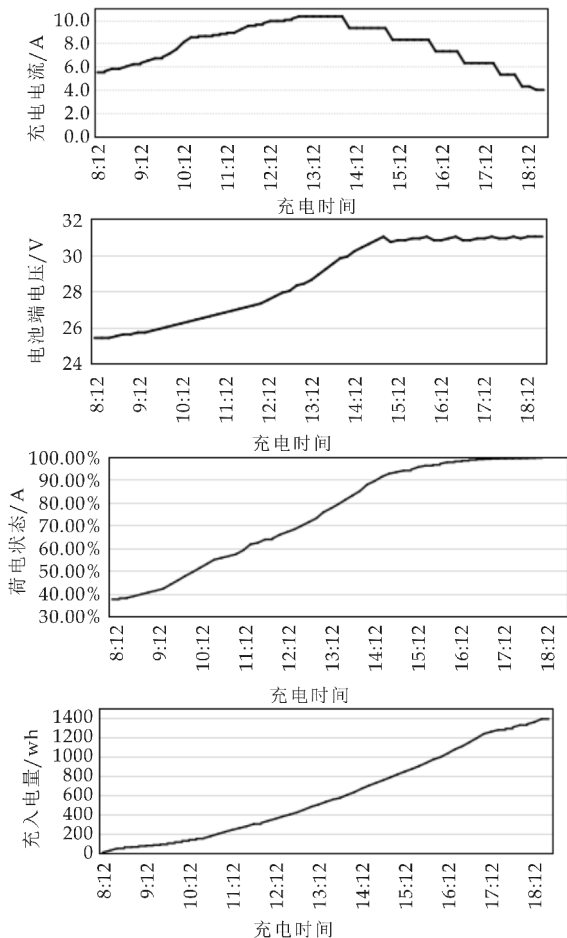


图 9 充电实验中各参数随时间变化波形

由图 9 可以看出,13:12 之前系统一直处于 MPPT 充电模式,充电电流随光照强度变大逐渐增大。13:12 时电池端电压上升到 28.4 V,且满足  $P \geq U_1 I_{\text{ref}}$ ,恒流值递减的恒流充电阶段开始了,电流稳定在 10.3 V,14:02 时  $P < U_1 I_{\text{ref}}$ , $I_{\text{ref}}$  的设定值减小了 1 A,恒流值稳定在 9.3 A,14:52 电池端电压上升到设定值 31 V,恒流值第一次递减,然后循环恒流值递减模式,到 18:20 后充电电流稳定在系统给定阈值  $I_{\text{OCT}}$ 。

因实验采用的旧电池放电不完全,电池初始荷电状态为 37.5%,充满后达到 99.93%,最终充入电量为 1 390.25 wh。从实验采集的数据可以看

出,此充电策略实现了两阶段充电过程的转换,方便节能,防止了蓄电池过充,可延长电池使用寿命。

## 5 结论

本文对 MPPT 工作原理进行了分析,根据蓄电池充电特性,设计了充电系统,采用了 MPPT 与阶段式恒流充电相转换的充电控制策略,该策略可根据光照和蓄电池端电压的变化情况,快速地调整充电电流,防止过充。仿真和实验结果均表明,此充电控制策略合理可行,既可充分利用能源,又能保护蓄电池,具有一定的实用价值。

## 参考文献

- [1] 任柱,陈渊睿,张森.独立光伏系统中蓄电池充电控制策略[J].控制理论与应用,2008,25(2):361-363.
- [2] 路子彦.影响蓄电池寿命的因素分析[J].通讯世界,2016,13(1):112-113.
- [3] 王菊芬,李富宣,杨海平,等.光伏发电系统中影响蓄电池寿命因素分析[J].蓄电池,2002,39(2):51-54.
- [4] 包有富,闫智刚,朱瑶琳.影响阀控铅酸蓄电池深循环寿命的因素[J].电源技术,2001,25(4):268-270.
- [5] 严卫洲,潘俊民.基于 MPPT 的太阳能光伏充电控制器研究[J].电工技术,2009,85(3):85-86.
- [6] 韦力,张孟湜,高芳.基于 Boost 变换器光伏发电 MPPT 控制方法[J].自动化应用,2012,24(3):84-86.
- [7] Ni Hongjun. On maximum power point tracking control strategy for variable speed constant frequency wind power generation[J]. Journal of Chongqing University (English Edition), 2010,9(1):21-28.
- [8] 胡长武,李宝国,王兰梦,等.基于 Boost 电路的光伏发电 MPPT 控制系统仿真研究[J].光电技术应用,2014,29(1):84-88.
- [9] 刘杰.光伏 MPPT 控制系统研究[D].杭州:浙江工业大学,2012.
- [10] 栗梅,李黎明,孙尧,等.独立光伏系统用蓄电池充放电策略的设计[J].蓄电池,2011,48(3):127-130.
- [11] 黄英华,王良玉,韩菲.光伏发电系统中蓄电池充电控制研究[J].华北科技学院学报,2013,10(1):67-71.
- [12] 赖小龙.铅酸蓄电池光伏充电控制器的研究[D].杭州:中国计量学院,2015.
- [13] 王瑜,王金玉.分阶段恒流充电对 VRLA 电池寿命的影响[J].蓄电池,2013,50(1):12-14,22.
- [14] 李春华,朱新坚,吉小鹏,等.光伏系统中蓄电池管理策略研究[J].系统仿真学报,2012,24(11):2 378-2 382.
- [15] Chenc, Jin J, He Ln. New battery management system for multicell Li-ion battery packs[J]. J. Southeast University, 2009,25(2):185-188.

【责任编辑:陈佳】

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0178-06

# 面向物联网系统历史数据服务的设计与实现

张玉杰, 张婷婷

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**物联网系统中大量的用户终端及设备终端之间的信息交互会产生海量的异构数据流, 数据中心需要及时分析和处理这些数据, 选择对用户有用的数据进行存储, 可以便于对设备的当前与历史状态进行查询, 同时为设备的大数据服务提供数据基础. 针对此问题, 同时结合物联网系统异构型数据存储的特点和通信实时性、可靠性需求以及对不同终端的通用性, 提出一种结合 MongoDB 数据库、RESTful Web Service、MQTT 通信、JMS 消息服务等技术的物联网系统历史数据的管理及存储系统架构, 实现各设备节点历史数据的获取、选择性存储、删除及查询等功能, 并可适用于不同设备终端. 该系统架构经过长期测试, 可实现物联网系统中各设备节点数据的获取和集中管理, 并可有效提高数据库的存储效率及存储利用率.

**关键词:**物联网系统; 历史数据; 选择性存储; 集中管理

**中图分类号:**TP311.11      **文献标志码:**A

## Design and implementation of historical data service for internet of things system

ZHANG Yu-jie, ZHANG Ting-ting

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

**Abstract:** The information exchange between a large number of user terminals and equipment terminals in the Internet of Things system will produce massive heterogeneous data streams. The data center needs to analyze and process these data in time and select the useful data for users to store, in order to facilitate the current and historical status of the equipment to query, and provide data base for equipment large data services. In view of this problem, a management and storage system architecture of historical data of Internet of Things System combined of MongoDB database, RESTful Web Service, MQTT communication, JMS message service was put forward to meet the characteristics of heterogeneous data storage system and the real-time communication, reliability requirements and the versatility of different terminals. For the result, the system can achieve the device node historical data acquisition, selective storage, delete and query functions, and can be applied to different equipment terminals. Through long-term testing, the system architecture can be achieved in the Internet of Things in the system node data acquisition and centralized management, and can effectively improve the database storage efficiency and storage utilization.

**Key words:** IOT system; history data; selective storage; centralized management

0 引言

1.1 Restful API

近年来,随着物联网技术的发展,互联设备的增多,对海量设备的历史数据进行集中存储与查询处理尤为重要.通过对海量设备历史数据的集中管理,一方面,用户可以直接获得任一设备的当前与历史状态,通过对群体数据进行分析,可以实现对复杂事件与规律的感知<sup>[1]</sup>.另一方面,还使得物物互联、基于物的搜索引擎、采样数据的统计分析与数据挖掘<sup>[2]</sup>等成为可能.然而物联网系统中大量的用户终端及设备终端之间的信息交互会产生海量的异构数据流,使得数据规模呈爆发式增长态势<sup>[3]</sup>.因此数据中心需要及时地分析和处理这些数据,选择对用户有用的数据进行存储,进而满足用户对海量设备历史数据的集中管理的需求.

同时物联网系统中各终端数据灵活多变,数据结构、数据类型呈多样化,数据的存储处理较为复杂;终端设备多样化,计算能力有限的设备在低带宽、不可靠的网络信道上远程通讯实时性差、可靠性差<sup>[4]</sup>.基于此,提出一种结合 RESTful Web Service、MongoDB 数据库、MQTT 通信、JMS 消息服务等技术的物联网系统历史数据的管理及存储系统架构.该系统支持不同规模数据(实时的、历史性的)的信息处理,并具有通用性,可实现不同终端的接入及管理.

### 1 系统整体架构

系统由云平台、设备端和用户端三部分组成.设备端与云平台建立实时通信连接,将传感数据传输到云平台;云平台采用面向资源架构以统一资源描述的方式,并结合数据库,实现对用户和设备资源的注册、存储和管理.同时,云平台授权用户通过 B/S 或 C/S 架构实现对资源的访问和操作.系统的基本框架图如图 1 所示.

图 1 系统基本框架图

根据功能需求,云平台主要包括 API 接口、数据存储、MQTT 通信服务以及数据运算处理等模块,下面对云平台中各模块做详细介绍.

根据物联网系统的需求,采用 REST 风格的 Web 服务封装用户、设备和数据管理的业务流程接口. REST (Representational State Transfer) 是一种分布式软件架构风格, RESTful Web 服务是使用 HTTP 和 REST 原理实现的 Web 服务. 通常, RESTful Web 服务应该定义以下方面: Web 服务的基/根 URI, 支持 MIME 类型的响应数据(包括 JSON/XML/ATOM 等), 以及服务支持的操作集合<sup>[5]</sup>.

在 RESTful 架构中, 建立一套友好的 API 函数, 通过 URL 描述终端, 以 HTTP 常用操作实现资源的 CURD(增删改查)等功能, 该系列 API 既可适应不同平台, 具有跨平台、跨语言的优势<sup>[6]</sup>. 另外, 本系统选用 JSON 型数据格式<sup>[7]</sup>实现数据的请求与响应, 在不同终端接入云平台时, 均需对数据格式进行解析和处理转化为 JSON 格式, 以实现对不同终端的通用性.

### 1.2 MongoDB 数据库

MongoDB 是一种文档型非关系型数据库, 它不需要预先定义模式和数据库结构, 支持的数据结构较为松散, 适合物联网系统中海量的结构化和半结构化数据的存储<sup>[8]</sup>. 文档(document)是 MongoDB 的核心概念, 由多个键及其相应的值有序地存放在一起组成. 若干个文档便组成集合(collection), 集合类似于关系型数据库中的表, 可包括多个文档. 多个集合可以组成一个数据库, 一个 MongoDB 的实例可以承载多个数据库, 每个数据库之间可以是完全独立的<sup>[9]</sup>.

### 1.3 MQTT 通信

MQTT 是基于 TCP/IP 的即时通讯协议, 采用轻量级基于代理的发布/订阅式消息传输模式. MQTT 协议具有以下特点: 采用发布/订阅消息模式, 提供一对多的消息发布, 有效解除应用程序耦合; MQTT 协议本身的开销很小, 帧格式较为精简; 具有心跳包机制, 可维持与服务器的长连接; 支持 QoS 服务, 提供了三种消息发布服务质量<sup>[10]</sup>.

以上 MQTT 协议的这些特性对计算能力有限, 网络低带宽且不可靠的低端嵌入式硬件设备意义巨大, 解决了物联网系统中传感设备和控制设备的远程通讯实时性差和可靠性差等关键问题.

### 1.4 JMS 消息服务

JMS(Java Message Service, Java 消息服务应用程序接口), 是一个 Java 平台中关于面向消息中

间件的 API,能够通过消息收发服务从一个 JMS 客户机向另一个 JMS 客户机发送消息.用于在两个应用程序之间,或分布式系统中创建、发送、接收和读取消息,进行异步通信<sup>[11]</sup>. JMS 应用由 JMS 提供者、JMS 客户端、消息、受管理对象四部分组成,大部分消息传送产品都支持点对点或发布/订阅消息两种传送模式.

由于云平台需要完成各终端数据的接收、解析、存储、反馈等各种复杂操作,而对于一个云平台整体架构设计来说,每一个模块都有其特定的功能,为了协调各模块的工作,保障各模块间通信正常,需要通过消息队列的方式实现各模块间异步通信,保证云平台工作正常进行,同时提高数据的处理效率.在本系统中选用 JSM 服务器实现云平台各模块间消息传递及异步通信.

2 数据库模型设计

2.1 数据关系分析

为方便物联网系统中对用户和设备的管理,需对数据库中一些概念做明确的解释及规定.将物联网系统中的用户端的信息统称为用户;将设备端信息统称为设备;将某一个硬件系统或某一项目称为产品,产品是同一个硬件系统中所有设备的集合;将传感器采集的温度、湿度、光照、图像等实时数据的抽象描述称为设备的数据点<sup>[12]</sup>,将采集到的数据点的数据称为历史数据.

在 MongoDB 数据库中建立用户(users)、产品(products)、设备(devices)、历史数据(datas)四个集合,四个集合是依次包含的关系,四个集合的关系结构图如图 2 所示.每个集合都有自己的主键,作为该集合的唯一标识,集合之间通过将父集合主键嵌入子集合的形式,来确定集合之间的包含关系.

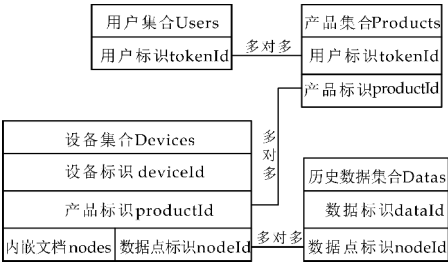


图 2 集合关系图

2.2 数据集合设计

通常情况下, MongoDB 数据库具有以下设计原则: 优先考虑内嵌文档, 将子集合以数组形式嵌入父集合中; 需要单独访问一个对象时, 将父集合

的 objectId 引入到子集合中<sup>[13]</sup>. 根据以上设计原则, 结合各集合中文档的具体内容, 设计各集合如表 1 所示. 根据四个集合的关系, 依次将父集合的标识存储在子集合中, 便于对子集合的数据进行管理.

表 1 数据库集合设计

| 集合名称                     | 文档内容                                                                           |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 用户<br>(users)            | 用户标识 tokenId<br>用户名 userName                                                   |
| 产品<br>(products)         | 产品标识 productId<br>用户标识 tokenId<br>产品密钥 secret<br>产品名称 productName              |
| 设备<br>(devices)          | 设备标识 deviceId<br>产品标识 productId<br>硬件 mac 地址 mac<br>设备名称 deviceName            |
| 内嵌文档<br>数据点<br>nodes     | 数据点标识 nodeId<br>数据点名称 nodeName<br>数据类型 nodeType<br>存储状态 store<br>历史数据标识 dataId |
| 历史数据<br>(data)           | 历史数据标识 dataId<br>数据点标识 nodeId<br>数据个数 count                                    |
| 内嵌文档<br>数据值<br>dataValue | 采集数据值 nodeValue<br>采集时间 time                                                   |

根据以上数据库集合的设计, 结合数据库 CURD(增删改查)的业务逻辑, 设计 API 接口. 一个完整的 RESTful 接口设计主要包括资源定位 (URL)、HTTP 方法 (POST、GET、PUT、DELETE)、数据传输格式、请求内容、响应内容等<sup>[14]</sup>. 结合数据库相关操作, 选择相对应 HTTP 方法, 设计 URL, 最终实现用户、产品、设备、数据点在云平台的创建、获取、修改以及删除等基本操作.

3 历史数据服务的实现

在完成对用户、产品、设备的创建操作以后, 本节就设备数据的采集、对数据点的历史数据进行选择性存储及用户端对历史数据的获取等过程进行方案设计. 此部分工作涉及 RESTful API、MongoDB 数据库、MQTT 服务器、JMS 消息服务器等多项技术, 系统框图如图 3 所示.

用户端通过访问 API 接口控制设备数据的保存、取消保存以及删除等操作, API 接口将接收到的指令信息通过 JMS 消息服务器传递给 JMS 客户端, JMS 客户端通过对消息类型进行解析, 控制 MQTT 客户端对设备数据的订阅或取消订阅, 同时, MQTT 客户端将接收到的设备数据存储在数据库中.



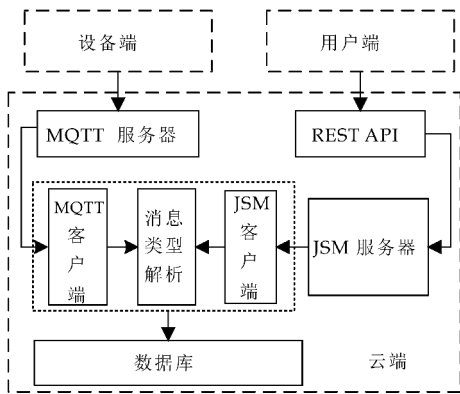


图 3 历史数据服务框图

3.1 创建数据点

在进行数据选择性存储之前,首先需要创建数据点,用于对历史数据的过滤和筛选。用户端访问"创建数据点"的 URL,通过 POST 方法将数据点信息发送给云平台。云平台以产品标识 productId 及设备 mac 地址为条件,在数据库中的设备集合 devices 中查询到相应的设备,并添加该数据点信息,包括数据点名称 nodeName、类型 nodeType,默认数据存储状态为 false。数据点成功创建后,将在数据库中生成的数据点唯一标识 nodeId 返回给用户。

3.2 设置数据点存储状态

用户根据系统需求,设置某个数据点的存储属性,实现对某个数据点历史数据的选择性存储。云平台通过产品标识 productId、设备 mac 地址及数据点标识 nodeId 为查询条件,在数据库 devices 集合中查找到相应的数据点信息,并修改数据点的存储 Store 属性。

通过发布/订阅消息传送方式,建立 JMS 客户端将产品标识 productId、设备 mac 地址、数据点标识 nodeId 以及相应的历史数据存储状态(store/unstore)通过 JMS 服务器传递至 JMS 客户端。JMS 客户端通过对消息进行解析,控制 MQTT 客户端订阅或取消订阅 MQTT 服务器中设备端发布的数据点的数据信息。

3.3 存储历史数据

为提高数据库的存储利用率,将 MQTT 客户端接收到的设备端的数据以内嵌文档的形式存储在历史数据(datas)集合中,但由于 MongoDB 对文档的最大限制为 16 M,所以在数据存储时应注意由于文档超限而引起数据库存储故障,因而在数据存储前应对已经存储的历史数据集合进行一些集合长度判断和处理,数据存储过程的流程图如图 4 所示。

在数据处理过程中,以数据点名称 nodeName

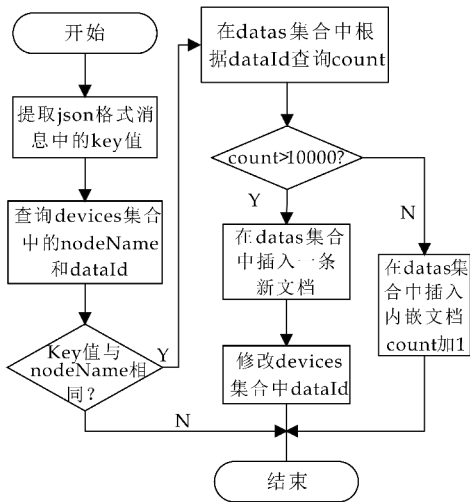


图 4 历史数据存储过程流程图

为条件对 MQTT 客户端接收到的消息进行筛选。经过长期测试,设置历史数据文档中内嵌文档最大长度为 10 000。为提高数据集合的遍历效率,在 datas 集合中添加 count 参数,每插入一条数据只需将 count 值加 1,插入数据前判断 count 值即可。避免采用查询数组的长度的方式,造成 MongoDB 读写频繁而锁死<sup>[15]</sup>。

3.4 删除历史数据

在执行“删除设备”、“删除产品”或“删除数据点”的命令时,除了在数据库中进行相应的操作外,还需要取消 MQTT 客户端对设备端数据的订阅,同时删除其相对应的历史数据记录。

通过发布/订阅消息传送方式,建立 JMS 客户端将产品标识 productId、设备 mac 地址、数据点标识 nodeId 以及删除操作(delete)通过 JMS 服务器传递至 JMS 客户端。JMS 客户端控制 MQTT 客户端取消订阅设备端发布的数据点的数据信息。

在删除历史数据时,在历史数据集合 datas 中以数据点标识 nodeId 为查询条件,将其相对应的历史数据记录删除。

3.5 查看历史数据

用户端通过访问“查询历史数据”的 API 接口将数据点标识 nodeId 发送到云平台,云平台在历史数据集合中以 nodeId 作为查询条件,查询到符合条件的历史数据,经过整合后以数组形式反馈给用户端。用户端可以用图表形式整合历史数据,观察数据的走向趋势,并可根据历史数据进行专家系统诊断,发现设备的一些潜在问题等。

4 系统测试

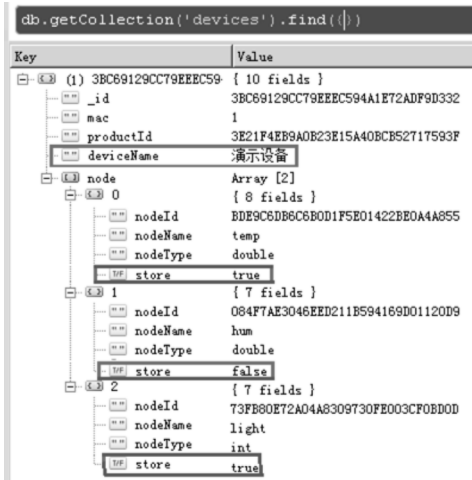
以阿里云服务器为载体,搭建系统测试平台。首先在云服务器上搭建 Apache Tomcat 服务器

(HTTP 服务器)、MongoDB 数据库、Apache ActiveMQ 服务器(JMS 服务器)、Apache Apollo 服务器(MQTT 服务器)<sup>[16]</sup>,然后将编译好的程序部署在云平台上. API 接口程序测试利用火狐浏览器的 HttpRequester 工具,数据库测试采用数据库可视化工具 Robomongo,采用 MQTT 客户端 web 版测试工具模拟硬件设备,向云服务器发送数据.

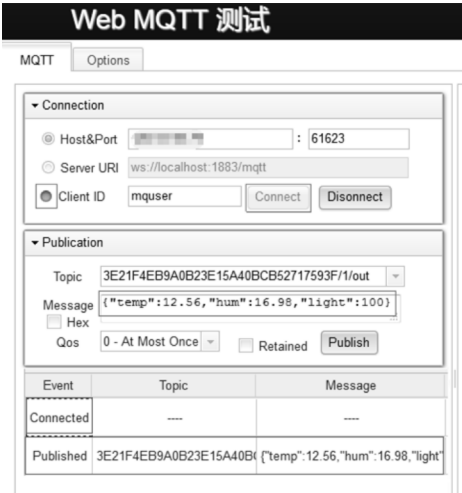
4.1 数据选择性存储测试

如图 5(a)所示,以“演示设备”中三个数据点 temp、hum、light 为例,测试数据的选择性存储实现,将 temp 和 light 数据点的存储状态设为 true(存储),hum 数据点的存储状态设置为 false(不存储).

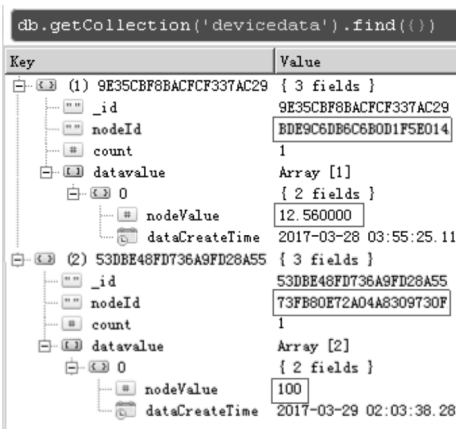
如图 5(b)所示,通过 MQTT 客户端测试工具上传 temp、hum 和 light 三个数据点的数据值,图 5(c)所示历史数据集合(datas)中由数据点标识(nodeId)对比可看出,temp 和 light 的历史数据保存下来,且格子存放在不同文档中,而 hum 数据点的历史数据未保存.



(a)数据点存储状态设置



(b)MQTT 客户端发布数据



(c)历史数据集合存储结果

图 5 数据选择性存储测试

4.2 数据存储效率测试

以“演示设备”中数据点 temp 为例,如图 6 所示,将 MQTT 客户端接收到数据的时间及数据成功存储在历史数据集合中的时间输出,通过两个时间的时间差为测试标准,分别测试当数据点 temp 中历史数据的条数为 0 条、100 条、1 000 条、5 000 条、9 999 条时所用的时间进行对比.在此基础上,在“演示设备”中创建 10 个数据点,并将其存储状态都设为 true,采用 MQTT 客户端测试工具同时上传 10 个数据点的数据,查看上述数据存储时间变化趋势.如表 2 所示,当数据增多时,数据存储所用时间呈增长趋势;且随着数据点增多,数据存储时间也增加,但总体变化较小,维持在 10 ms 到 25 ms 之内.



图 6 数据处理时间输出

表 2 不同数据处理时间对比

| 已插入内嵌文档个数 | 1 个数据点所用时间/ms | 10 个数据点所用时间/ms |
|-----------|---------------|----------------|
| 0         | 10            | 15             |
| 100       | 11            | 17             |
| 1 000     | 14            | 18             |
| 5 000     | 17            | 21             |
| 9 999     | 21            | 25             |

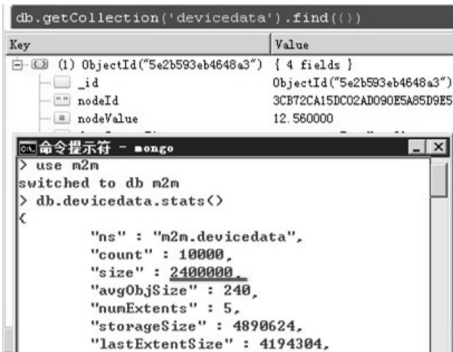
4.3 数据库存储利用率测试

本系统历史数据的存储采用内嵌文档的形式,图 7(a)、(b)分别为内嵌文档形式存储 10 000 条历

史数据及不使用内嵌文档存储的形式数据库内存大小的对比。由图 7 可得,使用内嵌文档数据集内存为 1 048 560 byte,而不使用内嵌文档数据集内存为 2 400 000 byte,使用内嵌文档形式存储比不使用内嵌文档存储数据库内存节省 56.31%,因此利用内嵌文档存储方式可增加数据库存储利用率。



(a)使用内嵌文档存储



(b)不使用内嵌文档存储

图 7 数据库存储利用率测试

5 结论

本文结合物联网系统异构型数据存储和通信实时性、可靠性需求,提出一种物联网系统历史数据的管理及存储系统架构。该架构通过 RESTful Web Service、MongoDB 数据库、JMS 消息服务器、MQTT 通信等技术实现不同设备节点中,不同数据点的历史数据的选择性存储,通过设置可实现历史数据的有效感知,避免物联网系统中海量数据的冗余。同时利用内嵌文档形式存储历史数据,有效

地提高了数据库的存储利用率,除此之外还实现了对历史数据的删除及查询等功能。该架构支持物联网系统中不同规模包括实时的和历史性的数据信息处理及管理功能,并具有通用性,实现不同终端的接入及管理,可广泛应用于不同行业物联网应用中。

参考文献

[1] 丁治明,高 需.面向物联网海量传感器采样数据管理的数据库集群系统框架[J]. 计算机学报,2012,35(6): 1 175-1 182.

[2] Jeffrey Dean, Sanjay Ghemawat. MapReduce: Simplified data processing on large clusters[J]. OSDI,2008,51(1): 107-113.

[3] 于宏文.智能电网调度控制系统中历史数据服务优化方案[J]. 电力系统自动化,2016,40(19):113-117.

[4] 东 辉.物联网通信技术的发展现状及趋势综述[J]. 通信技术,2014,47(11):1 233-1 239.

[5] 章武媚.基于 RESTful Web 技术的资源管理系统设计与实现[J]. 计算机应用与软件,2014,31(5):23-28.

[6] 左文娟,张秋菊.基于 REST 物联网监控系统设计[J]. 计算机工程与设计,2016,37(1):21-25.

[7] 龚建华.JSON 格式数据在 Web 开发中的应用[J]. 办公自动化应用,2013(20):46-48.

[8] 钟 麟,员建厦.一种基于 MongoDB 的大数据管理架构[J]. 计算机与网络,2016(5):62-74.

[9] Ktistina Chodorow. MongoDB 权威指南[M]. 程显峰. 北京:人民邮电出版社,2011.

[10] 张亚慧.物联网环境下轻量级发布订阅系统的设计与实现[D]. 北京:北京邮电大学,2015.

[11] Eric Jendrock. Java EE 7 权威指南[M]. 苏金国,江健. 北京:机械工业出版社,2015.

[12] 陈文艺.基于 MongoDB 的物联网开放平台数据存储设计[J]. 西安邮电大学学报,2016,21(2):78-82.

[13] 李晓娟.物联网中海量数据管理技术研究[D]. 广州:广东工业大学,2015.

[14] 韩 陆. Java RESTful Web Service 实战[M]. 北京:机械工业出版社,2014.

[15] David Hows. MongoDB 大数据处理权威指南[M]. 2 版. 王肖峰. 北京:清华大学出版社,2015.

[16] 黄骁飞.异构云平台性能监控与分析研究[J]. 计算机科学,2013,40(11):147-152.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0184-05

# 基于矢量控制的果套自动分离机 控制系统设计

宁 铎, 韩雨航

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**目前国内苹果分选生产线中,清洗消毒工序仍然采用人工手动方式分离苹果与保护网套,效率低且成本较高.针对该问题,设计了一种果套自动分离装置;该装置可使果套分离工序摆脱人工手动完全由机械代替,采用永磁同步电机驱动装置运行,并设计永磁同步电机矢量控制系统控制执行机构运动,以此对机械部分实现智能控制.果套自动分离机不仅能极大加快果套分离工序的工作效率,还能提高整体苹果分选生产线的自动化程度.同时该技术还可以应用于其他有脱套需求的鲜果分选生产线,为鲜果工业的自动化发展做出了新的尝试.

**关键词:**果套分离; 矢量控制; 永磁同步电机; 鲜果分选

**中图分类号:**TM351      **文献标志码:** A

## The vector control based on automatic fruit set separation device control system design

NING Duo, HAN Yu-hang

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

**Abstract:** The domestic production line of apple sorting still choose manual mode to separate the fruit set, leading to low productive efficiency and high cost of the fruit products. To solve this problem, this paper introduces a kind of automatic fruit set separation device. This device completely replaces the manual operation by running the permanent magnet synchronous motor with designed vector control system, which could realize the intelligent control of the mechanical working system. This fruit set device could not only greatly enhance the working efficiency of the production line, but also improve the automation degree of entire apple sorting working system. Furthermore, this technique is also applicable in other fruit production line with the need of fruit set separation, providing new exploration in the development of automatic fresh fruit industry.

**Key words:** fruit set; vector control; permanent magnet synchronous motor; fresh fruit sorting

\* 收稿日期:2017-08-14

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2014KTCL02-17)

作者简介:宁 铎(1955—),男,陕西礼泉人,教授,硕士生导师,研究方向:光伏太阳能、控制理论与控制工程



## 0 引言

我国是水果生产的大国,近年来水果的总产量已稳居世界首位.但是,水果的价值较低,且大多为本国消费,在国际市场上的贸易比重较低,其中很重要的原因是采摘后的商品化程度处理较为落后,外观包装质量差,在国际市场的竞争力较差.水果的产值大部分是由产后处理和加工创造出来的,分级是果品商品化处理的重要环节.苹果分选生产线需要对苹果的大小、品质、糖度、色泽等多方面进行筛选,最终完成商品化分级处理<sup>[1,2]</sup>.

苹果分选生产线的自动化程度很高,但是在清洗消毒工序中分离苹果和保护网套仍然采用人工手动的方式,工作强度大且环境差,同时由于人工操作的原因,无法采用臭氧消毒这种较为先进的方式<sup>[3]</sup>.为了摆脱人工劳动,设计果套自动分离机以解决人工劳动带来的问题,同时提升了分选生产线的自动化程度.

## 1 系统设计方案

果套自动分离机以控制系统为主,设计了特殊的机械结构配合控制系统共同完成工作<sup>[4]</sup>.该装置的电动机选用永磁同步电机,控制系统主要为永磁同步电机的转速控制,通过矢量控制策略调节电动机的转速,同时配合特殊的机械结构设计使装置可以按照预期运行以达到果套分离的目的.果套分离机的装置图如图1所示.

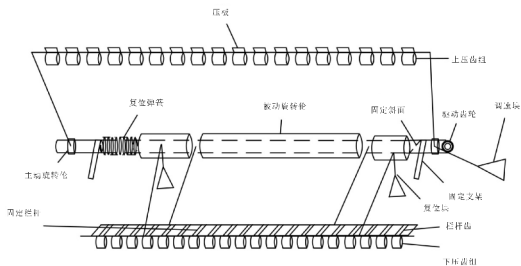


图 1 果套自动分离机整体结构示意图

图 1 中所示装置由电机带动上压齿组绕中轴转动,在上下压齿组接触时夹住苹果外保护套并将其撕裂,下压齿组在固定斜面的作用下沿中轴发生横移,上下压齿组交互错位,上压齿组继续做非匀速圆周运动,下压齿组经复位弹簧的作用回到原来位置.其中上压齿组所做非匀速圆周运动从初始水平位置开始加速,运行至最高点时开始减速,当其与下压齿接触时速度降至最低,之后再开始加速,周而复始.

## 2 永磁同步电机的控制策略

永磁同步电机作为电机运行时可以实施闭环

或开环控制,实现转矩、位置、转速的伺服控制,为了实现果套分离机所要求的非匀速圆周运动,可使用永磁同步电机的闭环控制系统,同时为了提高电机的控制响应速度,这里采用了矢量控制策略<sup>[5-7]</sup>.

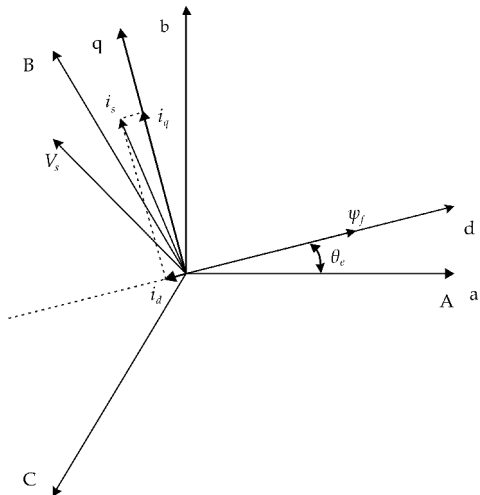


图 2 永磁同步电机矢量图

图 2 所示为永磁同步电机矢量图,以此为基础,在建立数学模型前,做如下假设<sup>[8-10]</sup>:

- (1) 忽略定、转子铁心磁阻, 不计涡流和磁滞损耗;
- (2) 永磁材料的电导率为零, 永磁体内部的磁导率与空气相同;
- (3) 转子上没有阻尼绕组;
- (4) 永磁体产生的励磁磁场和三相绕组产生的电枢反应磁场在气隙中均为正弦分布;
- (5) 稳态运行时, 相绕组中感应电动势波形为正弦波。

则 PMSM(永磁同步电机)在三相静止坐标系(ABC 轴系)下的电压方程为:

$$\begin{aligned} u_A &= R_S i_A + p\psi_A \\ u_B &= R_S i_B + p\psi_B \\ u_C &= R_S i_C + p\psi_C \end{aligned} \quad (1)$$

式(1)中:  $u_A$ 、 $u_B$ 、 $u_C$  为定子绕组端电压,  $i_A$ 、 $i_B$ 、 $i_C$  为定子绕组相电流,  $\psi_A$ 、 $\psi_B$ 、 $\psi_C$  分别为永磁励磁磁场链经过 A、B、C 绕组产生的全磁链,  $R_s$  为定子电枢相电阻,  $p = \frac{d}{dt}$  为微分算子。由式(1)可得:

$$\begin{aligned}\psi_A &= L_A i_A + M_{AB} i_B + M_{AC} i_C + \cos \theta_e \psi_f \\ \psi_B &= M_{BA} i_A + L_B i_B + M_{BC} i_C + \cos \left( \theta_e - \frac{2\pi}{3} \right) \psi_f \\ \psi_C &= M_{CA} i_A + M_{CB} i_B + L_C i_C + \cos \left( \theta_e - \frac{4\pi}{3} \right) \psi_f\end{aligned}\quad (2)$$

式(2)中: $L_{xx}$ 为定子绕组自感系数, $M_{xx}$ 为定子绕组间的互感系数, $\psi_f$ 为转子磁链, $\theta_e$ 为转子轴线与A相绕组轴线之间的电角度.那么电机转矩方程如下:

$$T_e = -n_p \psi_f [i_A \sin \theta_e + i_B \sin \left( \theta_e - \frac{2\pi}{3} \right) + i_C \sin \left( \theta_e - \frac{4\pi}{3} \right)] \quad (3)$$

式(3)中:  $T_e$  为电动机电磁转矩,  $n_p$  为电动机极对数。

由于上述公式是包含时变系数的微分方程组, 在求解时比较困难, 因此需要依据定子磁场建立新的坐标系。

建立一个与永磁同步电机转子同步旋转的  $dq$  坐标系(也称为两相旋转轴系), 坐标系的  $d$  轴与电机转子磁极重合。则 PMSM 在此  $dq$  坐标系下的电压方程:

$$\begin{aligned} u_d &= R_s i_d + p \psi_d - \omega \psi_q \\ u_q &= R_s i_q + p \psi_q + \omega \psi_d \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)中:  $u_d$ 、 $u_q$  为定子电压矢量在  $dq$  轴系内的分量,  $i_d$ 、 $i_q$  为定子电流矢量在  $dq$  轴系内的分量,  $\omega$  为转子角频率。相应的磁链方程在  $dq$  轴系内表示为:

$$\begin{aligned} \psi_d &= L_d i_d + \psi_f \\ \psi_q &= L_q i_q \end{aligned} \quad (5)$$

式(5)中:  $L_d$ 、 $L_q$  为  $dq$  轴系的等效电感。电磁转矩方程在  $dq$  轴系内表示为:

$$\begin{aligned} T_e &= \frac{3}{2} n_p (\psi_d i_q - \psi_q i_d) = \\ &= \frac{3}{2} n_p [\psi_f i_q + (L_d - L_q) i_d i_q] \end{aligned} \quad (6)$$

永磁同步电机转子机械运动方程为:

$$J \frac{d\omega}{dt} = n_p (T_e - T_l - B \frac{\omega}{n_p}) \quad (7)$$

式(7)中:  $T_l$  为电机轴上的负载转矩,  $J$  为电机轴上的转动惯量,  $B$  为阻尼系数。

从公式推导可以得出结论, 由于永磁同步电机采用永磁体结构, 因此其转子磁链幅值大小不变, 电磁转矩只取决于  $dq$  轴系的电流, 这简化了永磁同步电机的转矩控制。另一较为常用的坐标系为两相静止轴系(也称  $\alpha\beta$  轴系), 它是矢量控制中不可缺少的一环。永磁同步电机在  $\alpha\beta$  轴系内的电压和磁链方程分别如下:

$$u_\alpha = R_s i_\alpha + L_\alpha p i_\alpha - \omega \psi_f \sin \theta_e \quad (8)$$

$$u_\beta = R_s i_\beta + L_\beta p i_\beta + \omega \psi_f \cos \theta_e$$

$$\psi_\alpha = \int (u_\alpha - R_s i_\alpha) dt \quad (9)$$

$$\psi_\beta = \int (u_\beta - R_s i_\beta) dt$$

电磁转矩在  $\alpha\beta$  轴系内表示为:

$$T_e = \frac{3}{2} n_p (\psi_\alpha i_\beta - \psi_\beta i_\alpha) \quad (10)$$

式(8)~(10)中:  $u_\alpha$ 、 $u_\beta$  为定子电压矢量在  $\alpha\beta$

轴系内的分量,  $i_\alpha$ 、 $i_\beta$  为定子电流矢量在  $\alpha\beta$  轴系内的分量,  $\psi_\alpha$ 、 $\psi_\beta$  为定子磁链在  $\alpha\beta$  轴系内的分量。

电压、电流矢量可在各坐标轴系内相互变换, 具体变换公式如下所示:

$$\text{Clarke 变换: } \begin{bmatrix} i_\alpha \\ i_\beta \end{bmatrix} = \frac{2}{3} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_A \\ i_B \\ i_C \end{bmatrix}$$

$$\text{Park 变换: } \begin{bmatrix} i_d \\ i_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta_e & \sin \theta_e \\ -\sin \theta_e & \cos \theta_e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_\alpha \\ i_\beta \end{bmatrix}$$

$$\text{Park 逆变换: } \begin{bmatrix} i_\alpha \\ i_\beta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta_e & -\sin \theta_e \\ \sin \theta_e & \cos \theta_e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_d \\ i_q \end{bmatrix} \quad (11)$$

永磁同步电机的矢量控制根据性能和不同转速调节范围有不同的控制策略, 这里采用直轴电枢电压为 0 控制, 永磁同步电机定子电枢电流的直轴分量在控制过程中始终为 0, 即  $i_d = 0$  矢量控制策略<sup>[11-14]</sup>。

在永磁同步电机矢量控制中, 按磁场定向的不同, 可分为按转子磁场定向, 按气隙磁场定向和按定子磁场定向。其中, 由于按转子磁场定向的方式对电磁转矩等变量能获得更好的解耦, 因此在实际工程中, 应用的较为普遍。永磁同步电机电磁转矩在  $dq$  轴系内方程如下式:

$$T_e = \frac{3}{2} n_p [\psi_f i_q + (L_d - L_q) i_d i_q] \quad (12)$$

式(12)中:  $T_m = \frac{3}{2} n_p \psi_f i_q$  为电机电磁转矩,  $T_r = \frac{3}{2} n_p (L_d - L_q) i_d i_q$  为电机磁阻转矩, 从而可知, 矢量控制下的永磁同步电机控制可分解为对电磁转矩和磁阻转矩的控制, 最终归结为对  $dq$  轴电流的控制。电磁转矩公式可表示为:

$$T_e = \frac{3}{2} n_p \psi_f i_q \quad (13)$$

由式(13)可以看出, 电机电磁转矩只与  $n_p$ 、 $\psi_f$ 、 $i_q$  有关, 即控制  $i_q$  就能控制  $T_e$ ,  $i_d = 0$  控制时, 磁阻转矩为零, 无去磁效应。

### 3 控制系统的设计

果套自动分离机控制系统的搭建包括硬件和软件, 其中永磁同步电机矢量控制框图如图 3 所示。

图 3 为矢量控制图, 另外在电机控制系统中, 主要用到的 DSP 资源包括 A/D 转换器、事件管理器和串行通信 SCI。其中, A/D 转换器的工作是采集霍尔电流传感器获得的电机相电流, 以完成坐标变换。事件管理器是电机控制系统中最为核心的部

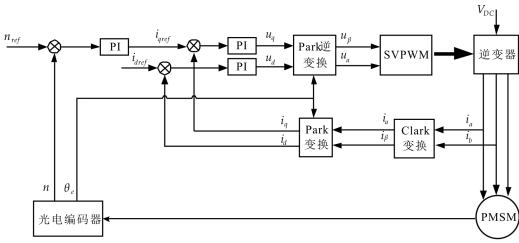


图 3 永磁同步电机矢量控制框图

分,其工作是实现电机控制算法,包括定时器中断、带死区的 PWM 波形的产生、捕获单元和 QEP 电路。串行通信 SCI 完成 DSP 控制器与上位机的通信,包括上位机对 DSP 控制器的指令控制及 DSP 控制器对上位机的信号反馈。系统的总体框图如图 4 所示。

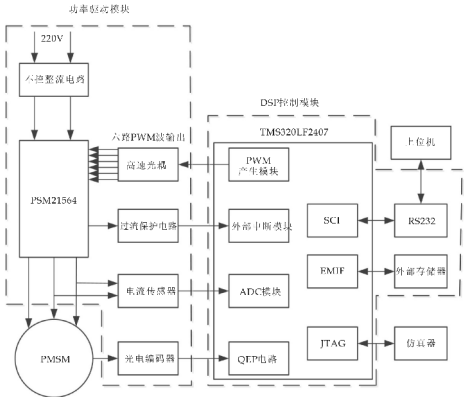


图 4 果套分离机控制系统示意图

图 4 为系统总体控制示意图,主要包括功率驱动模块和 DSP 控制模块。系统的软件流程如图 5 所示,DSP 上电后对系统的硬件进行初始化,包括 DSP 芯片外设器件的配置、IO 引脚的配置等,系统软件初始化包括中断服务程序地址初始化和变量的初始化等。DSP 完成初始化后就进入循环等待中断阶段,此时要是中断事件发生,那么 DSP 就根据中断服务程序地址处理中断事件,完成后返回,继续等待中断事件的发生,如此循环下去。

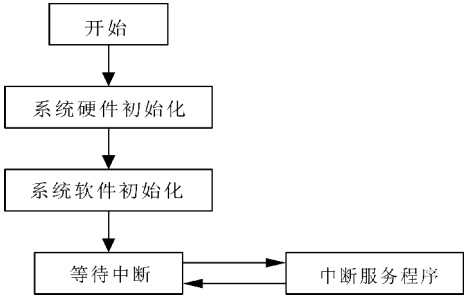


图 5 系统软件流程图

图 6 所示为系统软件初始化流程图。系统中共有两个中断服务程序,分别为定时器中断服务程序和 SCI 接收中断服务程序。其中定时器中断服务程序完成电机控制算法,SCI 接收中断服务程序完

成上位机对 DSP 控制器的通信接收。

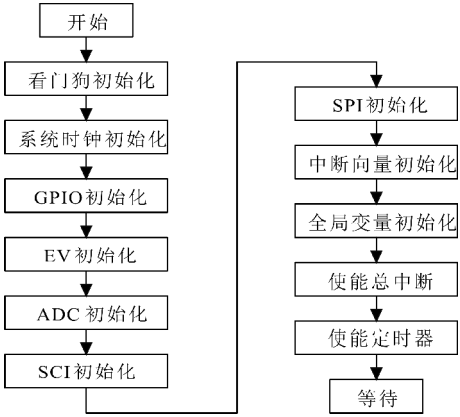


图 6 系统软件初始化

定时器中断服务程序是负责实现电机控制算法,包括编码器位置检测程序、电流采样程序、Clark 变换程序、三角函数查表程序、Park 逆变换和 SVPWM 计算程序。此中断服务程序流程图如图 7 所示,由于本系统没有设计异步启动程序,因此,在电机启动时,是由光电编码器提供转子位置信息,当电机运行到一定转速后,再切换至无位置传感器运行。

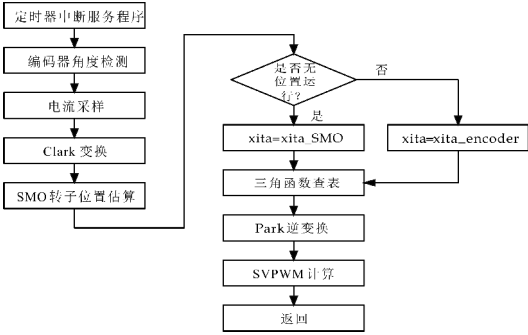


图 7 定时器中断服务程序流程图

4 系统仿真及结论

通过上述对永磁同步电机矢量控制的分析和推导建立出数学模型,并以此搭建果套自动分离机控制系统的仿真流程图,如图 8 所示。

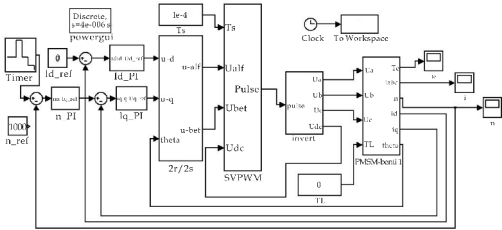


图 8 果套自动分离机控制系统仿真图

依照图 8 所示的系统仿真图可以对果套自动分离机运行过程中电机的转速情况进行模拟。由于分离过程中要求上压齿组做非匀速圆周运动,所以在仿真时设定运行周期为 2 s,0 s 时速度为 300

rad/s, 0.6 s 时速度为 700 rad/s, 1.0 s 时速度为 300 rad/s, 1.4 s 时速度为 100 rad/s, 1.8 s 时速度为 0 rad/s. 所得上压齿组速度曲线图如图 9 所示.

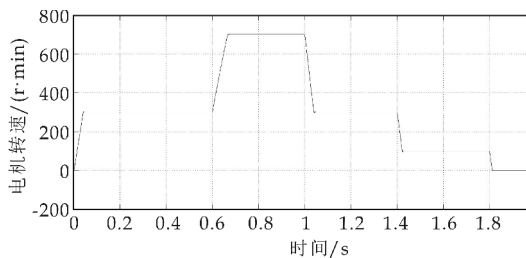


图 9 果套自动分离机转速曲线图

同时还可以得出永磁同步电机在转速发生变动时的输出转矩波形, 如图 10 所示.

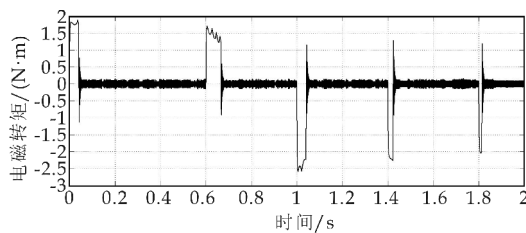


图 10 电机输出转矩波形

在运行过程中当分离装置与苹果接触时, 可视为其有负载的情况, 则此时的输出转矩波形如图 11 所示.

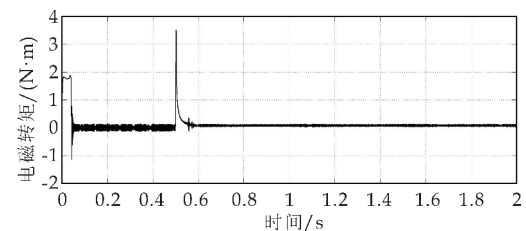


图 11 负载时电机输出转矩波形

由图 9 和图 10 分析可知装置在运行过程中可以满足上压齿组所要求的速度变化, 该速度曲线依照设定稳定运行, 输出转矩波形变化也较为平滑, 该系统可以如预期的稳定运行. 此外由图 11 可以

看出, 在有扰动的情況下输出转矩的变化量不大, 此时电机的转速依然在可控的范围内. 同时果套自动分离机机械结构中的调速块会辅助配合控制部分, 以达到对电机转速的控制.

## 参考文献

- [1] 张方明, 应义斌. 水果分级机器人关键技术的研 究和发展[J]. 机器人技术与应用, 2004, 33(1): 34-37.
- [2] 中国农业年鉴编辑委员会. 中国农业年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2014.
- [3] 汪 闵, 李 璐, 陈艳秋. 浅谈水果的全面品质管理[J]. 四川农业科技, 2007, 14(4): 92-95.
- [4] 魏新华, 孙卫红. 水果自动分选机分级卸料实时控制系统的设计[J]. 仪器仪表学报, 2008, 29(5): 1 024-1 028.
- [5] 庞朝永. 基于单片机的直流电机 PWM 调速系统设计与开发[J]. 煤炭技术, 2011, 30(6): 62-63.
- [6] 李传海, 曲继圣. 空间矢量脉宽调制 (SVPWM) 技术特点及其优化方法[J]. 山东大学学报(工学版), 2005, 35(2): 27-31.
- [7] 赵 荣, 罗耀华. 采用 SVPWM 的永磁同步电机伺服系统建模仿真[J]. 应用科技, 2008, 35(10): 49-52.
- [8] 恒庆海, 鲁 婧, 李 丽. 无刷直流电机鲁棒控制研究[C]//第三十二届中国控制会议论文集. 西安: 中国自动化学会控制理论专业委员会, 2013: 2 672-2 677.
- [9] 何宝泉, 刘 涛. 基于模糊 PID 算法的直流电机控制系统研究[J]. 科技咨询, 2014, 13(19): 109-113.
- [10] 贾 华, 李俊彪, 崔军辉. 基于 SVPWM 的异步电动机变频调速系统的研究[J]. 自动化与信息工程, 2009, 5(1): 4-6.
- [11] 陈敏俊, 王 刚. 基于空间矢量脉宽调制的新型永磁同步电机矢量控制调速系统[D]. 武汉: 华中理工大学, 2007.
- [12] 郎宝华, 刘卫国. 空间矢量脉宽调制的仿真研究及应用. 电机与控制应用[D]. 西安: 西安交通大学, 2007.
- [13] 周 好. 永磁同步电机矢量控制调速系统研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [14] 解后循, 高 翔. 无刷直流电机参数自适应负载观测器设计[J]. 机械科学与技术, 2011, 30(2): 237-241.

【责任编辑: 陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0189-05

# 机械波对脆性材料断裂的作用

刘建科<sup>1</sup>, 张 诚<sup>1</sup>, 王 腾<sup>2</sup>, 朱婉琳<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 文理学院, 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:**在继承 Griffith (格里菲斯)断裂理论能量观点的基础上,通过对产生驻波(机械波形式驻波)现象的脆性材料进行力学理论分析,研究得到了在驻波振动过程中弹性势能对于脆性材料断裂的作用.在驻波分析所得结论的基础之上,将结论推广应用到一般机械波——行波,研究了加载速率、几何因素、行波能量大小对脆性材料断裂的作用,得到了适用于脆性材料断裂的普适性结论.

**关键词:**驻波;脆性断裂;几何因素

**中图分类号:**O346.1<sup>+</sup>1      **文献标志码:**A

## Effect of mechanical waves on fracture of brittle materials

LIU Jian-ke<sup>1</sup>, ZHANG Cheng<sup>1</sup>, WANG Teng<sup>2</sup>, ZHU Wan-lin<sup>2</sup>

(1. School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Materials Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**Based on the energy concept of Griffith fracture theory, the impact of elastic potential on brittle materials is gotten by mechanical theory analysis of the brittle materials which producing standing-wave (in this article, the standing-wave is a kind of mechanical wave) phenomenon. On the base of conclusion that the analysis of standing wave phenomenon, the conclusion is spread and applied to universal mechanical wave-traveling wave, the loading rate, geometry factors in the fracture of brittle materials and the energy of traveling wave are researched and the universal conclusion adapting to the fracture of brittle materials are gotten.

**Key words:**standing wave; brittle fracture; geometry factory

0 引言

世界上许多重大事故是由于材料的脆性断裂失效导致的,由于机械振动所导致试件材料的失效现象极为普遍<sup>[1,2]</sup>.在脆性断裂理论的发展历程中,为了能简单、粗略的估算各种情况都适用的理论断裂强度,Orowan(奥罗万)以正弦曲线的形式近似表示原子间约束力随距离变化的关系<sup>[3]</sup>,经过近似拟合计算得到材料的理论断裂强度 $\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}}$

\* 收稿日期:2017-08-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51272145,111405100)

作者简介:刘建科(1966—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:材料断裂力学

;Inglis(英格利斯)研究了具有孔洞板的应力集中问题,近似得到应力集中的最大值 $\sigma_A=2\sigma\sqrt{\frac{C}{\rho}}$ ,经 Orowan 修正后得临界条件下的断裂强度 $\sigma_c=\sqrt{\frac{E\gamma}{4C}}$ ;限于 Inglis 理论的不足,Griffith 从能量的观点研究裂纹的扩展<sup>[4]</sup>,得到了裂纹扩展的临界断裂强度 $\sigma_c=\sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi C}}$ ,若为平面应变状态,临界断裂强度为 $\sigma_c=\sqrt{\frac{2E\gamma}{(1-\mu^2)\pi C}}$ . Griffith 早期的研究和假设具有其简便性<sup>[5]</sup>,然而这种假设在实践上受到了质疑<sup>[6]</sup>. 近年来,国内外专家都在 Griffith 理论基础上对脆性材料断裂原理进行了深入的研究<sup>[7-10]</sup>. 事实上,对于相同工艺制造的同一规格的同种试样,因尺寸差异,脆性断裂强度会有很大区别,即试件具有尺寸效应. 在 Griffith 理论中试件的几何尺寸因素对断裂强度的影响没有进行适当考虑. 本研究由产生驻波现象的脆性材料出发对其各部进行理论受力分析,同时结合 Griffith 理论中的能量观点、考虑到现实试件中的尺寸效应,从力学与能量的角度出发,进行数学推导,进一步探究机械振动过程对脆性材料断裂作用的内在机理,进而推广应用到更为一般的机械波振动. 本研究对工程实践中预防试件因机械振动而产生突发性的脆性断裂现象具有重大意义.

### 1 产生驻波现象的材料各段受力情况分析

在材料内部,两列传输方向相反、频率相同的机械波通过相互叠加作用,形成稳定的驻波现象<sup>[11]</sup>.

建立波节处受力模型,图 1 为某一时刻的驻波图形.

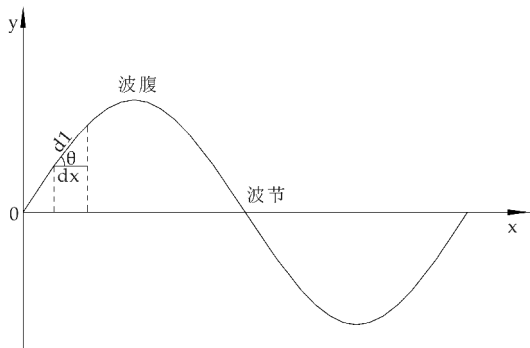


图 1 某时刻驻波波形示意图

在坐标  $x$  处,取  $dx$  长度的线元,在其振动过程中线元的长度为  $dl$ ;  $\theta$  角为某时刻振动线元切线方

向与  $x$  轴所在直线的夹角(两直线夹角取值范围为  $0^\circ \sim 90^\circ$ ),在振动过程中线元  $dx$  长度的变化量  $\Delta = dl - dx = dl(1 - \cos\theta)$ . 在任意时刻,驻波图形均能由函数式  $y = A\sin x$  来代替(式中  $A$  为一常数,对于确定的驻波而言,时刻确定,则坐标  $x$  处线元  $dx$  的切线与  $x$  轴所在直线的夹角也确定),对函数式  $y = A\sin x$  求导得  $y' = A\cos x$ ,当  $x = k\pi$  ( $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) 时,  $|y'|$  最大,即该点处切线斜率的绝对值最大,即  $\tan\theta$  值最大,  $\theta$  值最大;  $x = k\pi$  ( $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) 的位置,在驻波波动中即为驻波的波节位置处,因而波节处  $dx$  线元的切线与  $x$  轴所在直线的夹角在同时刻驻波图像中最大,因而位于驻波波节处线元  $dx$  在振动过程中的形变量  $\Delta$  最大.

### 2 弹性势能在脆性材料断裂时所起的作用

Griffith 从能量观点来研究裂纹扩展的临界条件<sup>[12]</sup>. 物体内储存的弹性应变能的降低值大于或等于形成两个新表面所需的表面能. 在求理论强度时曾将此概念用于理想的完整晶体,而 Griffith 将此概念推广于有缺陷的裂纹体. Griffith 认为物体内储存的弹性应变能的降低(或释放)就是裂纹扩展的动力<sup>[13]</sup>.

现将一单位厚度的薄板拉长到  $L + \Delta L$ , 然后两端固定. 可知,此时板中储存的弹性应变能  $W_{e1} = \frac{1}{2}F\Delta L$ ,人为的在板上割出一条长度为  $2C$  的裂纹,产生两个新表面,该含有裂纹的板的结构如图 2 所示.

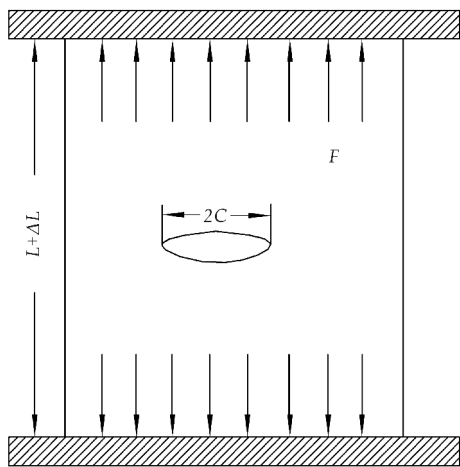


图 2 含有裂纹的板

由此,原来储存的弹性应变能就要降低,有裂纹后板内储存的弹性应变能为:

$$W_{e2} = \frac{1}{2}(F - \Delta F)\Delta L \quad (1)$$

应变能降低为:

$$W_e=W_{e1}-W_{e2}=\frac{1}{2}\Delta F\Delta L \tag{2}$$

欲使裂纹进一步扩展,应变能将进一步降低,降低的数量应等于新表面所需的表面能.

由弹性理论可以算出,当人为割开长  $2C$  的裂纹时,平面应力状态下应变能的降低为:

$$W_e=\frac{\pi C^2\sigma^2}{E} \tag{3}$$

式(3)中:  $C$  为裂纹的半长度,  $\sigma$  为外加应力,  $E$  为弹性模量. 如为厚板则为平面应变状态,此时有:

$$W_e=(1-\mu^2)\frac{\pi C^2\sigma^2}{E} \tag{4}$$

式(4)中:  $\mu$  为泊松比.

产生长度为  $2C$ , 厚度为  $h$  的两个新表面,所需的表面能为:

$$W_s=4G\gamma \tag{5}$$

式(5)中:  $\gamma$  为断裂表面能.

裂纹进一步扩展单位面积所释放的能量为  $\frac{dW_e}{dC}$ , 而形成新的单位表面积所需的表面能为  $\frac{dW_s}{dC}$ , 当  $\frac{dW_e}{dC}=\frac{dW_s}{dC}$  时,为临界状态.

而:

$$\frac{dW_e}{dC}=\frac{d}{dC}\left(\frac{\pi C^2\sigma^2}{E}\right)=\frac{2\pi\sigma^2 C}{E} \tag{6}$$

$$\frac{dW_s}{dC}=\frac{d(4C\gamma)}{dC}=4\gamma \tag{7}$$

得到临界应力:

$$\sigma_c=\sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi C}} \tag{8}$$

若为平面应变状态,则为:

$$\sigma_c=\sqrt{\frac{2E\gamma}{(1-\mu^2)\pi C}} \tag{9}$$

由(9)式可知,产生驻波现象的脆性材料,假设裂纹尺寸、裂纹密度在概率分布上是均匀的,则断裂发生最先出现在材料应力最大处,即驻波波节处. 在原子间净约束力接近于其最大值的时候,由于相应的应变变量高达  $0.3\sim 0.4$ , 因而就很难假定 Hooke(胡克)定律仍然成立了<sup>[14]</sup>. 但对于研究对象为处于临界断裂状态下的波节处线元  $dx$  其依然满足 Hooke 定律

$$\sigma=E'\epsilon \tag{10}$$

$$E'=fE \tag{11}$$

式(11)中:  $f < 1$  为弹性模量修正系数,是与材料相关的确定值.

研究脆性材料产生驻波现象后波节处位置的

力学状态,当受力达到临界状态时,有

$$fE\epsilon=\sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi C}} \tag{12}$$

$$\epsilon=\frac{\Delta}{dx}=\frac{dl(1-\cos\theta)}{dx}=\frac{1-\cos\theta}{\cos\theta} \tag{13}$$

代(13)入化简得:

$$\frac{1-\cos\theta}{\cos\theta}=\frac{1}{f}\sqrt{\frac{2\gamma}{\pi EC}} \tag{14}$$

若为平面应变状态,则代入化简得:

$$\frac{1-\cos\theta}{\cos\theta}=\frac{1}{f}\sqrt{\frac{2\gamma}{(1-\mu^2)\pi EC}} \tag{15}$$

$E$ 、 $\gamma$ 、 $C$  对于一确定的材料,其均为确定量,式(15)中的  $\theta$  为驻波波节处线元  $dl$  振动达到临界断裂状态时与水平线的夹角,因而  $\theta$  值也为一确定量. 在正弦函数  $y=A\sin nx$  中,若  $y=0$  处各点的斜率  $y'$  的绝对值相等,则正弦函数图像相似,在某时刻的驻波图像中即波节处线元  $dl$  与  $x$  轴所在直线的夹角相等,则驻波图像相似. 由之前的讨论得知,在脆性材料形成驻波时,达到临界状态即将断裂之时,波节处线元  $dl$  与  $x$  轴所在直线的夹角为一定值  $\theta$ ,而与形成驻波的其他条件无关.

图 3 为相似的正弦函数图像. 在驻波振动过程中,驻波波节处线元  $dl$  与  $x$  轴所在直线的夹角满足  $\theta$  角(脆性材料在振动过程中未断裂之前的最大  $\theta$  角,即临界  $\theta$  角)相等,即正弦函数图像相似,脆性材料便在波节处发生脆性断裂.

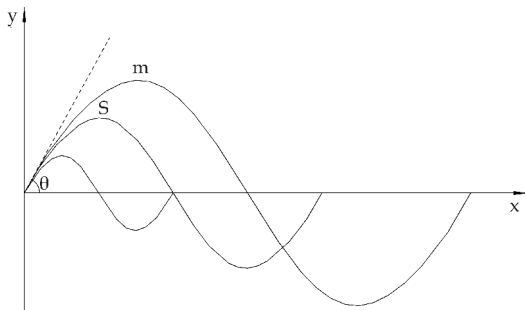


图 3 相似的正弦函数图像

脆性材料断裂的本质是能量作用的结果,在注入脆性材料形成驻波的能量之中仅有弹性势能  $E_p$  对脆性材料的断裂起到直接作用,当脆性材料的形变量大于其断裂的临界形变量时,脆性材料发生断裂. 在形成驻波的脆性材料之中,波节处始终处于平衡位置,不做移动,不具有动能,由上推导可知波节处的形变量  $\Delta$  始终为同时刻驻波图像各点形变量中的最大值( $\theta=0^\circ$  时除外),即波节处的线元  $dx$  在上述任意时刻都具有同时刻驻波中最大的弹性应变能  $dE_{pmax}$ . 只有驻波波节处的能量对于脆性材

料的断裂是“有用的”,其他驻波部位的能量对于脆性材料的断裂是“无用的”.对于图 3 中所示时刻  $m$  图像波节处的线元  $dx$  进行能量分析,其弹性势能为:

$$dE_{pm} = \frac{1}{2} k \Delta^2 = \frac{1}{2} k (dl - dx)^2 = \frac{1}{2} k \left( \frac{1}{\cos\theta} - 1 \right)^2 dx^2 = \frac{1}{2} k \frac{1}{f^2} \frac{2\gamma}{\pi EC} (dx)^2 \quad (16)$$

对于图 3 所示时刻  $s$  图像波节处的线元  $dx$  进行能量分析,弹性势能为:

$$dE_{ps} = \frac{1}{2} k \Delta^2 = \frac{1}{2} k (dl - dx)^2 = \frac{1}{2} k \left( \frac{1}{\cos\theta} - 1 \right)^2 dx^2 = \frac{1}{2} k \frac{1}{f^2} \frac{2\gamma}{\pi EC} (dx)^2 \quad (17)$$

即有:  $dE_{pm} = dE_{ps}$

式(17)中:  $k$  为和材料性质有关的常数.

由此可见,如果脆性材料中微裂纹的尺寸大小,裂纹密度分布均匀之时,脆性材料的断裂强度与脆性材料的几何尺寸无关,仅仅只取决于驻波波节处线元  $dx$  弹性势能的大小.但在实际工业生产中,由于工艺因素的微弱变动以及环境变化的影响,脆性材料中所存在的微裂纹在尺寸大小、裂纹密度上并不能完全均匀一致,因此对于工业大生产中所获得脆性材料其依然具有十分显著的尺寸效应.

### 3 行波对脆性材料断裂的作用

驻波形式的机械波作为机械波中的特例,其在实际材料因振动而发生脆性断裂的现象之中并不具有普遍性,下面讨论实际情况下行波对脆性材料断裂的作用机理.

在对产生驻波现象的脆性材料,进行各部分的受力分析之中,讨论了波节处位置对于脆性材料断裂的意义;由于波节处线元  $dx$  在振动过程中始终处于同时刻驻波中线元形变量  $\Delta$  值的最大处,因而使得波节处线元  $dx$  始终处于“断裂危险”之中.行波相较于驻波而言,其同样存在一个类似于驻波中波节处线元  $dx$  的“危险位点”,不过与驻波波节处线元  $dx$  相对固定的位置不同,行波的“危险位点”随时间而在材料内部沿着行波传播方向移动.

图 4 为相似的行波图像.行波  $u$  上的  $e$  点,在经过  $\pi$  周期后(以行波  $u$  的周期为  $2\pi$ ),其沿行波传播方向移动到  $i$  点.将驻波中对于波节处线元  $dx$  的力学分析结论应用于对行波“危险位点”的分析,得到脆性材料在行波的作用下,其“危险位点”处的切线与水平  $t$  轴所在直线的夹角为  $\theta$  角时,此时脆性材料中的“危险位点”处于临界断裂状态.

从对驻波现象的分析可知,在分析驻波对脆性材料断裂的作用时,仅仅考虑了波节处线元  $dx$  的作用,而对于形成驻波的其他部位未作适当考虑.

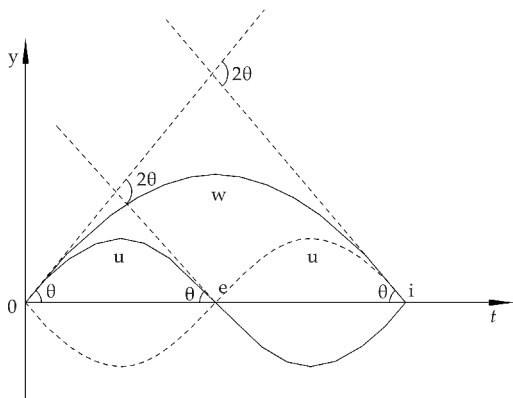


图 4 相似的行波图像

脆性材料内部产生形波时,脆性材料内部的“结构粒子”会随着行波而“波动”,在半个行波波长的空间尺度内来看,脆性材料内部“结构粒子”的排列会出现“波谷”和“波峰”的现象,效果相当于在行波半个周期的时间内,外界施加给脆性材料一个“压头”,使脆性材料内部的“结构粒子”排列为“波峰”或“波谷”.由此可见在脆性材料中所形成行波的几何因素对于断裂的贡献有着和“压头”类似的作用机理.

对于如图 4 所示的行波  $u$  和  $w$ ,两列行波“危险位点”处的线元  $dx$  达到同样临界形变量  $\Delta$  值所经历的时间不同.设行波  $w$  的函数表达式为  $y = A \sin t$ ,行波  $u$  的函数表达式为:

$$y = \frac{A}{n} \sin nt \quad (18)$$

式(18)中:  $n$  取实数,设行波  $w$  的周期为  $T_w$ ,则行波  $u$  的周期为  $T_u = \frac{1}{n} T_w$ .对于达到同样临界形变量  $\Delta$  值,行波  $w$  所经历时间为  $\frac{1}{2} T_w$ ,行波  $u$  所经历时间为  $\frac{1}{2n} T_w$ ,则两列形波的加载速率  $v$  分别为:

$$v_w = \frac{2\Delta}{T_w}, v_u = \frac{2n\Delta}{T_w} \quad (19)$$

对于脆性材料而言,加载速率越大,其越容易断裂.

对于产生行波的脆性材料而言,波动中“结构粒子”所构成波形图的曲率与脆性材料的断裂密切相关.对于一确定的脆性材料而言,其弯曲变形程度越大(曲率  $K$  越大),其越容易发生断裂.

对于一确定的脆性材料,注入脆性材料中的能



流密度  $I$  越大,脆性材料越容易断裂。

现假设存在一描述脆性材料断裂难易程度的物理量  $\phi$ 。由以上分析讨论可知,对于脆性材料在行波波动作用下的断裂而言,其只需考虑可以代表行波力学状态、运动行为的半个周期即可。行波半个周期内的弧长  $l$ 、行波半个周期图像的平均曲率  $K$ 、行波半个周期内的能量  $E$ 、加载速率  $v$  与  $\phi$  均为正相关性,则有  $\phi = z l K E v$ ,其中  $z$  为比例系数。

根据平均曲率定义可知:

$$L_w K_w = 2\theta \text{ 与 } l_u K_u = 2\theta \quad (20)$$

在半个行波周期内注入的能量大小为:

$$E_w = \frac{T_w}{4} \rho^2 \omega^2 A^2 \quad (21)$$

与:

$$E_u = \frac{T_w}{4n} \rho^2 n^2 \omega^2 \left(\frac{A}{n}\right)^2 \quad (22)$$

联立代入有:

$$\phi_w = z 2\theta \frac{T_w}{4} \rho^2 \omega^2 A^2 \frac{2\Delta}{T_w} = z \theta \rho^2 \omega^2 A^2 \Delta = \frac{z \theta}{f} \rho^2 \omega^2 A^2 \sqrt{\frac{\gamma a}{E}} \quad (23)$$

$$\phi_u = z 2\theta \frac{T_w}{4n} \rho^2 n^2 \omega^2 A^2 \frac{A^2}{n^2} \frac{2n\Delta}{T_w} = z \theta \rho^2 \omega^2 A^2 \Delta = \frac{z \theta}{f} \rho^2 \omega^2 A^2 \sqrt{\frac{\gamma a}{E}} \quad (24)$$

在产生行波的脆性材料中若满足  $\phi_w = \phi_u$ ,则两列行波  $w, u$  对于脆性材料的断裂作用效果是等同的。 $\phi_w = \phi_u$  从理论上定量的解释了脆性材料破碎的两种基本理念——强力低频破碎和弱力高频破碎之间的内在联系。

#### 4 结论

在继承 Griffith 断裂理论能量观点的前提下,对产生驻波现象的脆性材料各部进行力学理论分析,同时研究了脆性材料在产生驻波振动时的两种能量形式——动能与弹性势能对材料断裂的作用,得到对于理想的脆性材料其裂纹扩展的临界条件仅与能量  $\frac{dW_e}{dC}$  和  $\frac{dW_s}{dC}$  的相对大小有关,即在形成驻波的脆性材料中,只要满足  $dE_{pm} = dE_{ps}$ ,则脆性材料将在波节线元位置处断裂。

试件的尺寸效应主要是因为其表面及内部的裂纹尺寸大小和裂纹密度的不均匀程度所造成,并随着试件尺寸的增加而愈加明显,使试件的强度明

显低于其理论强度。在对产生驻波现象的脆性材料进行力学理论分析的基础上,将所得结论推广到更具普遍意义的行波上去,得到了定量描述脆性材料断裂难易程度的物理量  $\phi$ 。脆性材料只要满足  $\phi_w = \phi_u$  则两列行波  $w, u$  对于脆性材料断裂的作用效果是等同的。 $\phi_w = \phi_u$  从理论上定量地解释了脆性材料破碎的两种基本理念——强力低频破碎和弱力高频破碎的内在联系。进一步补充了 Griffith 理论。

#### 参考文献

- [1] Broek D. Elementary engineering fracture mechanics[M]. Berlin:Springer Science & Business Media,2012.
- [2] Bao Yingbin,Tomasz Wierzbicki. A comparative study on various ductile crack formation criteria[J]. Journal of Engineering Materials and Technology,2004,126:314-324.
- [3] Orowan E. Fracture and strength of solids[J]. Reports on Progress in Physics,1948,12:183-196.
- [4] Griffith A A. The phenomena of rupture and flow in solids [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A,1921,221:163-184.
- [5] 李维红,陈 雄,王怀亮,等. 应力比对脆性材料断裂影响及应变断裂准则验证[J]. 大连理工大学学报,2007,47(3):403-409.
- [6] 李维红,丁 铸. 不同应力比对脆性材料断裂的影响研究[J]. 大连大学学报,2007,28(6):88-92.
- [7] Hopperstad O S,Borvik T,Langseth M. On the influence of stress triaxiality and strain rate on the behavior of a structural steel:Part I [J]. European Journal of Mechanics A:Solids,2003,22:1-13.
- [8] Lee S,Ravichandran G. Crack initiation in brittle solids under multiaxial compression [J]. Engineering Fracture Mechanics,2003,70:1 645-1 658.
- [9] Liu S,Yuh C J,Zhu X K. Tensile-shear transition in mixed-mode I/II fracture [J]. International Journal of Solids and Structures,2004,41:6 147-6 172.
- [10] 汤安民,师俊平. 几种金属材料宏观断裂形式的试验研究[J]. 应用力学学报,2004,21(3):142-144.
- [11] 汪晓元,廖 红,赵 黎,等. 大学物理学[M]. 武汉:武汉理工大学出版社,2008.
- [12] 关振铎,张中太,焦金生. 无机材料物理性能[M]. 北京:清华大学出版社,1992.
- [13] 王吉会,郑俊萍,刘家臣,等. 材料力学性能[M]. 天津:天津大学出版社,2006.
- [14] 龚江宏. 陶瓷材料断裂力学[M]. 北京:清华大学出版社,2001.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2017)05-0194-06

# 史密斯经济增长与货币政策 综合模型的稳定性分析

蔺小林, 李小敏

(陕西科技大学 文理学院, 中国 西安 710021)

**摘要:**运用矩阵理论,对经济控制理论中的史密斯经济增长与货币政策综合数学模型进行了定性研究.通过求该数学模型的特征值和特征向量,获得模型各个变量的稳定性态,得到了判定模型平衡状态全局渐近稳定的一些重要结论.即当该经济模型特征方程的谱半径小于 1 时,模型平衡状态全局渐近稳定.同时,通过具体的数值实例,满足特征方程的谱半径小于 1,验证了该经济最终趋于全局渐进稳定的结论的正确性.

**关键词:**史密斯模型; 货币政策; 稳定性

**中图分类号:**O231.1      **文献标志码:**A

## The stability analysis of smith's economic growth and monetary policy

LIN Xiao-lin, LI Xiao-min

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

**Abstract:**By using the matrix theory, this paper discusses the qualitative properties of model of Smith economic growth and monetary policy model. Computing the eigenvalues and eigenvectors, we are obtained the stability of the model. Further, we gave some important results to judgment model equilibrium for global asymptotic stability. When the spectral radius of the characteristic equation of the economic model is less than 1, the equilibrium state of the model is globally asymptotically stable. Finally, a numerical example is given to satisfy the spectral radius of the characteristic equation less than one, which verifies the correctness of the conclusion that the economy eventually tends to be globally asymptotically stable.

**Key words:**smith model; monetary policy; stability

### 0 引言

考虑到一个国家或者地区的宏观经济,著名经济学家凯恩斯(Keynes)建立了宏观经济模型,然而该经济模型是一种静态的宏观经济模型,不能完

全反映现实的经济情况.萨缪尔森(Samuelson),希克斯(Hicks)和史密斯(Smith)等经济学家在此基础上进行了更深入的研究,建立了各种动态宏观经济模型.但是,这些模型均未考虑货币政策因素对经济增长的影响.因此,经济学家史密斯在希克

\* 收稿日期:2017-05-08

基金项目:陕西省科技厅重点实验室科技计划项目(2011HBSZS014); 陕西科技大学学术团队计划项目(2013XSD39)

作者简介:蔺小林(1961—),男,陕西洛川人,教授,博士,研究方向:离散动力系统稳定性理论及应用

斯模型的基础上,引入了货币政策因素,得到了“经济增长与货币政策综合模型”,该模型着重讨论了货币政策对宏观经济的影响。

特征值是线性代数中的一个重要内容,其较普遍地应用于研究线性经济模型的经济增长的均衡性.从经济意义上说,特征值可以看作各个变量稳定的发展速度.本文参考了文献[1]中的研究方法,并对文献[1]中所用的方法进行了修正和补充;文献[2]主要研究了菲利普斯曲线与货币政策目标选择,即失业、物价和经济增长的货币政策目标选择.经济增长是经济理论的焦点,也是货币政策调控的重点;本文通过对史密斯经济增长与货币政策综合模型解的特征及稳定性的分析研究,对比文献[3]中提到的经济增长与货币政策的综合模型,补充了文献[3]中的不足;作为与财政政策并驾齐驱的国家宏观调控政策之一,货币政策由于其对经济具有财政政策不可替代的总体影响和短期微调的特点,并随着我国市场经济体制的建立,其作用愈来愈大,对经济的影响相当巨大.因此,文献[4]和[5]对经济增长动因、货币政策、资产价格与经济增长的波动溢出效应给出了理论解释和效应分析。

关于货币政策、股票市场价格以及经济增长之间的关系,也有少数学者进行过研究.文献[6]以我国股票市场为研究对象,认为股票资产价格的上涨及波动受到经济及各项制度变革的基础性影响外,还受到以货币政策为代表的一系列宏观经济政策调控和政府针对证券市场自身的股市政策调控的影响.从增长率的分析表明,我国股票市场经过十几年的发展,已经逐渐成为经济发展的晴雨表.从波动性的分析表明,央行货币政策可以不直接干预股票市场,可以通过货币政策调控经济增长,从而起到间接调控股票市场资产价格的作用;文献[7]介绍了宏观经济学的基本知识;运用文献[8]和[9]中 MATLAB 理论知识进行运算和数值模拟,得出模型稳定判别的一些重要结论;文献[10]和[11]是关于经济学基本理论的介绍;文献[12-16]主要是差分方程相关知识的介绍,其中主要运用差分方程理论分析求解经济学实例,通过对差分方程理论和结论的引用和参考,分析文中经济学模型解的特征,从而得到全局渐进稳定的结论。

由于西方经济学和我国经济学有一定差距,通过参考一些外文文献,例如文献[17-22],对本文所涉及的经济学问题进行更好的说明.文献[17]论述了财政政策对外商投资的影响;文献[18]和[19]讨论了通货膨胀对经济增长的影响;文献[20]讨论了金融危机及经济案例分析;文献[21]论述了政治问

题对经济增长的影响;文献[22]讨论了公共债务政策对经济增长的影响.本文通过对有关经济学及差分方程理论类文献的参考和引用,很好地分析了本文中货币政策对经济增长的影响.最后,运用 MATLAB 软件对文中模型进行运算和数值模拟,得出文中模型稳定判别的重要结论。

## 1 史密斯经济增长与货币政策综合模型

考虑一个国家或地区的宏观经济,著名经济学家凯恩斯(Keynes)建立了如下宏观经济模型:

$$\begin{cases} Y = C + I \\ C = a + bI, a \geq 0, 0 < b < 1 \end{cases}$$

其中, $a$ 为基本消费水平, $b$ 为边际消费倾向.凯恩斯模型是一种静态宏观模型,不能完全反映经济现实,萨缪尔森(Samuelson)等经济学家在此基础上进行了更深入的研究,建立了各种宏观经济模型.1970年诺贝尔经济学奖获得者萨缪尔森教授对上述凯恩斯模型作了三点改进:一是将总消费、总投资中的公共消费、公共投资区分出来,作为新的经济总量,即政府支出,引入了均衡条件;二是将消费函数改为动态情形,三是增加了投资函数,得到如下经济模型:

$$\begin{cases} Y_t = C_t + I_t + G_t \\ G_t = a + bY_{t-1}, a \geq 0, 0 < b < 1, \\ I_t = q + k(C_t - C_{t-1}), k > 0 \end{cases}$$

许多著名经济学家建立并提出某一地区宏观经济模型,然而却鲜有将货币政策引进经济增长的综合模型;在其他条件不变的情况下,货币供给的增加将提高总需求,但这种总需求的增加并不一定使产出和就业增加,而可能只是导致通货膨胀.由美国经济学家史密斯提出的一种货币供应理论模型,它综合反映了金融资产供求状况的变动.史密斯模型也说明了货币以外的金融资产,即非货币金融资产的供求变动在货币供给量的决定中具有重要的地位.以下即为史密斯经济增长与货币政策综合模型。

在宏观经济模型的基础上,引进货币政策,就可以得到史密斯经济增长与货币政策综合模型.若用 $Y_t, C_t, I_t$ 和 $G_t$ 分别为 $t$ 期国民收入、个人消费、个人投资和政府支出; $R_t$ 为 $t$ 期利率, $H_t$ 为 $t$ 期货币需求量, $M_t$ 为 $t$ 期货币供给量,则史密斯经济增长与货币政策综合模型为:

$$\begin{cases} Y_t = C_t + I_t + G_t \\ C_t = bY_{t-1} \\ I_t = k(Y_{t-1} - Y_{t-2}) - cR_{t-1}, \\ R_t = R_{t-1} + h(H_{t-1} - M_{t-1}), \\ H_t = dY_{t-1} + (e - jR_t), \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中:参数  $b, k, c, h, d, e, j$  均为正的实常数,  $b$  为边际消费倾向,  $k$  为投资加速数,  $c$  为投资减速数,  $h$  为货币供需差对利率的影响系数,  $d$  为货国民收入对货币需求量的影响系数,  $e, j$  为利率对货币需求量的影响系数. 由式(1) 消去  $C_t, I_t, H_t$ , 可得关于  $Y_t, R_t$  的差分方程组:

$$\begin{cases} Y_t = (b+k)Y_{t-1} - kY_{t-2} - cR_{t-1} + G_t \\ R_t = (1-jh)R_{t-1} + dhY_{t-2} + h(e - M_{t-1}) \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} C_t = bY_{t-1} \\ I_t = -kY_{t-2} + kY_{t-1} - cR_{t-1} \end{cases} \quad (3)$$

若令  $x_1(t), x_2(t), x_3(t)$  为状态变量, 且记  $x_1(t) = Y_{t-2}, x_2(t) = Y_{t-1}, x_3(t) = R_{t-1}$ , 令  $u_1(t), u_2(t)$  为控制变量, 且记  $u_1(t) = G_t, u_2(t) = e - M_{t-1}$ , 令  $y_1(t), y_2(t)$  为输出变量, 且记  $y_1(t) = C_t, y_2(t) = I_t$ , 则由式(2)和式(3)可得状态空间模型为:

$$\begin{cases} x(t+1) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -k & b+k & -c \\ 0 & dh & 1-jh \end{bmatrix} x(t) + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & h \end{bmatrix} u(t) \\ y(t) = \begin{bmatrix} 0 & b & 0 \\ -k & k & -c \end{bmatrix} x(t) \end{cases} \quad (4)$$

式(4)中:

$$x(t) = (x_1(t), x_2(t), x_3(t))^T,$$

$$u(t) = (u_1(t), u_2(t))^T,$$

$$y(t) = (y_1(t), y_2(t))^T$$

分别为状态向量、控制向量和输出向量.

## 2 史密斯经济增长与货币政策综合模型的稳定性分析

为了研究史密斯经济增长与货币政策综合模型的稳定性, 下面设  $G_t = \bar{G}, e - M_{t-1} = \bar{M}$  为外生常量, 则式(4)中状态方程化为

$$\begin{cases} \begin{bmatrix} Y_{t-1} \\ Y_t \\ R_t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -k & b+k & -c \\ 0 & dh & 1-jh \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_{t-2} \\ Y_{t-1} \\ R_{t-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & h \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{G} \\ \bar{M} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} C_t \\ I_t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & b & 0 \\ -k & k & -c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_{t-2} \\ Y_{t-1} \\ R_{t-1} \end{bmatrix} \end{cases} \quad (5)$$

设式(5)有特解或平衡状态:  $Y_t = Y_e, R_t = R_e$ , 代入式(5)可得:

$$\begin{cases} \begin{bmatrix} Y_e \\ Y_e \\ R_e \end{bmatrix} = \frac{1}{cdh + jh - bjh} \begin{bmatrix} jh\bar{G} - ch\bar{M} \\ jh\bar{G} - ch\bar{M} \\ -dh\bar{G} + jh^2\bar{M} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} C_e \\ I_e \end{bmatrix} = \frac{1}{cdh + jh - bjh} \begin{bmatrix} b(jh\bar{G} - ch\bar{M}) \\ -c(-dh\bar{G} + jh^2\bar{M}) \end{bmatrix} \end{cases} \quad (6)$$

$$A^{-1} = \frac{1}{jh - bjh + cdh} \begin{bmatrix} jh - bjh + cdh - kjh & jh & -c \\ kjh & jh & -c \\ -kdh & dh & 1-b \end{bmatrix}$$

式(5)状态方程的特征方程为:

$$P(\lambda) = |\lambda I - A| = \lambda^3 + (jh - 1 - b - k)\lambda^2 + (b + 2k - bjh - kjh + cdh)\lambda + kjh - k = \lambda^3 + a_1\lambda^2 + a_2\lambda + a_3 \quad (7)$$

其中:  $a_1 = jh - 1 - b - k, a_2 = b + 2k - bjh - kjh + cdh, a_3 = kjh - k$ , 根据 Jury 判据的推论, 式(5)平衡状态全局渐近稳定的充要条件是:

$$\begin{cases} 1 + a_1 + a_2 + a_3 > 0 \\ 1 - a_1 + a_2 - a_3 > 0 \\ |1 - a_3|^2 > |a_2 - a_1a_3| \end{cases} \quad (8)$$

即有

$$\begin{cases} (1-b)jh + cdh > 0 \\ (1+b)(2-jh) + 2k(1-jh) + cdh > 0 \\ (1+kjh-k)(1-kjh+k) > | (bk-b+k+k^2-kjh)jh + (b+k)(1-k) + cdh | \end{cases} \quad (9)$$

由于  $0 < b < 1, c, d, e, j, h > 0$ , 因此上式中第一个式子显然成立, 故式(5)平衡状态渐近稳定的充要条件为各系数满足式(9)中后两个不等式. 由此, 我们得到如下结论:

**定理 1** 史密斯经济增长与货币政策综合模型(4)的平衡状态全局渐近稳定的充要条件为以下两个不等式同时成立:

$$(1)(1+b)(2-jh) + 2k(1-jh) + cdh > 0;$$

$$(2)(1+kjh-k)(1-kjh+k) > | (bk-b+k+k^2-kjh)jh + (b+k)(1-k) + cdh |.$$

## 3 史密斯经济增长与货币政策综合模型解的运动特征

在讨论史密斯经济增长与货币政策综合模型解的运动特征之前, 我们先给出如下引理.

**引理 1** 对于定常离散动力系统  $x(t+1) = Ax(t)$ , 其中,  $x \in R^n$ , 如果矩阵  $A$  的谱半径  $\rho(A) < 1$ , 则该系统的平衡点渐近稳定, 如果矩阵  $A$  的谱半径  $\rho(A) > 1$ , 则该系统的平衡点不稳定.

根据引理 1, 结合 Jury 判据, 对系统(4)从特征方程谱半径出发, 就可以获得解的运动状态, 进而得到系统全局渐进稳定的另一个充分性条件如下:

**定理 2** 对系统(4), 当正的实常数  $b, k, c, h, d, e, j$  满足下列四个条件之一时, 系统的平衡点是渐近稳定.

$$(1) D = E = 0, \text{ 并且 } |a_1| < 3 \text{ 或者 } |a_2| < |a_1| \text{ 或者 } |3a_3| < |a_2|;$$

$$(2) E^2 > 4DF, \text{ 并且 } |a_1 + \sqrt[3]{Y_1} + \sqrt[3]{Y_2}| < 3, a_1^2 - a_1(\sqrt[3]{Y_1} + \sqrt[3]{Y_2}) + \sqrt[3]{Y_1^2} + \sqrt[3]{Y_2^2} - \sqrt[3]{Y_1Y_2} < 9;$$



(3)  $E^2 = 4DF$ , 并且  $\left| a_1 + 2\sqrt{D}\cos\frac{\theta}{3} \right| < 3$ ,

$\left| a_1 + 2\sqrt{D}\left(\cos\frac{\theta}{3} + \sqrt{3}\sin\frac{\theta}{3}\right) \right| < 3$ ;

(4)  $E^2 < 4DF$ , 并且  $|Da_1 - E| < |D|$ ,  
 $|E| < 2|D|$ . 其中:

$a_1 = jh - 1 - b - k, a_2 = b + 2k - bjh - kjh + cdh,$

$a_3 = kjh - k, D = a_1^2 - 3a_2, E = a_1a_2 - 3a_3,$

$F = a_2^2 - 3a_1a_3$

$Y_1 = Da_1 + \frac{3}{2}(\sqrt{E^2 - 4DF} - E),$

$Y_2 = Da_1 - \frac{3}{2}(\sqrt{E^2 - 4DF} + E),$

$\theta = \arccos \frac{2Da_1 - 3E}{2\sqrt{D^3}}.$

**证明:** 根据离散动力系统的稳定性理论, 我们来分析式(5)特征根的情况. 式(5)的特征方程为:

$|\lambda I - A| = \lambda^3 + a_1\lambda^2 + a_2\lambda + a_3 = 0 \quad (10)$

(1) 当  $D = E = 0$  即  $a_2 = \frac{1}{3}a_1^2$  且  $a_3 = \frac{1}{9}a_1^3$  时,

特征方程(10)有三重实根:

$\lambda_0 = -\frac{a_1}{3} = -\frac{a_2}{a_1} = -\frac{3a_3}{a_2},$

对应特征向量  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ . 于是, 方程(5)的解为:

$$\begin{bmatrix} Y_{t-1} \\ Y_t \\ R_t \end{bmatrix} = \lambda_0^t (a_1\alpha_1 + b_1t\beta_1 + c_1t^2\gamma_1) + \begin{bmatrix} Y_e \\ Y_e \\ R_e \end{bmatrix} \quad (11)$$

式(11)中:  $a_1, b_1, c_1$  为任意常数并由初值确定. 由式(11)可知, 当:

①  $|\lambda_0| < 1$  时, 该解是非周期波动, 渐近稳定的;

②  $|\lambda_0| \geq 1$  时, 该解振荡, 不稳定.

(2) 当  $\Delta = E^2 - 4DF > 0$  时, 方程有个实数根和两个共轭虚根:

$\lambda_1 = \frac{-a_1 - (\sqrt[3]{Y_1} + \sqrt[3]{Y_2})}{3},$

$\lambda_2 = \frac{-a_1 + \frac{1}{2}(\sqrt[3]{Y_1} + \sqrt[3]{Y_2}) + \frac{\sqrt{3}}{2}(\sqrt[3]{Y_1} - \sqrt[3]{Y_2})i}{3} =$

$r(\cos\omega + i\sin\omega),$

$\lambda_3 = \frac{-a_1 + \frac{1}{2}(\sqrt[3]{Y_1} + \sqrt[3]{Y_2}) + \frac{\sqrt{3}}{2}(\sqrt[3]{Y_1} - \sqrt[3]{Y_2})i}{3} =$

$r(\cos\omega - i\sin\omega),$

其中:

$Y_1 = Da_1 + 3\left(\frac{-E + \sqrt{E^2 - 4DF}}{2}\right),$

$Y_2 = Da_1 + 3\left(\frac{-E - \sqrt{E^2 - 4DF}}{2}\right), i_2 = -1$

$r =$

$\frac{1}{3}\sqrt{\left\{\left[-a_1 + \frac{1}{2}(\sqrt[3]{Y_1} + \sqrt[3]{Y_2})\right]^2 + \left[\frac{\sqrt{3}}{2}(\sqrt[3]{Y_1} - \sqrt[3]{Y_2})\right]^2\right\}},$

$\tan\omega = \frac{-2a_1 + (\sqrt[3]{Y_1} + \sqrt[3]{Y_2})}{\sqrt{3}(\sqrt[3]{Y_1} - \sqrt[3]{Y_2})}$

三个特征值对应特征向量分别为  $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ , 于是, 方程(5)的解为:

$$\begin{bmatrix} Y_{t-1} \\ Y_t \\ R_t \end{bmatrix} = \lambda_1^t a_2\alpha_2 + r^t [(b_2\cos\omega t + c_2\sin\omega t)\beta_2 + (c_2\cos\omega t - b_2\sin\omega t)\gamma_2] + \begin{bmatrix} Y_e \\ Y_e \\ R_e \end{bmatrix} \quad (12)$$

式(12)中  $a_2, b_2, c_2$  为任意常数并由初值确定. 由式(12)可知, 当

①  $|\lambda_1| < 1, 0 < r < 1$  时, 该解是非周期波动, 渐近稳定的;

②  $|\lambda_1| < 1, r = 1$  时, 该解减幅振荡, 临界稳定;

③  $|\lambda_1| = 1, r = 1$  时, 该解等幅振荡, 临界稳定;

④  $|\lambda_1| > 1$  或  $r > 1$  时, 该解振荡, 不稳定.

(3) 当  $\Delta = E^2 - 4DF = 0$  时, 方程有三个实数根, 其中一对为重根:

$\lambda_1 = \frac{-a_1 - 2\sqrt{D}\cos\frac{\theta}{3}}{3},$

$\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{-a_1 - \sqrt{D}(\cos\frac{\theta}{3} + \sqrt{3}\sin\frac{\theta}{3})}{3},$

其中:

$\theta = \arccos T, T = \frac{2Da_1 - 3E}{2\sqrt{D^3}} (D > 0, -1 < T < 1).$

三个特征值对应特征向量分别为  $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3$ , 于是, 方程(5)的解为:

$$\begin{bmatrix} Y_{t-1} \\ Y_t \\ R_t \end{bmatrix} = (\lambda_1^t a_3\alpha_3 + \lambda_2^t b_3\beta_3 + \lambda_3^t c_3\gamma_3) + \begin{bmatrix} Y_e \\ Y_e \\ R_e \end{bmatrix} \quad (13)$$

式(13)中:  $a_3, b_3, c_3$  为任意常数并由初值确定. 由上式可知, 当

①  $|\lambda_1| \leq 1, |\lambda_2| = |\lambda_3| < 1$  时, 该解是非波动, 渐近稳定;

②  $|\lambda_1| > 1$  或  $|\lambda_2| = |\lambda_3| \geq 1$  时, 该解振荡, 不稳定.

(4) 当  $\Delta = E^2 - 4DF < 0$  时, 方程有三个相异实数根:

$\lambda_1 = -a_1 + \frac{E}{D}, \lambda_2 = \lambda_3 = -\frac{E}{2D}, D \neq 0,$

三个特征值对应特征向量分别为  $\alpha_4, \beta_4, \gamma_4$ ，于是，方程(5)的解为：

$$\begin{bmatrix} Y_{t-1} \\ Y_t \\ R_t \end{bmatrix} = \lambda_1^t a_4 \alpha_4 + (\lambda_2^t b_4 \beta_4 + c_4 t \gamma_4) + \begin{bmatrix} Y_e \\ Y_e \\ R_e \end{bmatrix} \quad (14)$$

式(14)中： $a_4, b_4, c_4$  为任意常数并由初值确定。

由式(14)可知，当

①  $|\lambda_1| \leq 1, |\lambda_2| \leq 1, |\lambda_3| \leq 1$  时，该解是非波动，渐近稳定的；

②  $|\lambda_1| > 1$  或  $|\lambda_2| > 1$  或  $|\lambda_3| > 1$  时，该解振荡，不稳定。

由(1)~(4)证明可知， $P(\lambda)=0$ (即  $A$  的特征多项式)的根全在复平面单位圆内，(即  $|\lambda_i| < 1, i=1,2,3$ )，则称  $P(\lambda)$  为稳定多项式或  $A$  为稳定矩阵，此时系统(5) 为稳定的。

一般地，根据引理 1，对于给定离散时间定常线性系统： $x(t+1)=Ax(t)$ ，如果  $P_n(\lambda)=0$ (即  $A$  的特征多项式)的根全在复平面单位圆内，(即  $|\lambda_i| < 1(i=1,2,3,\cdots,n)$ )，则称  $P_n(\lambda)$  为稳定多项式或  $A$  为稳定矩阵，此时系统称为稳定系统。

系统的稳定性问题是控制论研究的重要课题之一，因为任何一个实际系统在运行过程中的稳定状态，是该控制系统能否实现控制目标的重要因素。如果事前已经知道控制系统的稳定性态或者满足稳定性态的一些条件，就可以提前采取措施，改善系统状态的稳定性。“供给、需求、均衡、增长、发展”是经济学最基本、最核心的研究课题。本文通过对史密斯经济增长模型的稳定性分析，得到无论国民收入、利率、个人投资、收入、货币供需等的初始值为多少，只要它们的影响系数满足一定的条件，它们最终都可以趋于平衡状态。

4 数值例子

下面用一个例子说明结论的正确性。在史密斯经济模型式(5)中，取参数： $k=0.4, b=0.6, d=1, h=1, c=0.3, j=1, \bar{G}=16, \bar{M}=-2$ ，分别取初始条件：

- (1)  $Y_0 = Y_1 = 26, R_1 = 26$ ;
- (2)  $Y_0 = Y_1 = 20, R_1 = 20$ ;
- (3)  $Y_0 = Y_1 = 16, R_1 = 16$ ;

代入模型中可得特征值：

$\lambda_1 = 0, \lambda_2 = 0.5 - 0.6708i, \lambda_3 = 0.5 + 0.6708i$ ，  
对应特征向量：  
 $\alpha_1 = (-0.75, 0, 1)$ ;  
 $\alpha_2 = (1, 0.5000 + 0.6708i, 1)$ ;

$\alpha_3 = (1, 0.5000 - 0.6708i, 1)$ ;  
在此条件下，容易计算得平衡点为：  
 $(Y_e, R_e, C_e, I_e) = (23.7143, 21.7143, 14.2286, -6.5143)$ ，  
则

$$\begin{bmatrix} Y_{t-1} \\ Y_t \\ R_t \end{bmatrix} = 0.8365^t [k_i \cos 0.9309t + l_i \sin 0.9309t] \alpha_2 + (k_i \cos 0.9309t -$$

$$l_i \sin 0.9309t) \alpha_3 + \begin{bmatrix} Y_e \\ Y_e \\ R_e \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} C_{t+1} \\ I_{t+1} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0.6 & 0 \\ -0.4 & 0.4 & -0.3 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} Y_{t-1} \\ Y_t \\ R_t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_e \\ I_e \end{bmatrix}$$

当取三组不同初始值时：

- (1)  $k_1 = l_1 = 13$ ;
- (2)  $k_2 = l_2 = 10$ ;
- (3)  $k_3 = l_3 = 8$ 。

代入系统，并用 MATLAB 软件画出国民收入  $Y_t$ 、利率  $R_t$ 、个人消费  $C_t$  以及个人投资  $I_t$  和时间  $t$  的关系如图 1~4 所示。

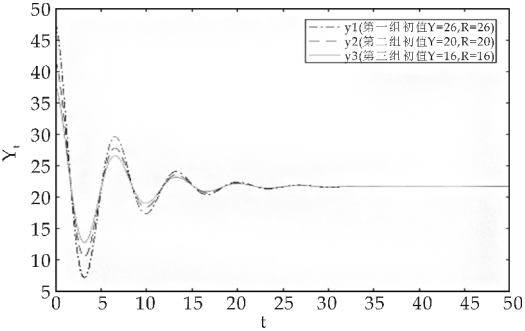


图 1 国民收入  $Y_t$  和时间  $t$  的图示

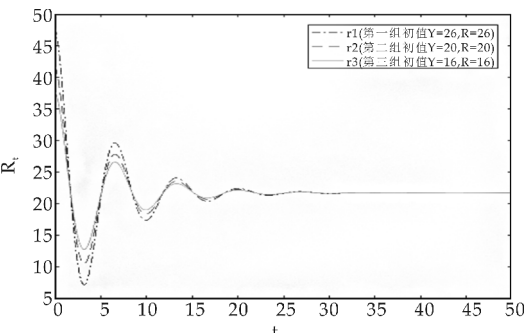


图 2 利率  $R_t$  和时间  $t$  的图示

从图 1~4 可以看到，即使初始值不同，但是随着时间的推移，该模型在平衡状态总是全局渐近稳定。在经过一段时间后，国民收入  $Y_t$ 、利率  $R_t$ 、个人消费  $C_t$  和个人投资  $I_t$  分别稳定到平衡状态  $Y_e, R_e, C_e, I_e$ 。

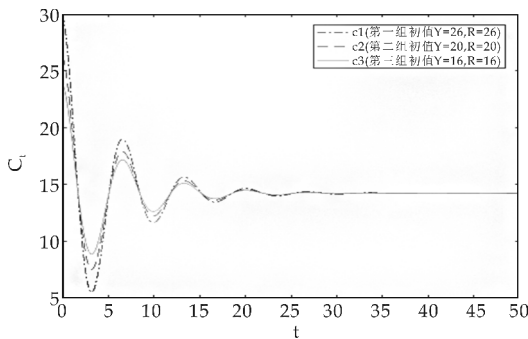


图 3 个人消费  $C_t$  和时间  $t$  的图示

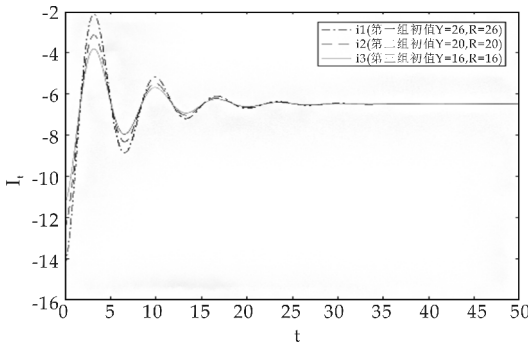


图 4 个人投资  $I_t$  和时间  $t$  的图示

$C_t$  和  $I_t$ .

在实际问题中,个人投资和利率均为正.而在图 1 中对国民收入求均衡点时假设了条件  $Y_{t-1}=Y_t=Y_e$ ,则出现了个人投资与利率符号相反,即一正一负,然而实际经济问题中,两期国民收入之间会有一个差值,这样就不会出现不符合实际意义的情况.所以,由于本文均衡条件的选取,导致利率均衡时投资出现负值,这个没有关系.在实际问题计算中,两期国民收入一般会有一个差值,这样计算出利率和投资就可以均为正.因此,在实际计算中,可将两期国民收入实际差值代入方程求解.

### 5 结论

本文主要对史密斯经济增长与货币政策综合模型进行了研究,分析了模型的稳定性并得到解的运动状态,给出判断系统稳定性的结论,丰富了文献[4]的结论.不仅在理论上给出系统式(4)运动状态性质的严密证明,而且用数值例子对经济现象进行了解释,数值例子也表明结论的正确性,通过 MATLAB 软件,绘制其数值解的图形,使得理论结果一目了然.

### 参考文献

[2] 王书华. 失业、物价和经济增长——中国的菲利普斯曲线与货币政策目标选择[J]. 唐山学院学报, 2007(1): 82-87.

[3] 龚德恩. 经济控制论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.

[4] 付岱山, 王 赫. 中国经济增长的动因——基于 AD-AS 模型的理论解释与事实分析[J]. 沈阳工业大学学报(社会科学版), 2012, 20(4): 289-300, 321.

[5] 唐瑞颖. 货币政策、资产价格与经济增长的波动溢出效应——基于 MGARCH-BEKK 模型[J]. 科技广场, 2016, 175(6): 116-120.

[6] 周 晖. 货币政策、股票资产价格与经济增长[J]. 金融研究, 2010, 356(2): 91-101.

[7] 曼 昆. 宏观经济学[M]. 7 版. 北京: 中国人民大学出版社, 2011.

[8] 王 晶. 经济控制论: 理论、应用与 MATLAB 仿真[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

[9] 张德丰. Matlab 数值分析与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.

[10] Uwe Hassler, D. N. Dejong, C. Dave. Structural macro-econometrics[J]. Journal of Economics, 2008, 94(1): 99-101.

[11] 多恩布什. 宏观经济学[M]. 6 版. 北京: 中国人民大学出版社, 1997.

[12] 赵良鹏. 几类高阶差分方程的振动性[D]. 太原: 山西大学, 2015.

[13] 刘万平. 几类高阶非线性差分方程的稳定性及应用[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.

[14] 安 静. 几类差分方程解的渐近性[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2013.

[15] 刘德龙. 浅谈差分方程常数线性系统在动态经济分析中的应用[J]. 经济研究导刊, 2011, 141(31): 5-12, 88.

[16] 邓志颖, 潘建辉, 沈世云. 差分方程在数学模型中的应用[J]. 科技信息, 2011, 376(20): 432-433, 435.

[17] Magdalena Rădulescu, Elena Druica. The impact of fiscal policy on foreign direct investments. Empiric evidence from romania [J]. Economic Research-Ekonomska Istraživanja, 2014, 27(1): 593-614.

[18] Robert Pollin, Andong Zhu. Inflation and economic growth: A cross-country nonlinear analysis[J]. Journal of Post Keynesian Economics, 2006, 28(4): 10-35.

[19] Joseph Mawejje, Musa Mayanja Lwanga. Inflation dynamics and agricultural supply shocks in Uganda[J]. African Journal of Economic and Management Studies, 2016, 7(4): 86-106.

[20] Jonas Čičinskas, Arūnas Dulkys. Financial crisis and new solutions in the european union: The case of a small country[J]. Lithuanian Annual Strategic Review, 2013, 11(1): 119-143.

[21] Elżbieta Kawecka-Wyrzykowska. Enhanced economic governance in the EU: Alternative to a political union? [J]. International Journal of Management and Economics, 2013, 37(1): 547-567.

【责任编辑: 陈 佳】

[1] 陶为群, 陶 川. 马克思经济增长模型中的特征值及其理论蕴涵[J]. 经济评论, 2011, 169(3): 5-11.

## 陕西科技大学举办 2017 林纸工业 高新技术与研究国际会议

2017 年 9 月 11 日至 12 日,由陕西科技大学主办的“2017 林纸工业高新技术与研究国际会议”在古都西安举行.会议由芬兰林纸工程师协会、北欧林纸集团、中国轻工信息中心协办,并得到 ABB(中国)有限公司、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等单位大力支持.

来自于芬兰、美国、加拿大、瑞典、澳大利亚等 5 个国家,华南理工大学、天津科技大学、北京林业大学、齐鲁工业大学、大连工业大学等 14 所科研院所和 30 余家造纸相关企业的 150 余位专家学者参加了此次会议.

在会议开幕式上,陕西科技大学校长马建中教

授代表学校热情欢迎与会的各位来宾,并对各位专家学者、企业领导及海内外朋友的到来表示衷心感谢;芬兰林产协会会长 Antti Lindqvist 就“芬兰林产工业及转型”进行了主题发言.

会议期间,22 位国内外知名专家学者共进行了 20 场学术报告,涉及生物质化学与材料、清洁生产及废弃物资源化利用、纳米技术及纳米材料、纸基功能材料、林纸工业新技术、林纸工业发展新动态、制浆和造纸设备、林纸教育国际化等主要议题.与会代表还就世界及中国造纸行业目前所面临的机遇和挑战进行了深入研讨和交流,这必将对造纸行业的发展产生积极影响.



图 1 参加会议代表合影留念



图 2 陕西科技大学校长马建中教授致辞