

- 中国科技论文统计源期刊
- 中国科学引文数据库来源期刊
- 《中国期刊网》、《中国学术期刊（光盘版）》全文收录期刊
- 《中国学术期刊综合评价数据库》全文收录期刊
- 《中文科技期刊全文数据库》收录期刊
- 《中国核心期刊（遴选）数据库》收录期刊
- 《中国科技论文在线》全文收录期刊
- 美国《化学文摘》（CA）收录期刊
- 俄罗斯《文摘杂志》（AJ）收录期刊
- 美国《史蒂芬斯全文数据库》（EBSCOhost）收录期刊
- 美国《乌利希国际期刊指南》（UPD）收录期刊
- 英国《食品科技文摘》（FSTA）收录期刊

陕西科技大学学报

Journal of Shaanxi University of Science & Technology

Shaanxi Keji Daxue Xuebao
(双月刊 1982年创刊) 第36卷 第6期 2018年12月25日出版

(Bimonthly Started in 1982)
Vol. 36 No. 6 Dec. 2018

主管单位：陕西省教育厅
主办单位：陕西科技大学

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

主 编：黄剑锋
副 主 编：杨 军

Chief Editor Huang Jian-feng
Associate Editor Yang Jun

编辑出版：《陕西科技大学学报》编辑部
国内发行：天津市大寺泉集北里别墅17号
联订服务部（邮政编码300385）
国外发行：中国国际图书贸易集团有限公司
北京市海淀区车公庄西路35号
（邮政编码100048）

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

Distributed Abroad By China International Book Trading Corporation
35, Chegongzhuang Xilu, P.O. Box 399,
Beijing 100048, China

通信地址：陕西省西安市未央大学园区
邮政编码：710021
电 话：（029）86168067
电子邮箱：xbbjb@sust.edu.cn

Address Weiyang University Park, Xi'an, Shaanxi, China
Postcode 710021
Telephone (029) 86168067
E-mail xbbjb@sust.edu.cn

印 刷：西安创维印务有限公司
国内定价：15.00元
国外定价：15.00美元

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

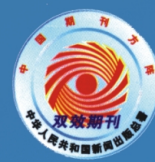
中国标准连续出版物号：ISSN 2096-398X
CN 61-1080/TS



陕西科技大学学报

第三十六卷 第六期（总第181期）

二〇一八年十二月



- 中国期刊方阵“双效期刊”
- 中国科技核心期刊
- 陕西省优秀科技期刊

CN 61-1080/TS

ISSN 2096-398X

CODEN SKDXAE

陕西科技大学学报

JOURNAL OF SHANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

SHANXI KEJI DAXUE XUEBAO

6

第36卷 第6期
VOL. 36 NO. 6

2018

陕西科技大学主办



目 次

· 轻工技术与工程 ·

- 三联吡啶锌配合物改性氧化纳米纤维素薄膜的溶剂致变色研究 李新平, 张 蒙, 张 召, 等(1)
- 云母粒径对芳纶云母纸基绝缘材料性能的影响 张美云, 袁世波, 宋顺喜, 等(6)
- MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料对高温烟气过滤性能研究 陆赵情, 张 楠, 谢 璠, 等(13)
- 羧甲基纤维素纤维吸附材料结构性能研究 王 建, 刘 敏, 孙健鹏, 等(19)
- 干燥方法对酸水解纤维素形貌及结构的影响 孟卿君, 郭凌华, 陈彦欣, 等(25)
- 缩水甘油醚交联改性胶原蛋白施胶剂的制备及其性能 陈 珂, 王学川, 李 伟, 等(30)

· 食品科学与生物工程 ·

- 两种乙酰化马铃薯淀粉流变及凝胶特性的对比研究 蒲华寅, 郭 瑾, 李艳芳, 等(36)
- 高分辨熔解技术在食品真实溯源检测中的应用 徐秦峰, 马西亚, 闵红卫, 等(42)
- 超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用法分析罗非鱼中抗生素残留 贾 玮, 张焱茜, 邹 力, 等(51)
- 基于 PDMS 编制多目标物核酸检测试纸的研究 唐蕊华, 刘丽娜, 张素凤, 等(56)
- S-DABO 类逆转录酶抑制剂的 Topomer CoMFA 及分子对接 仝建波, 王 洋, 雷 珊, 等(63)

· 化学与化学工程 ·

- KH-570 对阳离子丙烯酸树脂/醇酸树脂杂化乳液性能的影响 费贵强, 赵华登, 李小瑞, 等(71)

稀土铈/聚氨酯转光高分子材料的制备及发光性能研究	李运涛, 韩振斌, 阮方毅, 等(76)
一种弹性体包覆型滑爽硅微粉的制备与性能研究	安秋凤, 刘 倩, 王笑鸽, 等(82)
4-芳硫基吡喃酮类化合物的合成研究	张 金, 庄瑜瑜, 马养民, 等(87)
一种基于联苯四羧酸配体的 Co 配合物的合成、表征及磁性研究	马养民, 徐 历, 康祎璠, 等(93)
渤海稠油油田聚合物驱阶段注采特征研究	敖文君, 阚 亮, 田津杰, 等(98)
碳封存过程中溶蚀作用对岩石渗透性的影响	田 巍, 邓瑞健, 李中超, 等(103)
• 材料科学与工程 •	
铈掺量对羟基磷灰石结构及吸附性能的影响	殷海荣, 张 森, 白建光, 等(110)
$\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的形貌演变与光学性能研究	史永胜, 吴 丹, 曹舒尧(116)
球状 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结的制备及其吸附性能研究 ..	任慧君, 王 琛, 谈国强, 等(123)
改性氧化石墨烯对轻质水泥基复合材料结构及性能的影响	吕生华, 雷 颖, 朱琳琳, 等(129)
Ga 对 Al-Mg-Sn 合金腐蚀行为和力学性能的影响	朱建锋, 卢 博, 杨 波, 等(136)
CF 表面改性及 PVD 法制备 Al 涂层的研究	张伟刚, 赵雪妮, 刘军鹏, 等(141)
• 机械、电气工程与信息技术 •	
3-PPR 平面并联机构运动学与误差分析	郑甲红, 刘杰林, 李 均, 等(147)
蒸发壁式超临界水氧化能量回收的模拟研究	陈海峰, 陈久林(154)
基于 FPGA 与 Qsys 的宽带高精度频率计的设计与实现	张俊涛, 王 帅(163)
基于偏微分法的光度立体三维重建	李 健, 张博文, 何 斌(170)
• 物理与数学科学 •	
一类具有常数免疫输入的病毒-免疫应答动力学模型分析	李亚男, 王晓琴, 李健全(176)



Journal of Shaanxi University of Science & Technology

Published on Dec. 25, 2018

Vol. 36

No. 6

Sum No. 181

CONTENTS

Study on solvatochromic research of oxidized cellulose nanofibril film modified by terpyridine-zinc complex	LI Xin-ping, ZHANG Meng, ZHANG Zhao, et al(1)
Influence of mica particle size on the properties of aramid mica paper-based insulation materials	ZHANG Mei-yun, YUAN Shi-bo, SONG Shun-xi, et al(6)
Study on filtration performance of MIL-101(Cr)/PI fiber paper-based composites for hot gas	LU Zhao-qing, ZHANG Nan, XIE Fan, et al(13)
Study on structural properties of carboxymethyl cellulose fiber adsorbent material	WANG Jian, LIU Min, SUN Jian-peng, et al(19)
Effect of drying method on morphology and structure of acid hydrolyzed cellulose	MENG Qing-jun, GUO Ling-hua, CHEN Yan-xin, et al(25)
Preparation and properties of sizing agent by crosslinking of modified collagen with glycidyl ether	CHEN Ke, WANG Xue-chuan, LI Wei, et al(30)
Comparative study on rheological and gel properties of two kinds of acetylated potato starch	PU Hua-yin, GUO Jin, LI Yan-fang, et al(36)
Applications of high resolution melting technique in food authentication and food traceability	XU Qin-feng, MA Xi-ya, MIN Hong-wei, et al(42)
Simultaneous determination of antibiotics drug residues in tilapia by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry	JIA Wei, ZHANG Yan-xi, ZOU Li, et al(51)
Preparation of nucleic acid-based multiplex targets detection strip using polydimethylsiloxane	TANG Rui-hua, LIU Li-na, ZHANG Su-feng, et al(56)
Topomer CoMFA and molecular docking of S-DABO reverse transcriptase inhibitors	TONG Jian-bo, WANG Yang, LEI Shan, et al(63)
Effect of KH-570 on properties of cationic acrylic resin/alkyd resin hybrid emulsion	FEI Gui-qiang, ZHAO Hua-deng, LI Xiao-rui, et al(71)
Study on preparation and optical properties of rare earth europium modified polyurethane luminescent materials	LI Yun-tao, HAN Zhen-bin, RUAN Fang-yi, et al(76)

Study on preparation and properties of an elastomer coated sliding silicon micropowder	AN Qiu-feng , LIU Qian , WANG Xiao-ge , et al (82)
Study of synthesis of 4-arylthio-2 <i>H</i> -pyran-2-one derivatives	ZHANG Jin , ZHUANG Yu-yu , MA Yang-min , et al (87)
Synthesis,structure and magnetic property of Co complex based on tetracarboxylic-biphenyl ligand ...	MA Yang-min , XU Li , KANG Yi-fan , et al (93)
Study of the performance characteristics of injection and production on different stages in polymer flood- ing of Bohai heavy oil field	AO Wen-jun , KAN Liang , TIAN Jin-jie , et al (98)
The influence of dissolution on rock permeability during carbon dioxide geological storage	TIAN Wei , DENG Rui-jian , LI Zhong-chao , et al (103)
Effect of cerium content on hydroxyapatite structure and adsorption property	YIN Hai-rong , ZHANG Sen , BAI Jian-guang , et al (110)
Morphology evolution and optical properties of Na _{0.5} Sr _{0.25} NbO ₃ :0.03Eu ³⁺ phosphors	SHI Yong-sheng , WU Dan , CAO Shu-yao (116)
Study on fabrication and adsorptive performance of spherical BiOCl/Bi ₂ O ₃ heterojunction	REN Hui-jun , WANG Chen , TAN Guo-qiang , et al (123)
Effect of modified graphene oxide on structure and properties of lightweight cement composites	LV Sheng-hua , LEI Ying , ZHU Lin-lin , et al (129)
Influence of gallium on corrosion behavior and mechanical properties of Al-Mg-Sn alloy	ZHU Jian-feng , LU Bo , YANG Bo , et al (136)
Study on surface modification of carbon fiber and preparation of Al coating by PVD method	ZHANG Wei-gang , ZHAO Xue-ni , LIU Jun-peng , et al (141)
Kinematics and error analysis of 3-PPR planar parallel mechanism	ZHENG Jia-hong , LIU Jie-lin , LI Jun , et al (147)
Simulation and optimization on energy recovery of the transpiring-wall supercritical water oxidation ...	CHEN Hai-feng , CHEN Jiu-lin (154)
Design and implementation of wide-band and high-precision frequency meter based on FPGA and Qsys	ZHANG Jun-tao , WANG Shuai (163)
Photometric stereo 3D reconstruction based on partial differential method	LI Jian , ZHANG Bo-wen , HE Bin (170)
Analysis of a class of virus-immune response dynamic model with constant immune input	LI Ya-nan , WANG Xiao-qin , LI Jian-quan (176)

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0001-05

三联吡啶锌配合物改性氧化纳米纤维素 薄膜的溶剂致变色研究

李新平¹, 张 蒙¹, 张 召¹, 宋发发¹, 陈立红²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过制备 Zn(Ⅱ)N,N-二甲基-4-[2,2':6',2''-三联吡啶]-4'-基苯胺(简称三联吡啶锌配合物),并将其用于配位键改性 TEMPO-氧化纤维素纳米纤丝,得到具有荧光性能的改性纤维素纳米纤丝,抽滤得到三联吡啶锌配合物改性纳米纤维素薄膜(改性薄膜).借助红外光谱、X 射线衍射仪对产物进行结构表征,用紫外吸收光谱、荧光光谱研究其光学性能,通过 SEM 观察产物的表面形貌.结果表明,三联吡啶锌配合物成功地通过配位键改性氧化纤维素纳米纤丝,并且纳米尺度没有发生变化,所得到的改性薄膜具有良好的溶剂致变色性能,在不同溶剂的刺激下,改性薄膜的荧光光谱会发生明显变化.

关键词:三联吡啶锌配合物; TEMPO-氧化纤维素纳米纤丝; 荧光薄膜; 溶剂致变色

中图分类号:TS102.6 **文献标志码:**A

Study on solvatochromic research of oxidized cellulose nanofibril film modified by terpyridine-zinc complex

LI Xin-ping¹, ZHANG Meng¹, ZHANG Zhao¹, SONG Fa-fa¹, CHEN Li-hong²

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

Abstract: The zinc(II)N,N-dimethyl-4-[2,2':6',2''-terpyridine]-4'-yl aniline (terpyridine-zinc complex) is prepared, and used to modify TEMPO-oxidized cellulose nanofibril by coordination bond, then the modified cellulose nanofibril with fluorescence property is obtained. Finally, terpyridine-zinc complex grafted cellulose nanofibril film (modified film) is acquired by vacuum filtration. The structure of the product is characterized using IR and X-ray diffraction (XRD). The optical property of the product is studied by UV absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The surface morphology of the product is observed by SEM. The

* 收稿日期:2018-07-17
基金项目:国家自然科学基金项目(31370578,21703131); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划项目(2014JZ013); 陕西省科技厅重点实验室科研计划项目(2011HBSZS014)
作者简介:李新平(1965—),男,新疆库尔勒人,教授,博士生导师,研究方向:纤维素功能材料

results show that the TEMPO-oxidized cellulose nanofibril is successfully modified by coordination bonds using terpyridine-zinc complex, and its nanoscale has not changed. The modified film with good solvatochromic performance was obtained. The fluorescence spectrum of the modified film would occur obvious changes under the stimulation of different solvents.

Key words: terpyridine-zinc complex; TEMPO-oxidized cellulose nanofibril; fluorescent film; solvent-induced discoloration

0 引言

纤维素是自然界中来源最丰富、分布最广泛、可再生的天然高分子材料,广泛存在于棉花、木材、亚麻、草类等植物细胞壁中^[1,2]. 纤维素大分子的结构分为若干个密度较大、分子链取向良好的结晶区和密度较小、对强度贡献较小的无定形区,一个结晶区可以被看作微晶体^[3]. 纤维素纳米纤丝是由天然纤维素在极大的机械作用下,或是预处理结合机械作用剥离出来的,直径达到纳米水平的纤维素功能材料^[4,5]. 但是,将纤维素不经预处理直接进行机械解离需要消耗巨大能量,并且得到的纤维素纳米纤丝存在尺寸不均,因此更多的是预处理结合机械法制备^[6-8].

TEMPO-氧化^[9]纤维素纳米纤丝,是一种预处理结合机械法制备出来的纳米纤维素,相比于未经过氧化预处理的纳米纤丝,氢键含量相对较少,相当一部分被氧化为醛基或是羧基基团,在制备的过程中,节省能耗,且更易于分散,得到的产物更加均一、透明.

氧化纤维素纳米纤丝在分散状态下是均一、透明的凝胶状,用真空抽滤的方法可以得到透明的纳米纸,又可称之为薄膜. 纤维素纳米纤丝薄膜具有高的透光率和透明度以及优异的力学性能,在光学方面有着巨大的应用价值.

三联吡啶配体及其金属衍生物由于分子内大 π 键的存在,具有良好的配位和发色能力^[10]. 因此,合成 $\text{Zn}(\text{II})\text{N}, \text{N}$ -二甲基-4-[2,2':6',2''-三联吡啶]-4'-基苯胺(简称三联吡啶锌配合物)^[11],并将其用于对氧化纳米纤维素进行配位键改性,得到具有荧光效应的三联吡啶锌配合物改性 TEMPO 氧化纳米纤维素薄膜(简称改性薄膜). 改性薄膜不仅保留了三联吡啶锌配合物的光学特性,而且有着纳米纤维素薄膜柔软、可降解的特点,在柔性光学和传感材料方面有着良好的应用前景^[12].

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

(1) 主要原料: TEMPO-氧化纤维素纳米纤丝,宁波艾特米克锂电科技有限公司; 2-乙酰基吡啶,色谱纯; 对二甲胺基苯甲醛,二甲基亚砜(DMSO),乙醇, KOH, NH_3 , 三氯甲烷, 正己烷, 均为 AR.

(2) 主要仪器: 78-1 磁力加热搅拌器, 江苏省金坛市正基仪器有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 郑州长城科工贸有限公司; SHZ-D (III) 循环水式多用真空泵, 河南省予华仪器有限公司; DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科技有限公司; X-射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; Vertex70 红外光谱仪, 德国布鲁克公司; AI-7000-NGD 伺服多功能材料高低温控制试验机, 高特威尔有限公司; FS5 荧光光谱仪, 英国爱丁堡; Carry 5000 紫外-可见-近红外分光光度计, 美国安捷伦.

1.2 $\text{Zn}(\text{II})\text{N}, \text{N}$ -二甲基-4-[2,2':6',2''-三联吡啶]-4'-基苯胺(三联吡啶锌配合物)的合成

将 0.040 mol (6.0 g) 的对二甲胺基苯甲醛溶于 200 mL 的无水乙醇, 搅拌均匀后倒入 500 mL 圆底烧瓶内, 再加入 0.080 mol (9.68 g) 2-乙酰基吡啶, 继续搅拌至溶解. 称取 0.102 mol KOH (6.8 g, 分析纯) 固体溶于乙醇中, 倒入圆底烧瓶, 在反应液中通入 716 mL NH_3 , 室温下搅拌 30 h. 反应结束后, 将得到的产物过滤, 用乙醇洗涤若干次之后, 过滤得到淡黄色固体, 在室温下用正己烷洗涤, 45 °C 下真空干燥过夜. 沉淀物可以溶解在三氯甲烷和正己烷混合液中.

取 100 mL 的圆底烧瓶, 加入三联吡啶配体 2.6×10^{-4} mol (0.090 g), 12 mL 二氯甲烷, 搅拌至充分溶解. 称取 3.0×10^{-4} mol ZnCl_2 (0.04 g) 溶于 10 mL 乙醇中, 混合, 50 °C 下搅拌 3 h. 反应结束后, 过滤得到橘黄色的沉淀物, 将沉淀物分别用水、甲醇和乙醚进行洗涤, 45 °C 下真空干燥过夜, 即可得到三联吡啶锌配合物, 反应过程如图 1 所

示.

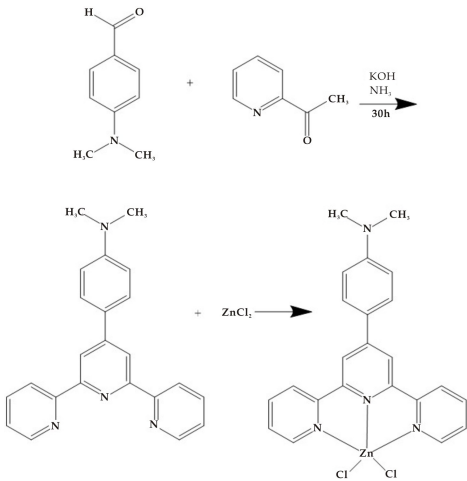


图 1 三联吡啶锌配合物的合成

1.3 三联吡啶锌配合物改性纳米纤维素薄膜(改性薄膜)的制备

取 3.0 g(质量分数为 0.8%)TEMPO-氧化纤维素纳米纤丝,用 10 mL 的 DMSO 分散开,称取 6.5 mg 的三联吡啶锌配合物固体溶于 DMSO 中,混合液搅拌过夜,得到均一透明的橘黄色悬浮液,抽滤得到透明的橘黄色的改性薄膜,反应过程如图 2 所示.

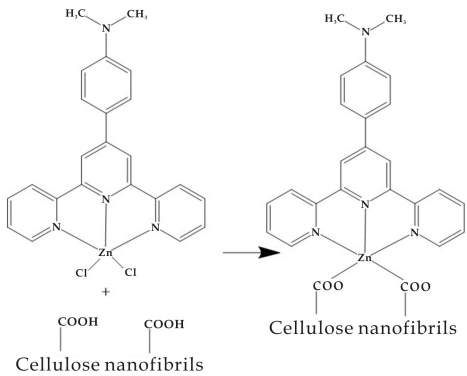


图 2 改性薄膜的制备

2 结果与讨论

2.1 三联吡啶锌配合物改性氧化纳米纤维素薄膜的结构表征

将得到的三联吡啶配体,三联吡啶锌配合物,改性薄膜和未改性薄膜(没有用三联吡啶锌配合物改性的氧化纳米纤维素薄膜)分别进行红外光谱的测定,配体和配合物粉末进行 KBr 压片,薄膜用固体支架进行测试,得到的谱图如图 3 所示.由图 3 可知,在三联吡啶配体的谱图中,1 589 cm^{-1} 、1 467 cm^{-1} 、1 438 cm^{-1} 是吡啶基团的伸缩振动峰,790 cm^{-1} 为苯环的面外弯曲振动峰,表明化合

物中存在苯环和吡啶基团^[10],同样的,三联吡啶锌配合物的谱图中在 1 597 cm^{-1} 、1 425 cm^{-1} 和 788 cm^{-1} 处也存在吸收峰,说明成功合成了三联吡啶锌配合物.

相对于未改性薄膜,改性氧化纳米纤维素薄膜的红外光谱中,3 361 cm^{-1} 、1 610 cm^{-1} 、1 417 cm^{-1} 和 1 016 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱甚至消失,说明了三联吡啶锌配合物的锌离子与氧化纳米纤维素分子中的羧基基团进行了配位组装.因此,可以说明三联吡啶锌配合物成功改性氧化纳米纤维素.

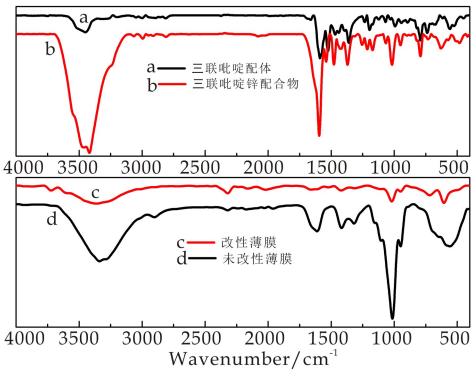


图 3 红外光谱表征

图 4 为薄膜的 X 射线衍射图谱.从图 4 可以看出,相对于未改性薄膜来说,改性薄膜的峰型未发生改变,峰的位置也没有移动.因此可以说明,三联吡啶锌配合物改性对氧化纳米纤维素的晶型结构并没有影响.

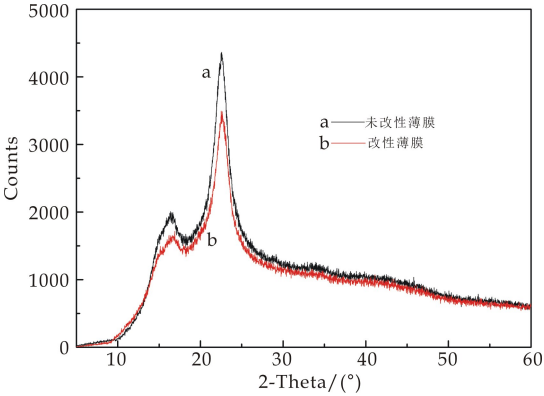


图 4 薄膜的 X 射线衍射图谱

2.2 薄膜的光学性质

将两种薄膜和三联吡啶锌配合物用紫外-可见-近红外分光光度计测定其紫外-可见吸收光谱图,结果如图 5 所示.图 6 为薄膜的透光率测试,照片是将两种薄膜置于标志物上拍照所得,其中图 6 (a)为未改性薄膜,图 6(b)为改性薄膜.未改性薄膜在可见光区没有吸收峰,说明未改性薄膜是无色

透明的,且没有荧光性质.改性薄膜从 600 nm 附近就开始出现吸收,与三联吡啶锌配合物的吸收光谱一致.因此,由于三联吡啶锌配合物的添加,改变了薄膜的颜色,且改性薄膜的荧光性质也是来自于三联吡啶锌配合物.改性后的薄膜呈橘黄色,这一观点在图 6 中也得到验证^[13],可以看出,相对于未改性薄膜,改性薄膜在 550 nm 以上具有很好的透光率,因为三联吡啶锌配合物的改性,薄膜的颜色发生变化,所以改性薄膜在 550 nm 之前的透光率发生了急剧的下降,但是从拍摄图片来看,透过这两种薄膜,均可以清晰地看到标志物的形貌.因此,三联吡啶锌配合物改性只是改变了薄膜的颜色,对改性薄膜的透明度影响不大.

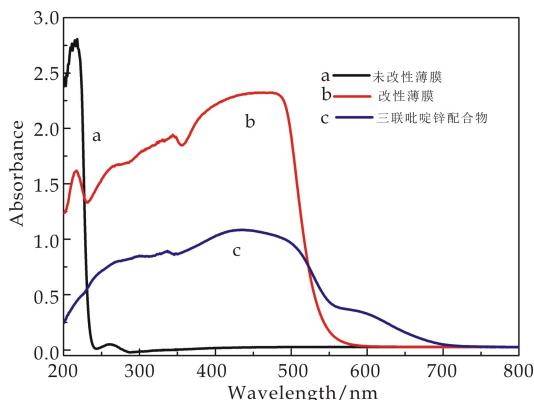


图 5 三联吡啶锌配合物及薄膜的紫外-可见吸收光谱

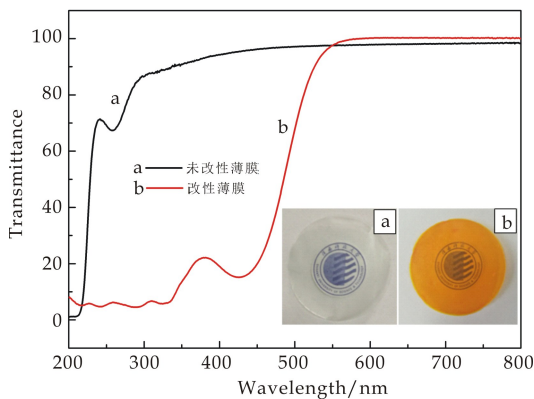


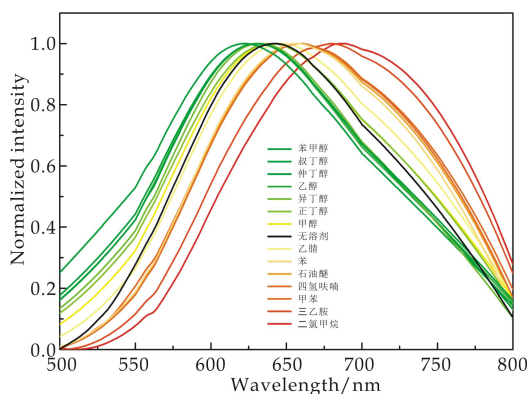
图 6 薄膜的透光率

图 7 为不同溶剂下的荧光发射图谱,其中图 7 (a)为不同溶剂下改性薄膜的荧光发射图谱,图 7 (b)为不同溶剂下三联吡啶锌配合物的荧光发射图谱.图中所有样品的发射光谱均为激发波长为 350 nm 测试所得.从图 7(a)可以看出,改性薄膜在没有滴加溶剂的时候,发射光谱的峰位置在 643 nm,在不同溶剂的作用下,改性薄膜的荧光发射光谱会发生变化.这说明,经过三联吡啶锌配合

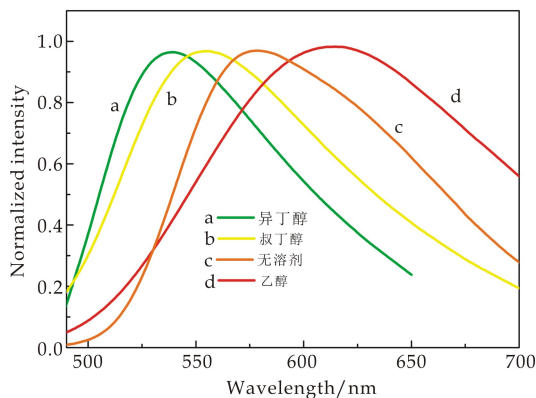
物改性之后,薄膜不仅出现荧光效应,并且对不同的溶剂会有不同的响应^[14].

当所选择的溶剂为醇类,发现改性薄膜的荧光光谱的峰位发生蓝移,溶剂为非醇类时,改性薄膜的荧光光谱峰位发生红移,这是由于^[15]溶剂在刺激改性薄膜时,溶剂分子的结构不同,三联吡啶锌配合物与纤维素分子之间的连接键会发生改变,导致分子偶极矩发生变化,且改变的程度不同,因此导致荧光光谱的峰位发生不同程度的移动.

改性薄膜的溶剂致变色性能来源于三联吡啶锌配合物,但是由于锌配合物是通过配位键改性纳米纤维素,因此改性薄膜的溶剂致变色现象与三联吡啶锌配合物并不是完全一致,如图 7(b)所示.



(a)不同溶剂下改性薄膜的荧光发射图谱



(b)不同溶剂下三联吡啶锌配合物的荧光发射图谱

图 7 不同溶剂的荧光发射图谱

2.3 薄膜的力学性能

图 8 为薄膜的力学性能检测,将薄膜剪成条状,进行拉力测试,得到应力-应变曲线图.从图 8 可以看出,未改性的氧化纳米纤维素薄膜的断裂伸长率为 11.3%,断裂强度为 38.8 MPa,改性之后断裂伸长率为 12.7%,断裂强度为 30.1 MPa.这说明三联吡啶锌配合物的改性使纤维素纳米纤维的强度有所减弱,但是弹性形变增加,也就是韧性

增加.

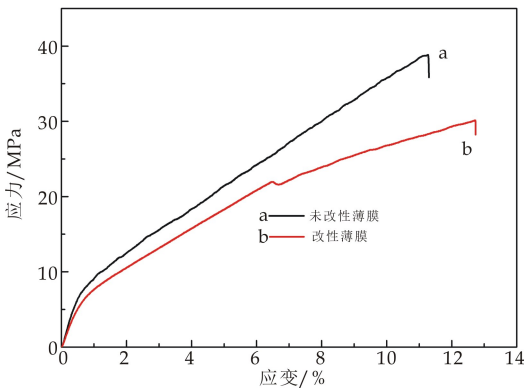
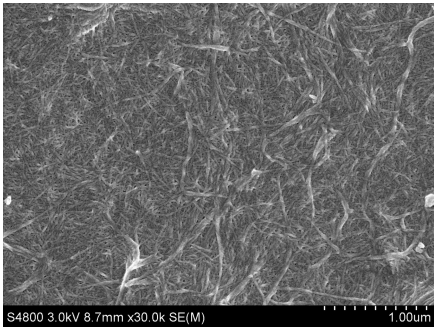


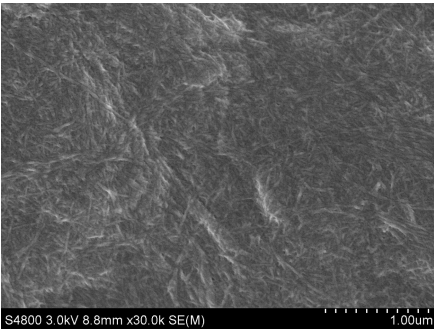
图 8 薄膜的应力-应变图

2.4 薄膜的表面形貌

图 9 为薄膜的 SEM 图. 随机取薄膜上的一小块,通过扫描电子显微镜观察其表面形貌. 从图 9 可以看出,三联吡啶锌配合物的改性并未对纤维素纳米纤丝的纳米尺度产生影响. 从图 9(a)看,纤维素纳米纤丝在成膜之时,每一根之间紧密缠绕,形成致密的交织结构,即我们肉眼所见的透明薄膜;从图 9(b)看,纳米纤丝之间的结合更加致密. 这是由于三联吡啶锌配合物的添加,纤维素大分子之间的结合更加紧密,这也说明了,虽然改性薄膜的颜色变成了橘黄色,但是透明度并没有发生变化.



(a)未改性薄膜



(b)改性薄膜

图 9 薄膜的 SEM 图

3 结论

(1)合成了一种三联吡啶锌配合物,并将其用于改性氧化纤维素纳米纤丝,得到了一种具有荧光特性以及溶剂检测性能的改性薄膜.

(2)使用红外和 XRD 对产物进行表征,表明成功合成了三联吡啶锌配合物,并且成功改性氧化纤维素纳米纤丝,得到改性薄膜. 对改性薄膜进行了紫外吸收和荧光光谱检测,表明了改性薄膜具有良好的紫外吸收及溶剂检测性能.

(3)对薄膜进行了力学性能的检测和表面形貌的分析,改性薄膜的强度相对于未改性薄膜来说有所下降,但是韧性增加;其纳米尺度没有发生变化,并且由于改性作用,氧化纤维素纳米纤丝之间的较之更为致密.

参考文献

[1] 朱晶航. 酶预处理对马尾松纤维细胞壁结构及微纤丝制备的影响研究[D]. 西安:陕西科技大学,2017.

[2] 陈家杰. 酶促麦草纤维素微纤丝制备、结构及性能的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2017.

[3] 裴继诚. 植物纤维化学[M]. 4 版. 北京:中国轻工业出版社,2014.

[4] 江泽慧,王汉坤,余 雁,等. 植物源微纤化纤维素的制备及性能研究进展[J]. 世界林业研究,2012,25(2):46-50.

[5] 周素坤,毛健贞,许 凤,等. 微纤化纤维素的制备及应用[J]. 化学进展,2014,26(10):1 752-1 762.

[6] Tian Cuihua, Yi Jianan, Wu Yiqiang, et al. Preparation of highly charged cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with acid hydrolysis pretreatments[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 485-492.

[7] Reddy K O, Zhang J, Zhang J, et al. Preparation and properties of self-reinforced cellulose composite films from α -gave microfibrils using an ionic liquid[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 114(8): 537-545.

[8] 李珊珊,张 洋,王 超,等. 纤维素酶协同机械法制备微/纳纤丝[J]. 天津农业科学,2013,19(11):4-8.

[9] 杨贯羽,郭彦春,武光辉,等. 氮氧自由基 TEMPO: 选择氧化醇的高效有机小分子催化剂[J]. 化学进展,2007,19(11):1 727-1 735.

[10] 张永强. 三联吡啶锌配合物的合成、结构、性质及其与牛血红蛋白相互作用的研究[D]. 广西:广西大学,2017.

[11] Sandip Bhowmi, Biswa Nath Ghosh, Varpu Marjomaki, et al. Nanomolar pyrophosphate detection in water and in a self-assembled hydrogel of a simple terpyridine- Zn^{2+} complex[J]. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(15), 5 543-5 546.



* 文章编号:2096-398X(2018)06-0006-07

云母粒径对芳纶云母纸基绝缘材料性能的影响

张美云, 袁世波, 宋顺喜, 杨 斌, 聂景怡, 谭蕉君

(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)

摘 要:以两种不同产地云母为原料,分别对其粒径、形貌、化学结构、结晶性能、热稳定性等表征分析,并制备出芳纶云母纸,研究云母粒径对纸张力学性能及绝缘性能的影响.结果表明,不同产地云母原料及其粒径对芳纶云母纸的性能具有较大影响,云母鳞片物相较纯,结晶度高,径厚比较大,剥片完整,有利于提高芳纶云母纸力学性能及绝缘性能,而不同粒径云母粉相较于云母鳞片来说其纯度较低,剥片程度低,碎片化严重,会降低芳纶云母纸性能.此外,随着粒径的降低,云母层片状结构受破坏进而产生细碎化,块状细颗粒增多,填充在纤维间阻碍芳纶纤维间的结合,导致芳纶云母纸力学性能及绝缘性能的下降.

关键词:云母;芳纶纤维;粒径;绝缘;力学强度

中图分类号:TS761.2

文献标志码:A

Influence of mica particle size on the properties of aramid mica paper-based insulation materials

ZHANG Mei-yun, YUAN Shi-bo, SONG Shun-xi, YANG Bin, NIE Jing-yi, TAN Jiao-jun

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking 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)

Abstract: The particle size, morphology, chemical structure, crystallization property and thermal stability of mica from two different producing areas were characterized and analyzed respectively. The aramid mica paper was then prepared by using them, and the effect of mica particle size on the mechanical and dielectric properties of the paper were studied. The results show that mica raw materials and their particle size in different producing areas have a great influence on the performance of aramid mica paper. The scale of mica is relatively pure, with high crystallinity, larger diameter and thickness, and complete shedding, which is helpful to improve the mechanical and dielectric properties of aramid mica paper, while compared with the scales of mica, different particle sizes of mica powder have lower purity, lower degree of shredding and serious fragmentation, which will reduce the properties of aramid mica paper.

* 收稿日期:2018-08-03

基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308300);国家自然科学基金项目(31670593,31700513);陕西省科技厅重点研发计划项目(2017GY-140)

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

In addition, with the decrease of the particle size, the mica sheet structure is damaged and further fragmentation occurs. The massive fine particles increase, which impedes the binding between the fibers and impedes the bonding between the aramid fibers, resulting in a decrease in mechanical dielectric properties of the aramid mica paper.

Key words: mica; aramid; particles size; insulation; physical property

0 引言

云母是云母族矿物的统称, 包含钾、铝、镁、铁、锂等金属元素, 属于层状硅酸盐类矿物, 其晶体结构由两层硅氧四面体中间夹着一层铝氧八面体构成, 化学结构式为 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$. 云母沿正离子所在平面方向具有完全解理性, 可完全剥离, 晶体内组分基本以氧化物的形式存在, 在水中难以电离. 独特的晶体结构决定了其优异的化学稳定性、耐温性(可满足 600 °C 以上高温)和绝缘性能, 是一种重要的耐高温绝缘材料^[1-4], 广泛用于电气绝缘材料、航空、冶金、建材、轻工等领域^[5,6].

云母纸是传统云母绝缘材料的基础制品, 保持了云母原料优良的电气性能, 是高级安全电缆、大型电机、家用电器等领域不可缺少的绝缘材料^[7,8]. 但云母界面结合力差, 成纸强度较低, 一般需要加入补强材料以提高其强度. 传统采用胶黏剂进行补强的方式较为简单, 但胶黏剂耐高温性能差, 会降低材料的绝缘性能及高温下的使用寿命, 因此, 采用先进的制造工艺, 优化绝缘材料结构, 研发新型云母复合绝缘材料, 以满足电气绝缘材料长期承受电、热、机械及各种苛刻运行工况的要求显得尤为必要^[9-11].

芳纶云母纸是以芳纶纤维作为补强材料, 与云母混合制浆后抄造制备的新型云母纸基复合绝缘材料. 芳纶纤维是一种高分子聚合物纤维, 具有高强度、高模、高韧性、耐酸碱等优良性能, 同时还具有优异的绝缘性能和耐高温性能^[12,13], 以芳纶纤维作为增强相制备的芳纶云母纸具备较高的机械强度、耐高温性能、介电强度等, 补强效果较好, 可用于对绝缘材料有较高要求的电气行业, 如电动机、发电机、高压电气绝缘、耐高温电器等^[14,15]. 国内对芳纶云母纸研究较少, 张小伟等^[16]选用不同粒度的云母进行抄纸, 发现粒度较大的云母抄造的云母纸抗张强度较高. 在粒度 +20 目、+20+40 目、+40+60 目云母鳞片比例为 4:1:1 时, 云母纸的抗张强度和击穿强度有显著提高, 在添加芳纶纤维补强后, 采用不同粒级云母鳞片复配发现当大于 0.6 mm、0.4~0.6 mm、小于 0.4 mm 粒级的云母鳞片

配比为 1:4:3 时, 抄造的芳纶云母纸的拉伸强度和介电强度较高^[17]. 国外早在 20 世纪 80 年代, H. Mitsui 等^[18]研究了芳纶纤维添加量(0%~10%)对云母纸的影响, 发现在云母纸中添加少量芳纶纤维, 可使纸张具有较高机械强度, 高透气性和很好的热稳定性. 美国 DuPont 公司在芳纶云母纸研究方面走在世界前列, 研发了一系列芳纶云母纸产品如 NOMEX418 和 NOMEX419 等.

云母原料经过剥片、煅烧等处理后, 经分级筛选成不同粒度的云母, 比表面积也各不相同, 云母表面特性及粒径会显著影响材料的最终性能. 为了探究不同产地云母原料及其粒径对芳纶云母纸绝缘材料性能的影响, 本文选取了两种不同产地云母原料, 对其进行表征分析, 然后将其分别与芳纶纤维混合抄片, 对比了两种原料制备的芳纶云母纸的性能, 研究云母粒径对芳纶云母纸强度及绝缘性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

间位沉析纤维, 长度 0.759 mm, 直径 26.8 μm , 山东烟台某公司提供; 4 种不同粒径白云母粉, 产自河北; 白云母鳞片, 产自四川; 聚氧化乙烯(PEO), 分子量约为 400 万, 由国内某试剂公司提供.

1.2 实验仪器与设备

ZQS4 标准纤维疏解机, 瑞典 Lorentzen & Wetter 公司; ZQJ1-B 纸样抄取器, 咸阳通达轻工设备有限公司生产; TD11-H 纸页压榨机; BT9300H 激光粒度仪, 丹东百特仪器有限公司; SE-062 抗张强度测定仪, Lorentzen & Wetter 公司; DC-HJY03 电脑测控厚度紧度仪; CS2672CX 耐压测试仪; VEGA 3 SBH 扫描电子显微镜(SEM), 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(TGA); D8 Advance X 射线衍射仪(XRD), 德国 Bruker 公司.

1.3 实验方法与性能检测

1.3.1 芳纶纤维、不同云母原料物相及形貌分析

(1)云母粒径及粒径分布分析:取不同云母原料试样,用去离子水分散为悬浮液,采用激光粒度分析仪测量云母原料粒径及粒径分布,分别命名为 micaA-1、micaA-2、micaB-1、micaB-2、micaB-3、micaB-4(其中 A-1~2 表示产自四川的经不同球磨时间处理的白云母鳞片,A-1 表示原样,A-2 表示 30 min 球磨处理;B-1~4 表示产自河北的 4 种不同粒度云母粉)。

(2)形貌观察:采用扫面电镜对不同云母原料及芳纶纤维的表观形貌进行观察,绝干样品经喷金处理,加速电压为 10.0 kV。

(3)化学结构表征:采用傅里叶红外光谱仪分析云母原料及芳纶纤维的化学结构,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

(4)晶体结构表征:采用 X 射线衍射仪分析云母原料的晶形结构,测试条件:Cu 靶 Ka 射线源, $\lambda=0.154\text{nm}$,扫描范围 $5^{\circ}\sim60^{\circ}(2\theta)$ 。

(5)热稳定性:采用热重分析仪分别分析芳纶纤维及不同云母原料的热力学性能,升温范围 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.2 芳纶云母纸基绝缘材料的制备

制备定量为 60 g/m^2 的芳纶云母纸基绝缘材料,控制芳纶纤维与云母的配比为 1:1,将芳纶纤维在疏解机中加入 0.5% 的 PEO(浓度为 0.05%)后预先疏解 20 000 r,随后分别加入不同云母原料混合疏解 3 000 r,抄造成形后压榨 4 min,干燥 8 min 后得到芳纶云母纸基绝缘材料。

1.3.3 性能检测

(1)厚度:采用 DC-HJY03 电脑测控厚度紧度仪测量芳纶云母纸基绝缘材料的厚度 d ,随机点取 10 个点,取平均值,单位 mm。

(2)力学性能:采用 Lorentzen & Wetter 公司的 SE-062 抗张强度测定仪测定纸基材料的抗张强度,纸张的抗张指数由公式(1)计算得到:

$$Y=\frac{\bar{F}}{L_w\cdot g}\times 10^3\tag{1}$$

式(1)中:Y-抗张指数, $\text{N}\cdot\text{m/g}$;F-平均抗张力,N; L_w -试样纸张的宽度,mm; g -试样定量, g/m^2 。

(3)绝缘性能:绝缘材料的绝缘性能通常以耐压强度来表示,也称介电强度,它是材料绝缘强的度量,定义为试样被击穿时,单位厚度承受的最大

电压,单位为 kV/mm ,其值越大表示材料的电绝缘性愈好.采用 CS2672CX 耐压测试仪测定芳纶云母纸基绝缘材料的击穿电压,同一试样在不同同心圆位置上随机取 10 个点,以工频 0.2 kV/s 的速度均匀提升电压,直至试样击穿为止,记录击穿电压值,取平均值,按公式(2)计算介电强度:

$$E=\frac{U}{d}\tag{2}$$

式(2)中:E-介电强度, kV/mm ;U-击穿电压,kV;d-试样厚度,mm。

(4)芳纶云母纸基绝缘材料形貌及结构表征:采用 VEGA 3 SBH 扫描电子显微镜(SEM)对纸张微观形貌进行观察分析。

2 结果与讨论

2.1 芳纶纤维、不同云母原料物相及形貌

2.1.1 云母粒径及粒径分布

表 1 为不同云母原料中粒径及跨度的数据.由表 1 可以看出,云母 A 在经球磨 30 min 后粒径显著降低,粒径跨度增大,云母 B 有四种不同粒径,且随着粒径的减小,其跨度也有相同趋势,逐渐增大.图 1 为不同原料的粒径分布图.由图 1 可以看出,云母 A 的粒径相对较为集中,云母 B 随着粒径的减小,曲线向左移动,粒径越小,云母粒径不均一性逐渐增大。

表 1 不同云母原料中粒径、跨度

	中粒径/ μm	跨度
micaA-1	155.5	0.44
micaA-2	112.0	0.51
micaB-1	139.2	0.43
micaB-2	120.2	0.52
micaB-3	88.9	0.64
micaB-4	29.3	0.99

* 粒径跨度 $= (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$

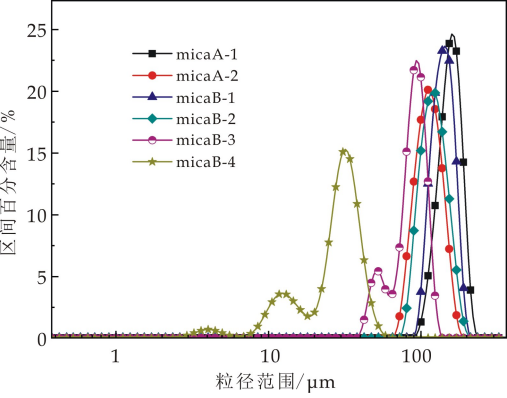
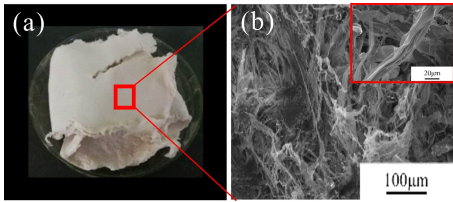


图 1 不同云母原料粒径分布图

2.1.2 芳纶纤维、云母形貌分析

图 2 为芳纶纤维的表观形貌及微观形貌图.分

析可知,间位沉析纤维呈白色,可单独成纸。从微观形貌中可以看出纤维呈现不规则带状结构,形态柔软,尺寸较大,纤维扭曲程度较大,表面及纤维末端有分丝帚化现象,有利于交织缠绕成纸,提高纸张强度性能。



(a)宏观形貌照片 (b)微观形貌 SEM 图
图 2 间位芳纶沉析纤维形貌

图 3 为不同云母原料的表面形貌图。由图 3 可以看出,云母原料呈现层片状结构。云母鳞片表面光滑平整无杂物,剥片完整,质量较好,经球磨处理后,规整的鳞片会有少许破坏,出现小粒径鳞片。而不同粒度的云母粉形貌较为杂乱,表面粗糙,刻蚀较为严重,出现大量的细碎化现象,片层边缘尤为显著,且随着粒径的减小,层片状的云母逐渐聚集为块状,影响云母の利用价值。

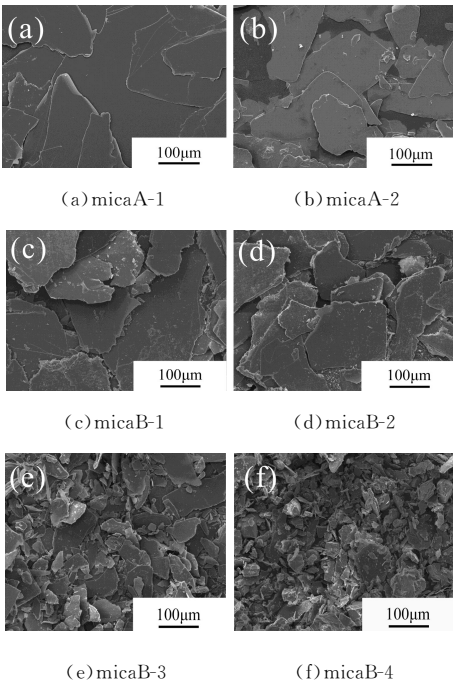


图 3 不同云母原料形貌

2.1.3 芳纶纤维、云母化学结构

芳纶纤维的红外谱图如图 4 所示。分析可知,在 $3\,295\text{ cm}^{-1}$ 处出现芳纶酰胺键上 N—H 键的伸缩振动吸收峰,在 $1\,655\text{ cm}^{-1}$ 处存在 C=O 的伸缩振动峰, $1\,534\text{ cm}^{-1}$ 处为 N—H 面内弯曲振动和部分 C—N 伸缩振动引起的吸收谱带, $1\,244\text{ cm}^{-1}$ 是

芳环上 C—N 伸缩振动引起的吸收谱带, 781 cm^{-1} 处为苯环的 C—H 弯曲振动吸收峰, 687 cm^{-1} 为 N—H 键的面外弯曲振动吸收峰^[19]。

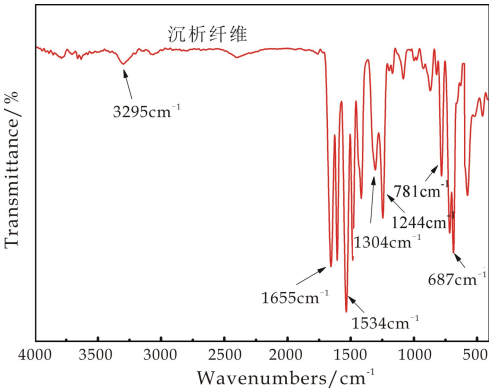


图 4 芳纶纤维红外光谱图

图 5 为不同云母原料的红外光谱图。分析可知,不同云母原料的化学结构组分相同,峰强度略有差异。在 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 处为云母 Si—OH 的伸缩振动吸收峰,峰形尖锐,表明云母带有部分的羟基基团,在 $3\,450\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 两处出现小峰,为吸附水的伸缩振动峰和弯曲振动吸收峰,可能是由于云母原料中含有一定的水分,不同云母略有不同。 $1\,028\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si—O—Si 键伸缩振动吸收峰,由于云母组成结构为大量硅氧四面体,因此此处的峰形较宽。波长为 $800\sim600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰形较杂乱,其中 795 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 键伸缩振动吸收峰, 753 cm^{-1} 处为云母 Si—O—Al 振动特征峰, 696 cm^{-1} 处为 Si—O 键伸缩振动峰, 523 cm^{-1} 是 Si—O 的弯曲振动吸收峰。

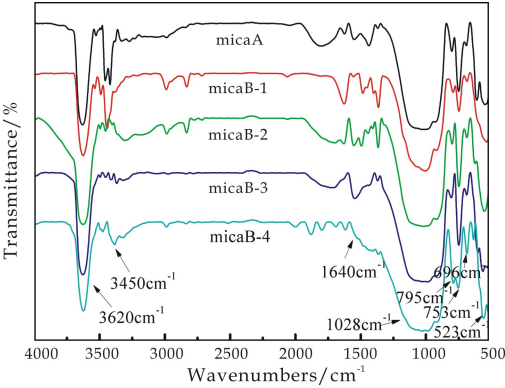


图 5 不同云母原料红外光谱图

2.1.4 XRD 结晶分析

云母原料的结晶结构如图 6 所示。分析可知,云母的特征衍射峰在 2θ 为 9.1° 、 18.1° 、 27.1° 、 36.3° 、 45.7° 等处^[20],各个出峰位置其晶面间距: $d_{002}=9.547\text{ \AA}$, $d_{004}=4.88\text{ \AA}$, $d_{006}=3.280\text{ \AA}$, $d_{008}=2.473\text{ \AA}$, $d_{010}=1.981\text{ \AA}$ 。主要成分为 SiO_2 、

Al₂O₃, 此外还有 K₂O、MgO 及少量的 Fe₂O₃. 云母鳞片物相较纯, 出峰位置清晰, 且衍射峰的强度明显高于不同粒度的云母粉原料, 通过分析计算得到该原料的结晶度达到 72.53%, 经 30 min 球磨处理后, 云母晶型并未发生改变, 但晶面出峰强度略有下降, 结晶度也下降为 65.31%. 而另一种原料云母粉则出现较多杂峰, 且峰强较低, 杂质的存在会导致云母的绝缘性下降.

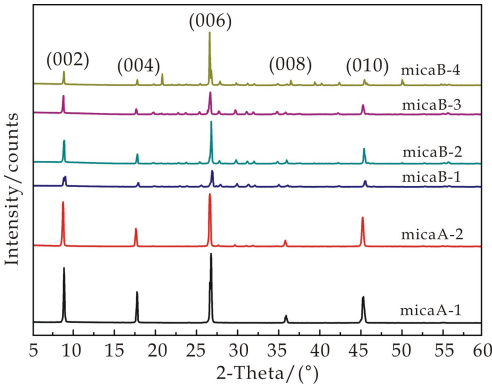
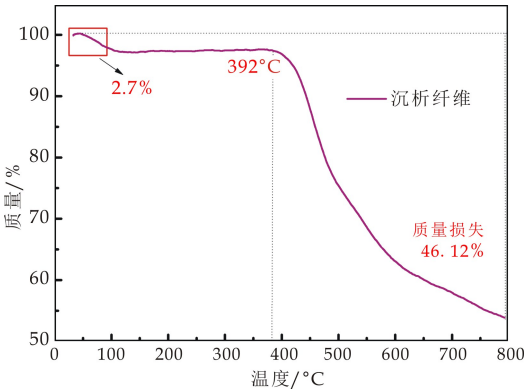


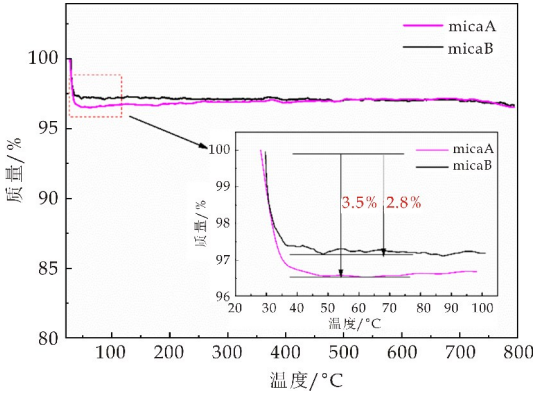
图 6 不同云母原料 XRD 图

2.1.5 热稳定性分析

芳纶纤维和两种不同云母原料的热重图如图 7 所示. 分析图 7 可知, 芳纶纤维表现出一阶分解行为, 在温度为 100 °C 左右时质量损失约 2.7%, 为沉析纤维释放出少量分子间结合水导致, 随着温度的继续上升, 纤维的质量基本维持不变, 在 392 °C 左右时开始分解, 纤维质量下降, 当温度上升至 800 °C 时质量损失达到 46.12%, 热稳定性较好. 相比沉析纤维, 云母表现出更为优异的热力学稳定性, 在温度上升初始阶段, 质量的少许损失是由于云母结构中含有少量水分所致, 之后随着温度的继续上升, 云母质量基本保持不变, 在 700 °C 左右出现少量损失, 由此可见云母在高温下仍能保持较好的完整性和稳定性.



(a) 沉析纤维热重曲线



(b) 云母热重曲线

图 7 沉析纤维及云母热力学性能

2.2 性能检测

2.2.1 厚度

图 8 为不同云母原料抄造的芳纶云母纸厚度检测结果. 可以看出, 云母鳞片 micaA 抄造的芳纶云母纸厚度较低, 主要是由于其剥片较为完整, 径厚比大, 层片状更为规整平滑, 在纸张中与纤维有较好的相容性, 但机械球磨 30 min 处理后抄造的芳纶云母纸厚度却明显增加, 是由于机械处理会使云母粒径降低, 产生一定的细碎化, 层片状的规整结构受到破坏, 径厚比降低, 使得云母与纤维间的相容性变差, 导致纸张厚度增加. 不同粒度的云母粉原料抄造的芳纶云母纸其厚度和粒径也存在着一一定的关系, 粒径减小导致云母碎片化严重, 出现较多块状细小碎颗粒, 颗粒堆积现象严重且颗粒间产生大量孔隙, 导致厚度增加.

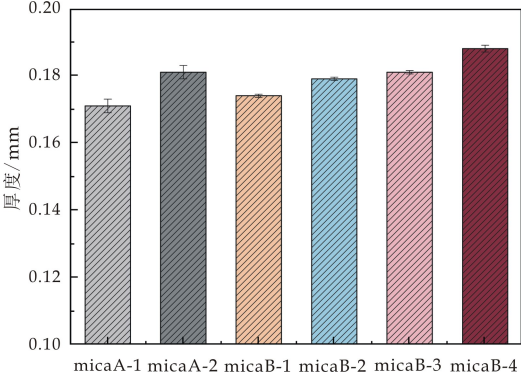


图 8 不同云母原料芳纶云母纸厚度

2.2.2 力学性能

不同云母原料制备的芳纶云母纸的力学性能对比结果如图 9 所示. 从图 9 可知, 在云母含量为 50% 时, micaA 原样抄造的芳纶云母纸力学性能明显高于由 micaB 系列抄造的纸张, 抗张指数达到 8.47 N·m/g, 经 30 min 球磨处理后抄造的纸张力学强度大幅下降, 但相较于 micaB 系列, 在相近

粒径条件下其性能仍较为优异,这主要是由于 micaA 鳞片径厚比较大,层片状完整,在纸张受到力的作用时,可起到应力传递的作用,避免因应力集中导致纸张断裂,同时赋予纸张一定的挺度,加上部分小粒径云母可以填充到大粒径云母相互叠加时形成的缝隙中,可以起到一定的应力缓冲作用,赋予纸张较好的强度. 相比而言 micaB 系列抄造的芳纶云母纸强度性能偏低. 随着粒径的减小,力学性能也逐渐降低,这主要是由于其剥片程度较低,片层较厚,且细碎化严重,径厚比较低,在添加到纸张中后,鳞片间搭接不紧密,碎片化的云母会破坏纤维结合,且随着粒径下降,其比表面积增加,对纤维的结合破坏作用更明显,造成纸张整体强度的下降.

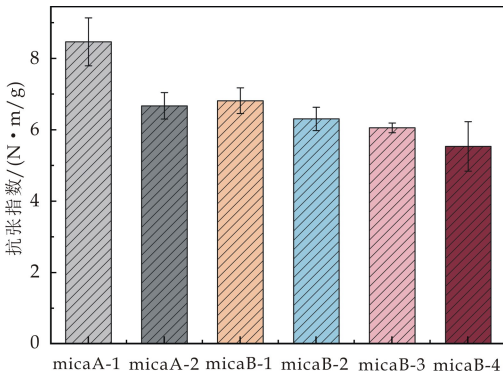


图 9 不同云母原料芳纶云母纸力学性能

2.2.3 绝缘性能

耐压强度是衡量材料绝缘性能的重要指标. 不同粒径云母原料制备的芳纶云母纸的耐压强度如图 10 所示. 由图 10 可以看出, micaA 抄造的芳纶云母纸表现出较高的耐压强度,但随着粒径的下降,耐压强度也呈现下降趋势. 对于不同粒径云母粉抄造的芳纶云母纸来说,由于 micaB-1、micaB-2、micaB-3 粒径相差不大,因此其耐压强度下降不明显,但当云母粒径下降幅度较大时,纸张的绝缘强度就大幅下降,也表明云母的尺寸对芳纶云母纸的绝缘性能具有较大的影响. 云母沿(001)晶面具有极完全解理性,通过机械剥离可制备出径厚比较大、厚度均一的薄片,有利于提高云母资源高值化及合理化利用,云母剥片后在垂直于解理面方向上呈现出较高的电绝缘性,云母片的剥离程度直接影响到其绝缘性能^[21,22]. micaA 尺寸大,剥片程度完整,表面光滑,因此制备出的芳纶云母纸呈现出较好的绝缘性能,而不同粒径的云母粉原料 micaB 则由于剥片程度较低,层片状较厚,加上表面较为粗糙,碎片化较为严重,纸张厚度大,云母间搭接不紧密,孔隙多,在受到电压作用时,电子易穿透,导致纸张的绝缘性能下降. micaB-4 耐压强度的急剧下降主要是由于粒径尺寸过

小且呈现颗粒状,层片状结构不明显,在纸张中填充在纤维空隙间,受到电击穿时,发挥到的绝缘作用有限,导致纸张整体绝缘性能下降.

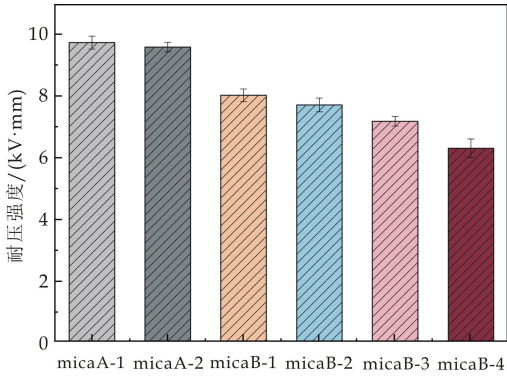


图 10 不同粒径云母原料芳纶云母纸绝缘性能

2.2.4 成纸形貌分析

不同云母原料抄造的芳纶云母纸形貌如图 11 所示. 从图 11 可以看出,间位沉析纤维易卷曲缠绕,对云母的包覆性较好,纤维交织赋予纸张较高的强度, micaA 抄造的芳纶云母纸结构中,大径厚比的云母片与纤维贴合紧密,相容性较好,纸张表面平整,赋予纸张较好的强度性能和绝缘性能. 对于不同粒径的云母粉抄造的芳纶云母纸,可以看到云母在纸张中呈不规则分布,与纤维间的有效接触面积减少,包覆效果较差,影响纸张的强度性能和绝缘性能,且随着粒径的减小,云母之间几乎无搭接,基本填充在纤维空隙间,破坏纤维结合面积,导致纸张强度下降.

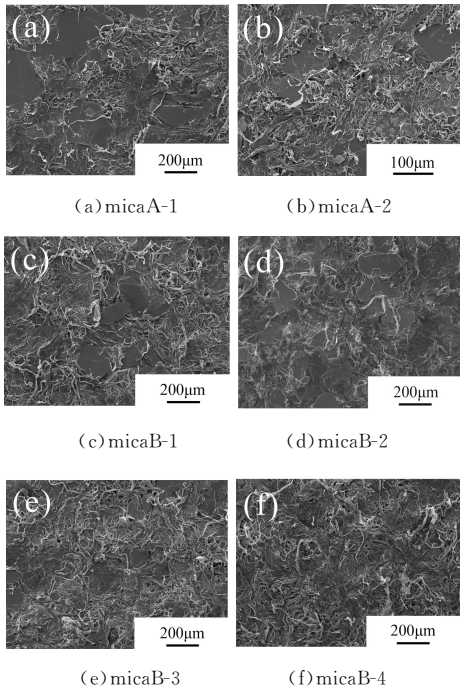


图 11 不同云母原料成纸形貌

3 结论

- (1)不同产地云母原料对芳纶云母纸的影响也有所不同,物相较纯含杂质较少的云母原料对芳纶云母纸性能的提高具有重要作用.
- (2)云母剥片的完整性有利于保留其自身强度及绝缘性能,较大的径厚比能提高其与沉析纤维的结合与包覆缠绕,改善芳纶云母纸的力学性能及绝缘性能.
- (3)云母原料的粒径对芳纶云母纸的性能具有较大影响,随着粒径的降低,纸张的力学性能及绝缘性能都呈下降趋势.

参考文献

[1] Cui X, Zhu G, Liu W. Synthesis, characterization and enhanced properties of polyimide/mica hybrid films [J]. *Plastics Rubber & Composites*, 2016, 46(1): 35-41.

[2] Mo H, Wang G, Liu F, et al. The influence of the interface between mica and epoxy matrix on properties of epoxy-based dielectric materials with high thermal conductivity and low dielectric loss[J]. *RSC Advances*, 2016, 86(6): 83 163-83 174.

[3] Wang L, Liu Y, Liu G. Hydrophobic coating of mica by piranha solution activation, silanization grafting, and copolymerization with acrylate monomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(25): 1-9.

[4] Li Y M, Deng C, Wang Y Z. A novel high-temperature-resistant polymeric material for cables and insulated wires via the ceramization of mica-based ceramifiable EVA composites[J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 132: 116-122.

[5] 杜钜根. 云母绝缘材料的发展[J]. *绝缘材料通讯*, 1990(2): 37-40.

[6] 李元章. 云母绝缘材料的发展及新产品开发情况[J]. *电工材料*, 2001(1): 32-34.

[7] 梁茂芝,张桂林. 电气绝缘材料的性能与发展方向[J]. *电气制造*, 2007(8): 46-47.

[8] 程 亮,钱玉鹏,朱瀛波. 我国云母纸生产现状分析及发展建议[J]. *矿产保护与利用*, 2009(6): 47-51.

[9] 黄 鸿. 云母纸的生产工艺及应用[J]. *中华纸业*, 2004, 25(11): 29-31.

[10] 管兆杰,黄慧洁,康 骏. 国内电机绝缘材料和工艺及绝缘结构现状及分析[J]. *电机与控制应用*, 2011, 38(4): 1-5.

[11] 满宇光. 大型高压发电机的绝缘材料发展概述[J]. *绝缘材料*, 2014, 47(1): 12-16.

[12] 肖林华. 电气绝缘材料耐热性能的探讨[J]. *价值工程*, 2011(31): 29.

[13] 张 玲. 芳纶纤维在阻燃织物上的应用[J]. *中国纤检*, 2008(4): 47-49.

[14] Lu Z Q, Zhang M Y, Hua L, et al. Study on improvement effect of aramid fiber and PVA fiber on of mica paper strength and dielectric properties[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 214: 508-512.

[15] Zhang X W, Liu S P, Qian Y P, et al. Preparation of aramid mica composite insulation material [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 214: 16-20.

[16] 张小伟,程 亮,张 翼,等. 粒度组成对云母纸强度性能的影响[J]. *非金属矿*, 2010, 33(3): 55-58.

[17] 张小伟. 高性能复合云母纸的制造技术及增强机理的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.

[18] Mitsui H, Inoue Y, Seino S, et al. Improvement of rotating machinery insulation characteristics by using mica paper containing aramid fibrid[J]. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 1983(6): 651-656.

[19] 沃西源,涂 斌,夏英伟. 芳纶纤维及其复合材料性能与应用研究[J]. *航天返回与遥感*, 2005, 26(2): 50-55.

[20] 邓 苗,汪 灵,林金辉. 川西微晶白云母的 X 射线粉晶衍射分析[J]. *矿物学报*, 2006, 26(2): 131-136.

[21] 崔冬乐,郑治祥,徐光青,等. 绢云母的解理断裂与成分优化[J]. *矿产保护与利用*, 2010(2): 20-23.

[22] 李 帅. 河南卢氏伟晶岩白云母的矿物学及绝缘性能研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2012.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0013-06

MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料对高温烟气过滤性能研究

陆赵情, 张楠, 谢璠, 杨斌, 宋顺喜

(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, 陕西 西安 710021)

摘要:采用溶剂热法合成了具有高比表面积和优异热稳定性的金属框架化合物 MIL-101(Cr). 再以聚酰亚胺(PI)纤维、对位芳纶沉析纤维为原料, 引入预合成的 MIL-101(Cr) 晶体, 通过现代湿法造纸技术制备出了 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料, 并考察了 MIL-101(Cr) 添加量对复合材料高温烟气过滤性能的影响. 研究表明, MIL-101(Cr) 的添加能够显著提高纸基复合材料的过滤性能, 其质量因子分别在室温和 260 ℃ 时增长了 152.69% 和 558.22%.

关键词:MIL-101(Cr); 纸基复合材料; 高温烟气; 过滤性能

中图分类号:TQ342⁺.722 **文献标志码:**A

Study on filtration performance of MIL-101(Cr)/PI fiber paper-based composites for hot gas

LU Zhao-qing, ZHANG Nan, XIE Fan, YANG Bin, SONG Shun-xi

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

Abstract: Mil-101 (Cr), a metal framework compound with high specific surface area and excellent thermal stability, was synthesized by solvent thermal method. MIL-101(Cr)/PI fiber paper-based composites were made of polyimide fibers and para-aramid fibers as raw material and introducing presynthesized MIL-101(Cr) via modern wet-forming papermaking technique. The influence of content of MIL-101(Cr) on filtration performance of paper for hot gas was analyzed. The results showed that the filtration performance of paper-based composites with MIL-101 (Cr) increased remarkably, the quality factor enhanced by 152.69% and 558.22% at room temperature and 260 ℃ respectively.

Key words: MIL-101(Cr); paper-based composites; hot gas; filtration performance

* 收稿日期:2018-04-17
基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308300)
作者简介:陆赵情(1979—),男,浙江金华人,教授,博士,研究方向:高性能纤维及其纸基功能材料

0 引言

近年来,空气污染已经成为一个重要的环境问题,其中主要的空气污染物是颗粒物(PM)^[1]. 颗粒物污染严重影响着空气质量、生态环境、大气能见度、交通安全以及人体健康. 其中,微细颗粒物(PM),特别是空气动力学直径小于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒物对人体健康威胁更甚. 因为通常情况下,人体的物理结构没有过滤和阻碍微细颗粒物的能力. 此外由于微细颗粒物颗粒小、活性高、在大气中的停留时间长、传输距离远以及影响范围广等特点,携带细菌病毒的几率增大,因此,被人体吸入后可以进入支气管和肺,从而引发许多疾病^[2]. 同时,值得关注的是,来自工业废气、煤炭燃烧、生物质燃烧、汽车尾气以及垃圾焚烧的 PM 通常是高温的,温度一般在 $50\ ^\circ\text{C}\sim 300\ ^\circ\text{C}$ ^[3]. 工业上,尽管对废气进行了冷却处理,但温度仍然可以达到 $260\ ^\circ\text{C}$ ^[4]. 此外,据统计,北京来自高温源的 PM 占总 PM 排放量的 58% 以上^[5]. 因此,利用过滤材料从高温源直接去除 PM 是有效控制和减少 PM 污染的关键.

近年来,高温烟气过滤材料发展迅速,经历了机织、针织材料和聚四氟乙烯(PTFE)微孔覆膜滤料等. 其中,机织滤料为直通式孔隙,过滤效率不高;针织材料是由成圈钩结法织成布,因此尺寸稳定性较差、过滤效率不稳定;PTFE 微孔覆膜滤料是通过胶黏剂将膨化成多微孔性的 PTFE 薄膜覆盖在机织布或者针织材料上而形成的,胶黏剂在高温下融化易堵塞网孔,影响过滤性能^[6-8]. 采用现代湿法造纸工艺成形的纸基材料具有独特的三维网络结构、均匀的孔隙分布,而且制备工艺简单、自动化程度高,是制备过滤材料的理想选择^[9].

金属框架化合物(MOFs)是通过纳米尺度的金属离子或团簇与具有多功能的有机配体通过配位键自组装而形成的多孔的高晶体材料^[10]. 因为 MOFs 材料具有可调的多孔结构,特别高的表面积,以及良好的化学、水解和热稳定性,因此 MOFs 基过滤材料已经吸引了广泛的研究兴趣,并在空气净化和污染物控制方面具有很大的发展潜力^[11,12].

聚酰亚胺纤维(PI Fiber)分子主链上含有的酰亚胺环($-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$)结构以及高密度芳杂环结构使得分子主链键能很大,因此赋予了纤维高强高模、耐高温等优异的性能^[13]. 作为迄今为止耐热等级最高的材料,聚酰亚胺纤维是高温烟气过滤材料的理想原料^[14-16].

鉴于 MOFs 基过滤材料的研究停留在对住宅

空气环境的净化方面^[11,12],本文以 PI 纤维、对位芳纶沉析纤维为原料,引入 MIL-101(Cr),通过湿法抄造技术,形成 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料,研究 MIL-101(Cr)添加量对高温烟气过滤性能的影响,以拓宽 MOFs 基过滤材料的应用领域.

1 实验部分

1.1 实验原料及药品

聚酰亚胺短切纤维,长春高崎聚酰亚胺材料有限公司提供,长 4 mm,直径 $8\ \mu\text{m}$,分子量 13~14 万;对位芳纶沉析纤维,Twaron[®] 牌,日本帝人公司提供,分子量 12~13 万.

十二烷基苯磺酸钠(LAS)、九水合硝酸铬 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、对苯二甲酸(H_2BDC)、氢氟酸、氮氮二甲基甲酰胺(DMF)、氟化铵(NH_4F)、无水乙醇,所有试剂均为分析纯,购于天津大茂化学试剂厂.

1.2 实验仪器

纸页成形器 ZQJ1-B-II,咸阳通达设备有限公司;超声波细胞粉碎机 BILON-1200Y,西安比朗生物科技有限公司;扫描电子显微镜 S4800,日本日立;同步热分析仪 STA449F3,德国耐驰;LZC-K1 滤料综合性能测试台,苏州华达仪器设备有限公司.

1.3 金属框架化合物 MIL-101(Cr)的合成及纯化

1.3.1 MIL-101(Cr)晶体的合成

按照 Cr^{2+} :对苯二甲酸:氢氟酸:去离子水的摩尔比为 1:1:1:278,利用溶剂热合成法制备 MIL-101(Cr) 晶体. 首先在室温下把 4 g 九水合硝酸铬和 1.66 g 对苯二甲酸溶解于 50 mL 去离子水中,随后逐滴加入 2 mL 氢氟酸. 在磁力搅拌作用下混合均匀. 然后将其倾倒入聚四氟乙烯反应釜中,在 $220\ ^\circ\text{C}$ 油浴环境中反应 8 h. 反应结束后,利用 OPTIMAXPN-10 型低温超速离心机(贝克曼库尔特公司,美国)在 20 000 r/min 下对反应后的悬浮液离心 15 min,分离得到的绿色沉淀和白色针状晶体的混合物即为粗 MIL-101(Cr)晶体.

1.3.2 MIL-101(Cr)晶体的纯化

由溶剂热法合成的 MIL-101(Cr) 晶体由于其孔道中存在大量的无机和有机杂质,主要成分是原料中没有反应完全的有机配体针状的对苯二甲酸晶体,导致其比面积和孔容减小,制约其吸附性能,所以必须要对粗 MIL-101(Cr) 晶体进行纯化处理. 具体纯化过程如下:

将大约 1 g 的粗产品加入到 50 mL 的 DMF 溶液中,在 $140\ ^\circ\text{C}$ 下于油浴锅内回流 6 h,随后离

心,将得到的沉淀部分按上述操作继续在 DMF 溶液中清洗;该样品离心后将沉淀加入到 50 mL 的无水乙醇溶液中,在 60 ℃ 下于水浴锅内回流 24 h,随后离心,将得到的沉淀部分按上述操作继续在乙醇溶液中清洗;该样品离心后约 0.5 g 加入到 75 mL 的 30 mmol/L 的氟化铵溶液中搅拌,在 60 ℃ 下于水浴锅内置换 10 h,离心后沉淀部分在 60 ℃ 的温水清洗 5 次,在 150 ℃ 下真空干燥 12 h,得到墨绿色粉末即为纯化的 MIL-101(Cr) 晶体. 上述所有过程均在带有回流装置的双颈圆底烧瓶内进行.

1.4 MIL-101(Cr)/PI 纤维高温烟气过滤材料的制备

MIL-101(Cr)/PI 纤维高温烟气过滤材料是通过湿法造纸过程制备的,关键流程如下所示:

步骤一:PI 纤维的预处理. 目的是为了除去聚酰亚胺纤维表面的杂质. 具体步骤为:将聚酰亚胺纤维浸泡于浓度为 1.2×10^{-3} mol/L 的 LAS 溶液,在恒温水浴锅中 60 ℃ 搅拌处理 30 min,大量去离子水清洗干净,在 105 ℃ 下烘干备用.

步骤二:MIL-101(Cr) 晶体溶液的配制. 取一定量的 MIL-101(Cr) 晶体(0.33 g、0.67 g、0.80 g 和 0.93 g),分散在 250 mL 水中,800 w 下超声处理 30 min,得到墨绿色溶液.

步骤三:MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料的制备. 将聚酰亚胺纤维与对位芳纶沉析纤维按照 7:3 的比例,加入上述超声处理的墨绿色溶液,利用实验室纸样抄取器形成定量为 60 g/m² 的 PI 纤维纸基复合材料,最后,将得到的复合材料在 150 ℃ 下真空干燥 12 h,得到的片状材料为 MIL-101(Cr)/PI 纤维高温烟气过滤材料.

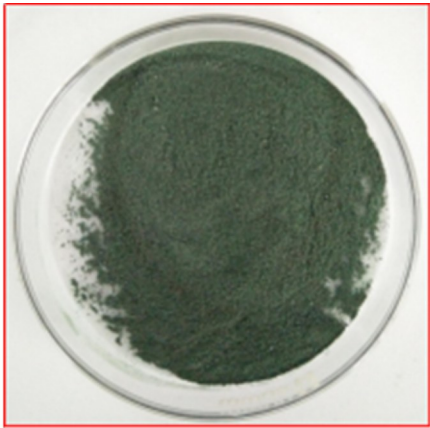
其中,得到的 MIL-101(Cr)/PI 纤维复合材料中的 MIL-101(Cr) 晶体的含量分别为 25 wt. %、50 wt. %、60 wt. % 和 70 wt. % (相对于绝干 PI 纤维),相应地,四种 MIL-101(Cr)/PI 分别标记为 25MIL-101(Cr)/PI、50MIL-101(Cr)/PI、60MIL-101(Cr)/PI、70MIL-101(Cr)/PI.

2 结果与讨论

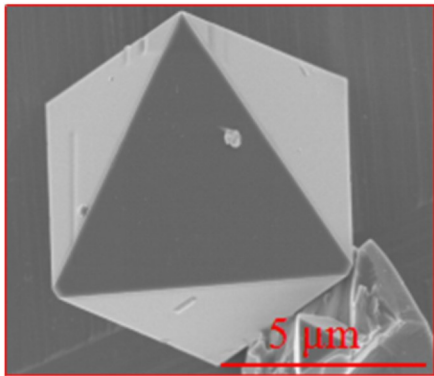
2.1 MIL-101(Cr) 晶体结构表征和性能分析

图 1 为水热合成的 MIL-101(Cr) 晶体的宏观照片和微观形貌. 图 1(a) 表明经纯化干燥后的 MIL-101(Cr) 晶体的宏观形貌为墨绿色粉末状固体. SEM 表明水热合成的 MIL-101(Cr) 晶体具有规则的正八面体结构,这与陈勇等^[17] 报道的结果

一致.



(a) MIL-101(Cr) 晶体的照片



(b) MIL-101(Cr) 晶体的 SEM 图像

图 1 MIL-101(Cr) 晶体的形貌

图 2 为用 x 射线衍射法表示 MIL-101(Cr) 粉末的晶体度和相位纯度的信息. 该 MIL-101(Cr) 晶体的衍射峰为 2.58 °、3.04 °、4.92 °、8.18 °、8.84 °、和 16.32 °,与以往研究报道的信息高度一致^[18]. 表明此次成功制备出了结晶完善的 MIL-101(Cr) 晶体.

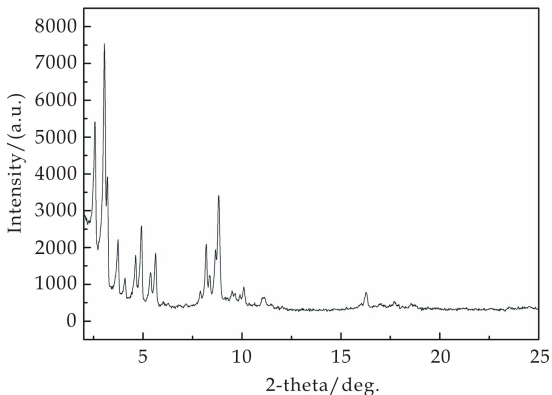


图 2 MIL-101(Cr) 晶体的 XRD 谱图

图 3 显示了 MIL-101(Cr) 样品的红外光谱图. 简单地说,大约 578 cm⁻¹ 处对应于 Cr—O 的伸缩振动峰. 大约 600 到 1 600 cm⁻¹ 之间的频带对应于有机配体 H₂BDC 和它的芳香环结构. 例如, 754 cm⁻¹、880 cm⁻¹、1 016 cm⁻¹ 和 1 160 cm⁻¹ 的

峰值属于 CH_3 。在 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的强波段被认为是骨架中的 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的对称伸缩振动峰,表明了结构中二羧酸的形成。 $1\,622$ 和 $3\,438\text{ cm}^{-1}$ 的典型的振动波段对应于 $-\text{COOH}$ 存在。

此外,在 $1\,669\text{ cm}^{-1}$ 附近没有相应的峰出现,表明 MIL-101(Cr) 孔道内不存在未反应完全的配体 H_2BDC ,换言之,对 MIL-101(Cr) 样品的净化和后处理过程很成功^[19]。 FTIR 的结果与先前报告的 FTIR 模式完全一致,没有显著的差异,这可能是 MIL-101(Cr) 结构的形成的可靠证据^[20,21]。

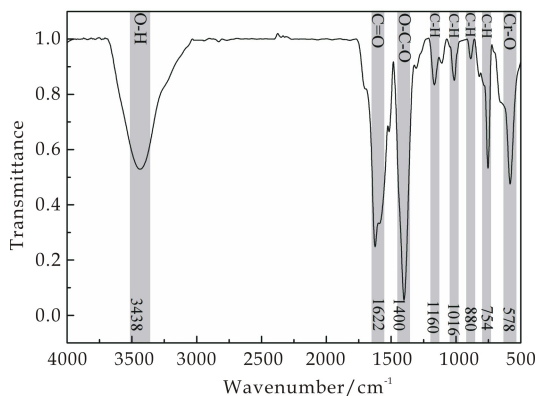


图 3 MIL-101(Cr) 晶体的 FTIR 谱图

图 4 为 MIL-101(Cr) 粉末在 77 K 下的 N_2 吸附-脱附曲线。根据国际理论与应用化学协会(IUPAC)对吸附等温曲线的分类,MIL-101(Cr) 粉末的吸附等温曲线符合 I 型吸附类型。根据以前的研究,BET 测试时 p/p_0 (相对压力)的范围是 $0.005 \sim 0.05$ 。然而,由于 MIL-101(Cr) 的微观和介孔结构, p/p_0 的范围在 BET 测试中被认为是 $0.05 \sim 0.23$ 。从曲线中可以看出,在比压为 $p/p_0 = 0.1$ 和 $p/p_0 = 0.2$ 处, N_2 吸附曲线出现了两个明显不同的增长,恰好证明了 MIL-101(Cr) 晶体中存在两种不同尺寸的孔道。

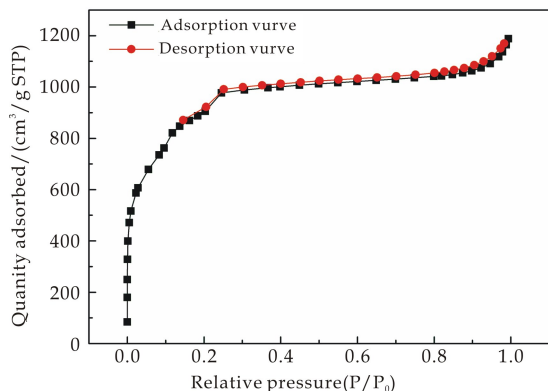


图 4 MIL-101(Cr) 晶体的 N_2 吸附-脱附曲线

根据 IUPAC 的规定,孔径小于 2 nm 的称为

微孔,孔径大于 50 nm 的称为大孔;孔径介于 2 到 50 nm 之间的称为介孔。在比压 $p/p_0 < 0.1$ 阶段,随着相对压力的增大,吸附量急剧上升,表明 MIL-101(Cr) 材料中存在着大量的微孔结构。

在相对压力 (p/p_0) 在 $0.1 \sim 0.2$ 的区间范围内时,吸附量再次上升,这是 MIL-101(Cr) 材料中的介孔结构引起的,此时尺寸较小的微孔结构吸附已达到饱和状态。当 $p/p_0 \geq 0.2$ 时,随相对压力的逐渐增大,吸附量上升趋势变缓直至平衡,这表明吸附逐渐达到饱和状态;在 $p/p_0 = 1.0$ 时,吸附量又急剧上升,即在吸附等温曲线的高比压曲线呈现出明显向上的拖尾,这是因为 MIL-101(Cr) 颗粒团聚而形成结构空隙导致 N_2 分子在材料表面的凝聚。

此外,从图 4 还可以看出,吸附曲线与脱附曲线重合,没有出现明显的滞后环,表明样品中几乎不存在较大的孔隙结构。 N_2 吸附实验结果表明 MIL-101(Cr) 晶体的 BET 比表面积为 $3\,024\text{ m}^2/\text{g}$,与 Jia 等^[18]报道的结果相近。

图 5 为 MIL-101(Cr) 晶体的热稳定性分析结果,从 TG 曲线可以看出,有两个明显的失重区。第一个失重区大约在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 之前,此时 MIL-101(Cr) 晶体的热失重率大约为 12%,主要失去的是 MIL-101(Cr) 骨架化合物孔道中的乙醇和水等客体分子;在温度从 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 这段温度区间内,MIL-101(Cr) 晶体质量略微有所损失,损失的应该是构成骨架中的配位水、羟基等;第二个失重区在 $380\text{ }^\circ\text{C} \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,其热失重率大约为 34%,主要是构成 MIL-101(Cr) 骨架的有机配体对苯二甲酸在高温条件下自身氧化分解,从而导致骨架的坍塌。MIL-101(Cr) 晶体的 TG-DTG 曲线表明溶剂热合成的 MIL-101(Cr) 晶体具有良好的热稳定性,能在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下长期使用。

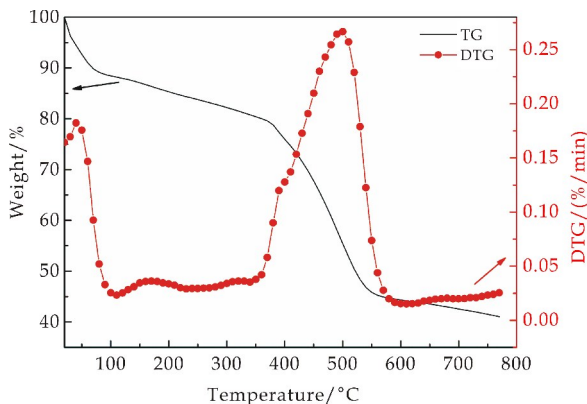


图 5 MIL-101(Cr) 晶体的 TG-DTG 曲线

2.2 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料热稳定性分析

为了明确 MIL-101(Cr) 晶体添加量对其纸基复合材料热稳定性能的影响, 本实验采用同步热分析仪检测了不同添加量下 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料, 得到的 TG 曲线如图 6 所示。

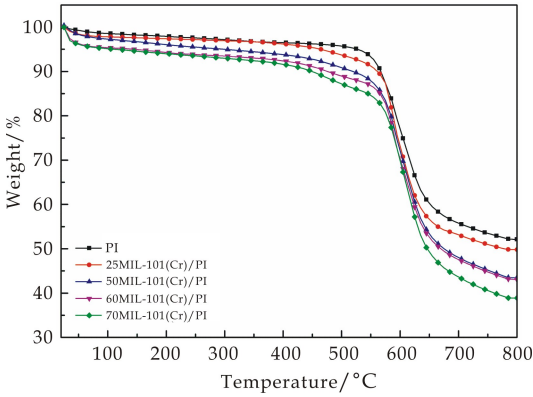


图 6 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料的 TG 曲线

结果表明, 原 PI 纸基复合材料在 525 °C 附近开始分解; 与原复合纸基材料先比, 随着 MIL-101(Cr) 晶体添加量的增大, 复合材料的热稳定性能有轻微的损失. 与图 5 中的 MIL-101(Cr) 晶体的 TG 图像相比, MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料与 MIL-101(Cr) 晶体有相类似的 TG 曲线, 即在 100 °C 之前显示出水分子等的失重曲线, 在 385 °C 之后显示出 MIL-101(Cr) 晶体的失重区. 此外, 在 385 °C 开始分解时, 复合材料质量都保持在 92% 以上, 表明 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料具有良好的热稳定性, 能在 260 °C 的高温下长期使用。

2.3 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料过滤性能分析

为了研究 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料的过滤性能, 本实验根据《欧洲标准 EN1822-3: 2009 单张滤料试验》, 利用 LZC-K1 滤料测试仪测试材料的过滤性能^[22]. 颗粒物发生源为 NaCl 气溶胶发生器, 试样有效面积为 100 cm², 气体流量为 32 L/min.

MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料在室温下对 0.3 μm 颗粒物的过滤性能测试结果如图 7 所示. 从图 7 可以看出, 原 PI 纤维纸基复合材料的过滤效率(η) 为 58.949 0%, 随着 MIL-101(Cr) 晶体添加量的增大, 复合材料过滤效率显著增大, 其决定性因素是加入的 MIL-101(Cr) 晶体具有十分可观的比表面积. 值得注意的是, 当添加量为 60 wt. % 和 70 wt. % 时, 过滤效率分别为 99.029 1% 和 99.493 1%, 此外, 过滤效率

增幅不大, 表明此时 MIL-101(Cr) 晶体的吸附量已达饱和状态。

压力降(ΔP) 是反映空气过滤材料过滤阻力的重要指标, 压力降越大, 表明材料中孔隙率下降, 孔径减小, 气体透过性能越差, 此时粒子截留能力增强, 过滤效率增大, 但是过滤过程中耗能越大, 反之则相反. 因此, 平衡过滤效率和压力降, 开发高效低阻的过滤材料是制备滤料的关键. 质量因子(QF) 是表征材料过滤性能的综合指标, 其计算公式如下:

$$QF = \frac{-\ln(1 - \eta)}{\Delta P} \tag{1}$$

从图 7 还可以看出, 原 PI 纸基复合材料的压力降为 52 Pa, 当 MIL-101(Cr) 晶体添加量为 70 wt. % 时, 复合材料压力降为 87.5 Pa, 随着 MIL-101(Cr) 晶体的添加, 复合材料压力降有所增加, 但增幅不大. 压力降增大的直接原因是 MIL-101(Cr) 晶体的引入降低了复合材料的孔隙率. 图 7 表明, 复合材料质量因子增长十分显著, 原 PI 纸基复合材料的质量因子为 0.026, MIL-101(Cr) 晶体添加量为 60 wt. % 时, 复合材料质量因子为 0.065 7, 增长了 152.69%.

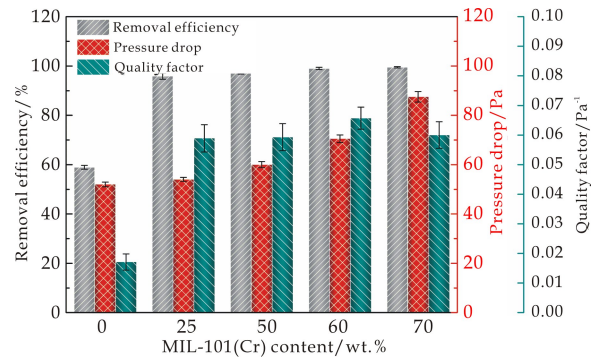


图 7 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料在室温下的过滤性能

为了研究 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料在高温下的过滤性能, 将其在 260 °C 的高温下加热 24 h(ISO 11057) 来模拟高温环境对过滤材料过滤性能的影响. 测试结果如图 8 所示, 相比于图 7 中室温下滤料的测试结果, 260 °C 下滤料过滤效率有轻微下降, 但始终保持在 97.539 8% 的水平; 压力降相比于室温下显著降低, 最低为 23.5 Pa, 这可能是因为高温下纤维直径收缩导致孔隙增大; 随着 MIL-101(Cr) 晶体的添加, 复合材料压力降缓慢增大这样的趋势保持不变; 由于压力降的显著降低, 复合材料质量因子明显提高, 最大为 0.140 2, 此时相对于原纸基材料增大了 558.22%.

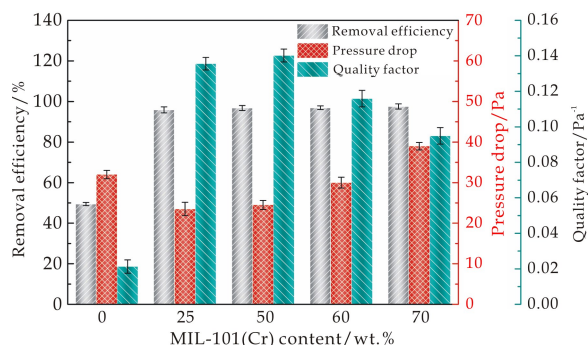


图 8 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料在 260 °C 下的过滤性能

3 结论

(1)以溶剂热法合成的金属框架化合物 MIL-101(Cr)呈墨绿色粉末,在扫描电镜下呈规则的正八面体结构;具有很大的比表面积,可达 3 024 m²/g;优异的热稳定性,在 380 °C 开始分解。

(2)以现代湿法造纸技术制备 MIL-101(Cr)/PI 纤维纸基复合材料,该复合材料对高温烟气具有优异的过滤性能。在室温下,当 MIL-101(Cr)添加量为 60 wt. % 和 70 wt. % 时,过滤效率分别为 99.029 1% 和 99.493 1%,质量因子最高为 0.065 7,相对于原纸增长了 152.69%;在 260 °C 下,复合材料质量因子明显提高,最大为 0.140 2,相对于原纸增长了 558.22%。

参考文献

- [1] Fang Z, Yao W, Lou X, et al. Profile and characteristics of culturable airborne bacteria in hangzhou, southeast of China[J]. Aerosol & Air Quality Research, 2016, 16(7): 1 690-1 700.
- [2] Tsiouri V., K. E. Kakosimos, P. Kumar. Concentrations, sources and exposure risks associated with particulate matter in the middle east area a review[J]. Air Quality Atmosphere & Health, 2015, 8(1): 67-80.
- [3] Zhao S, Chen L, Li Y, et al. Summertime spatial variations in atmospheric particulate matter and its chemical components in different functional areas of Xiamen, China[J]. Atmosphere, 2015, 6(3): 234-254.
- [4] Heidenreich S. Hot gas filtration: A review[J]. Fuel, 2013, 104(2): 83-94.
- [5] Zhang R, Jing J, Tao J, et al. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: Seasonal perspective[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2013, 13(14): 7 053-7 074.
- [6] Wang C F, Jeng S L, Lin C C, et al. Preparation of airborne particulate standards on PTFE-membrane filter for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 368(1): 11-19.
- [7] Wang Q, Khan F, Wei L, et al. Filtration properties of carbon woven fabric filters supplied with high voltage for removal of PM 1.0 particles[J]. Separation & Purification Technology, 2017, 177(3): 40-48.
- [8] 赵文焕, 原永涛, 赵利, 等. 聚四氟乙烯覆膜滤料的发展

及应用特点[J]. 建筑热能通风空调, 2006, 25(4): 35-37, 103.

- [9] Xiong Z C, Yang R L, Zhu Y J, et al. Flexible hydroxyapatite ultralong nanowire-based paper for highly efficient and multi-functional air filtration[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 33(5): 17 482-17 491.
- [10] Liu T F, Feng D, Chen Y P, et al. Topology-guided design and syntheses of highly stable mesoporous porphyrinic zirconium metal-organic frameworks with high surface area [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(1): 413-419.
- [11] Kumar P, Kim K H, Kwon E E, et al. Metal-organic frameworks for the control and management of air quality: Advances and future direction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 4(2): 345-361.
- [12] Chen Y, Zhang S, Cao S, et al. Roll-to-Roll production of metal-organic framework coatings for particulate matter removal[J]. Advanced Materials, 2017, 29(15): 1 606 221-1 606 226.
- [13] Kimiyoshi N. Tensile properties of polyimide composites incorporating carbon nanotubes-grafted and polyimide-coated carbon fibers[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(9): 3 245-3 256.
- [14] 李兵涛, 金平良, 柯勤飞. 一种耐高温水解的聚酰亚胺过滤材料的制备及其性能研究[J]. 产业用纺织品, 2013, 31(1): 40-43.
- [15] Zhang R, Chong L, Hsu P C, et al. Nanofiber air filters with high-temperature stability for efficient PM_{2.5} removal from the pollution sources [J]. Nano Letters, 2016, 16(6): 3 642-3 649.
- [16] Jiang S, Uch B, Agarwal S, et al. Ultralight, thermally insulating, compressible polyimide fiber assembled sponges [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 37(9): 32 308-32 315.
- [17] 陈勇, 郭金涛, 王重庆, 等. 金属有机骨架材料 MIL-101 的合成及 CO 吸附性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2012, 34(5): 7-11.
- [18] Jia X, Zhao P, Ye X, et al. A novel metal-organic framework composite MIL-101(Cr)@GO as an efficient sorbent in dispersive micro-solid phase extraction coupling with UHPLC-MS/MS for the determination of sulfonamides in milk samples[J]. Talanta, 2016, 169(2): 227-238.
- [19] Shafiei M, Alivand M S, Rashidi A, et al. Synthesis and adsorption performance of a modified micro-mesoporous MIL-101(Cr) for VOCs removal at ambient conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341(4): 164-174.
- [20] Anbia M, Hoseini V. Development of MWCNT@MIL-101 hybrid composite with enhanced adsorption capacity for carbon dioxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191(4): 326-330.
- [21] Pourebrahimi S, Kazemini M, Vafajoo L. Embedding graphene nanoplates into MIL-101(Cr) pores: Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption studies[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(14): 3 895-3 904.
- [22] 苏治平. 纤维素基空气过滤材料的制备及其性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.

【责任编辑: 陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0019-06

羧甲基纤维素纤维吸附材料结构性能研究

王 建, 刘 敏, 孙健鹏, 徐耀威

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:近年来,由于工业化的快速发展,水体重金属离子处理已成为一个重要研究课题.因此,研究开发可再生可降解的环保型材料具有实际意义.本文基于羧甲基化方法研制纤维素基吸附材料,制备出一种羧甲基纤维素纤维(CMF)材料,该材料具有较高的羧基含量和理想的纤维形态,并且可通过过滤吸附去除重金属离子,如铜离子.结果表明,该吸附材料不仅能保持良好的纤维形态,并且羧基含量可达到 104.28 mmol/100g,铜离子的吸附容量最高为 64.15 mg/g,同时具有良好的再生性能,这使其在作为去除重金属离子的可再生吸附材料中拥有巨大的商业潜力.

关键词:羧甲基纤维素纤维(CMF); 重金属离子; 吸附; 再生

中图分类号:TS753.9 **文献标志码:** A

Study on structural properties of carboxymethyl cellulose fiber adsorbent material

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

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

Abstract: In recent years, the decontamination of heavy metals from water has become an important topic in China due to the rapid industrialization. Thus, it is of both fundamental and practical interest to develop ecofriendly, renewable, and degradable materials for this purpose. In this study, cellulose-based adsorbent materials were prepared based on the carboxymethylation modification. A kind of carboxymethylated cellulose fiber (CMF) material with high carboxyl content and desirable fiber morphology was obtained, and its application in heavy metal ions removal, was investigated. The results showed that the CMF-based adsorbent material not only maintained the characteristic of fiber morphology, but also had a carboxyl group content of 104.28 mmol/100 g and a copper ion adsorption capacity of up to 64.15 mg/g. Besides, the CMF material retained an excellent regeneration properties, so it has huge commercial potential in the application of heavy metal ions adsorption material.

Key words: carboxymethylated cellulose fiber (CMF); heavy metal ion; adsorption; regeneration

* 收稿日期:2018-06-21

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2017GY-184)

作者简介:王 建(1975—),男,四川乐山人,教授,博士,研究方向:纤维科学及造纸化学品

0 引言

随着铜采矿业和电镀行业的快速发展,向环境中排放的含铜离子的废水量显著增加^[1].而过量的铜摄取会对人体造成严重危害^[2],因此,在排放前必须对其进行处理.

目前用于去除水体中重金属离子的方法主要包括化学沉淀法,离子交换法,吸附法和膜分离法^[3,4].其中吸附法因具备高效、简便、处理容量大、适用范围广等特点,在废水处理行业内得到了广泛应用.活性炭(AC)作为最典型的吸附剂已经被进行过大量的研究报道^[5,6].纤维素作为一种天然的生物基材料,具有环保和低成本等特点.近年来,纤维素、纤维素类衍生物和纤维素复合材料等被广泛用于开发各种吸附材料^[7].羧甲基纤维素(CMC)作为一种吸附材料已被广泛研究^[8].虽然 CMC 具有较高的吸附能力,但其易溶于水,难以进行固液分离.

本研究通过一种温和的羧甲基化处理方法制备羧甲基化纤维素纤维(CMF).通过这种方式,能够保持纤维的形态,使得 CMF 可以进行固液分离,并且通过简单的酸处理实现 CMF 吸附材料的循环再生利用,并研究了 CMF 的结构特征.同时制备了 CMF 吸附过滤材料,研究了其在吸附 Cu^{2+} 过程中的吸附动力学、吸附等温线以及 CMF 的解吸再生性能.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

(1)主要原料:漂白针叶木牛皮纸浆纤维(SKF),山东中冶银河股份有限公司提供;氯乙酸钠、氢氧化钠、盐酸、氯化钠、碳酸氢钠、乙醇和甲基红指示剂,金泉化学添加剂有限公司.

(2)主要仪器:分析天平,PL202-S 型,上海本熙测控设备科技有限公司;实验分散砂磨机,SDF400 型,枣阳市有发机械有限公司;电热恒温水浴锅,W201CS,北京科伟永兴有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,VEC-TOR-22 型,成都四洋科技有限公司;场发射扫描电子显微镜,S-4800 型,英国 Gatan;多媒体光学显微镜,DMB5,麦克奥迪 Motic 公司;X-射线衍射仪,D/max2200PC,日本 Rigaku 公司;电感耦合等离子体发射光谱仪,IRIS Intrepid II,美国 Thermo Elemental 公司.

1.2 CMF 纤维和 CMF 基吸附材料的制备

将针叶木浆板浸泡过夜,充分分散后,50℃下

干燥备用.将干燥后的浆料与氯乙酸钠(MCA)溶液(1.5 g MCA / 1 g 浆料 / 2.6 g H_2O)在 60℃下预浸渍 4 h,之后,向反应容器中加入氢氧化钠(NaOH)溶液(1.25 g NaOH / 1 g 浆料 / 2 g H_2O),在室温下放置 24 h,然后依次用质量比为 70%,80%,90%和 100%的乙醇浸泡洗涤直至溶液呈中性,得到 CMF 纤维,该纤维经玻璃滤器过滤风干得到 CMF 基吸附材料.

1.3 羧基含量测定

纤维的羧基含量以其阳离子交换能力来表征.本实验依据 TAPPI T 237 标准进行羧基含量测定,但 CMF 的羧基含量远远高于正常纸浆,所以将 TAPPI T 237 标准进行了一些改进,具体而言,即将加入到测试样品中的 0.01 mol/L NaHCO_3 —0.1 mol/L NaCl 溶液的体积从 50.00 增加到 100.00 mL.纤维的羧基含量计算如下:

$$\text{羧基含量} = [V_1 - (V_2 + \frac{v_2 m_0}{100})] \times c \times \frac{400}{m} \quad (1)$$

式(1)中: V_1 为空白试验耗用盐酸标准溶液的体积,mL; V_2 为滴定滤液耗用盐酸标准溶液的体积,mL; c 为 HCl 标准溶液浓度, mol/L; m_0 为湿浆饼中水的质量,g; m 为试样绝干质量,g.

1.4 羧甲基化前后纤维形态变化分析

1.4.1 光学显微镜分析

用解剖针挑取少量纤维至载玻片,滴加 1~2 滴赫氏染色剂进行染色,缓慢盖上载玻片,用滤纸吸去多余水分制得纤维样本,利用多媒体光学显微镜对纤维形态进行观察.

1.4.2 SEM 分析

采用 S-4800 型扫描电子显微镜,观察处理前后纤维的表观形貌,样品经冷冻处理后进行表面喷金.

1.4.3 XRD 分析

取一定量的纤维铺满整个试样台,设定扫描参数如下:样品扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$,扫描速度 $0.016^\circ/\text{s}$,计算纤维样品的结晶度.

1.4.4 FT-IR 分析

采用 KBr 压片法制备试样,扫描参数为:扫描范围 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$,仪器分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次.

1.5 吸附动力学研究

1.5.1 吸附动力学实验

将定量的含铜离子的水溶液(100 ppm)通过 CMF 吸附材料过滤,来研究所制备材料的吸附动力学.

移取 100 mL 初始浓度为 100 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液于 250 mL 的锥形瓶中,调节溶液 pH 值为 5.0,加入 100 mg CMF,封口后于室温下震荡 1~90 min,按照预设时间间隔取样,测定滤液中的重金属离子浓度,并根据下式计算重金属离子的吸附量。

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{2}$$

式(2)中: q 为重金属离子吸附量,mg/g; V 为重金属离子溶液体积,mL; C_0 为重金属离子溶液初始浓度,mg/L; C_t 为吸附时间为 t 时溶液的浓度,mg/L; m 为吸附剂用量,g。

1.5.2 吸附动力学模型计算

吸附的时间依赖性符合相关文献中描述的拟二级动力学模型^[9],由如下公式计算,

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{1}{q_e} t \tag{3}$$

式(3)中: q_e 为吸附平衡时重金属离子的吸附量,mg/g; t 为吸附时间,min; q 为吸附时间为 t 时重金属离子的吸附量,mg/g; K_2 为伪二级动力学速率常数,min⁻¹。

1.5.3 吸附等温线计算模型

吸附平衡等温线用 Langmuir 和 Freundlich 等温线方程拟合^[10]。Langmuir 方程可以表示为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \tag{4}$$

式(4)中: C_e 为达到平衡时滤液中剩余金属离子的浓度,mg/L; q_e 为达到平衡时吸附材料对金属离子的吸附量,mg/g; q_m 为最大吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附常数,L/mg。

Freundlich 的方程线性形式,是一个经验方程式推导出来多层吸附模型,Frundlich 吸附等温线的线性方程为:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \tag{5}$$

式(5)中: C_e 为达到平衡时滤液中剩余金属离子的浓度,mg/L; q_e 为达到平衡时吸附材料对金属离子的吸附量,mg/g; K_F 为 Freundlich 吸附常数,L/mg。

1.6 解吸循环再生实验

将吸附达到饱和的 CMF 过滤材料浸泡在 0.01 mol/L HCl 溶液中 10 min,然后用去离子水洗涤至中性(加入硝酸银溶液不发生沉淀),然后在室温下干燥备用。

2 结果与讨论

2.1 羧甲基化前后纤维结构分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为纤维经羧甲基化前后的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,原纤维在 2θ 值分别为 14.8° 、 16.4° 及 22.5° 处出现三个衍射吸收峰,均为纤维素 I 的特征结晶峰^[11]。羧甲基化处理后,CMF 样品在 20.1° 处出峰,表明天然纤维素 I 已经转化为纤维素 II^[12]。从图 1 的插表可以看出,纤维的结晶度从 54.69 % 下降到 9.07 %。研究表明^[13],纤维结晶区的破坏可能是由于羧甲基化过程中纤维经过碱处理造成结晶区的润胀,导致部分氢键断裂,有利于提高反应过程中纤维的可及度。

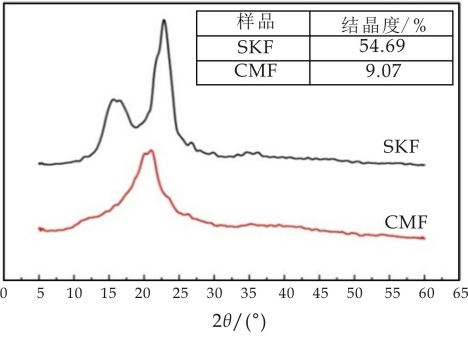


图 1 纤维羧甲基化前后的 XRD 图

2.1.2 FT-IR 分析

图 2 为纤维羧甲基化前后的红外光谱图。从图 2 可知,纤维羧甲基化前后均在 3440 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 处出现 —OH 和 C—H 的伸缩振动峰,在 1060 cm^{-1} 处出现 C—O—C 的伸缩振动峰,这些都是纤维素的特征吸收峰^[14],这表明羧甲基化并没有破坏纤维的结构。而与 SKF 相比,CMF 在 1610 cm^{-1} (不对称伸缩振动)和 1420 cm^{-1} (对称伸缩振动)处表现出较强的 COO— 振动峰^[15],这表明了纤维羧甲基化的发生。从图 2 的插表可以看出,CMF 样品的羧基含量高达 $104.28\text{ mmol}/100\text{ g}$,进一步证明了纤维羧甲基化的发生。

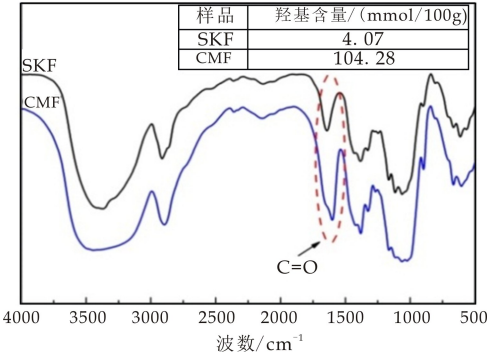
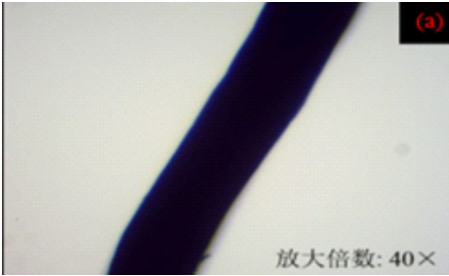


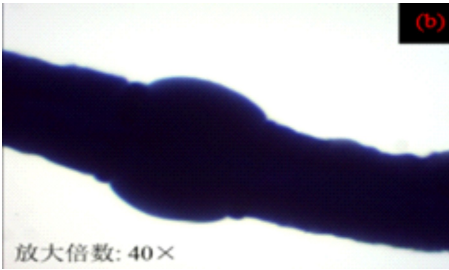
图 2 纤维羧甲基化前后的红外光谱图

2.1.3 羧甲基化对纤维微观形貌的影响

图 3 为针叶木纤维和 CMF 的光学显微镜图。从图 3 可以看出,纤维经过羧甲基化处理之后,纤维形态发生了明显变化。图 3(a)显示 SKF 纤维直径较为均一,说明 SKF 纤维在水中润胀程度较为均匀;而图 3(b)显示 CMF 表面出现凹凸不平的不均匀润胀现象,并且润胀能力较强的位点出现了珠状物,纤维整体的润胀性能明显提高。



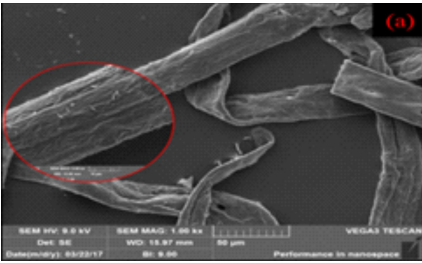
(a) 针叶木纤维



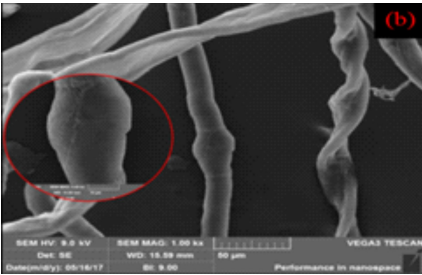
(b) CMF

图 3 纤维羧甲基化前后光学显微镜图

使用 SEM 对样品的微观形貌进行进一步观察,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,纤维经羧甲基化处理后表面形貌发生了很大的变化,原本的覆盖在纤维表面的网状结构消失,纤维表面变得光滑,并且纤维的不同部位随机产生润胀现象。发生这样的变化可能是由于纤维在羧甲基化过程中结晶区被破坏,且由于单根纤维上结晶区与无定形区分布不规则,因此破坏位点也不规则,破坏程度高的区域吸水能力较强,破坏程度较低的区域吸水能力较弱,从而造成 CMF 在水中润胀不均匀的现象,出现珠状物。这是因为原本覆盖在纤维表面的是微纤维呈网状排列的初生壁 P 层,有研究表明^[16],与非纤维素组分含量较多的 P 层、S1 层相比,纤维的 S2 层更容易被反应溶解。在羧甲基化反应过程中,随着反应试剂不断的进入纤维细胞壁内部,纤维的 S1 层发生横向润胀,纤维的 P 层在其内部润胀压力的作用下被破坏,并卷起形成围绕在润胀部分左右的约束线,从而形成珠状物,由此可进一步证明羧甲基化过程对纤维细胞壁内部结构造成了一定的破坏。



(a) 针叶木纤维



(b) CMF

图 4 纤维羧甲基化前后 SEM 图

2.2 CMF 基吸附材料吸附 Cu²⁺

2.2.1 吸附动力学

伪二级动力学模型计算的动力学参数和相关系数,如表 1 所示。伪二级动力学模型相关系数 r^2 为 0.999 9,因此,伪二级动力学模型对吸附平衡数据的拟合结果最好,且拟合所得平衡吸附量与实际吸附量较为接近,可推断 CMF 对 Cu²⁺ 的吸附过程符合伪二级动力学方程,影响吸附速率的过程主要为化学吸附。

表 1 CMF 吸附 Cu²⁺ 的伪二级动力学拟合参数

次数	参数			
	K /(g/mg/min)	q_e /(mg/g)	q /(mg/g)	r^2
第一次吸附	0.042 6	64.23	64.15	0.999 9
第二次吸附	0.052 7	53.28	53.22	0.999 9

图 5 为吸附时间对 CMF 吸附 Cu²⁺ 效果的影响图,插图为 CMF 吸附 Cu²⁺ 的伪二级动力学拟合图。从图 5 可以看出,在 10 min 之内,CMF 对 Cu²⁺ 的吸附迅速达到饱和,且吸附容量从第一次的 64.15 mg/g 下降至第二次的 53.22 mg/g,表明 CMF 对 Cu²⁺ 的吸附速率较快,在 10 min 内就能达到吸附平衡。在吸附初始阶段,CMF 表面具备大量的电负性羧基基团,溶液中的重金属离子能够迅速与其产生静电作用而被吸附,由于静电吸附速率较快,因而该吸附过程在 10 min 之内就基本达到了平衡,此时,CMF 的绝大多数有效吸附位点已经被占据。在 10 min 之后,CMF 仅剩余少量的吸附位点,且吸附空间阻力较大,从而导致继续增加吸附时间对重金属离子的吸附量影响较小。

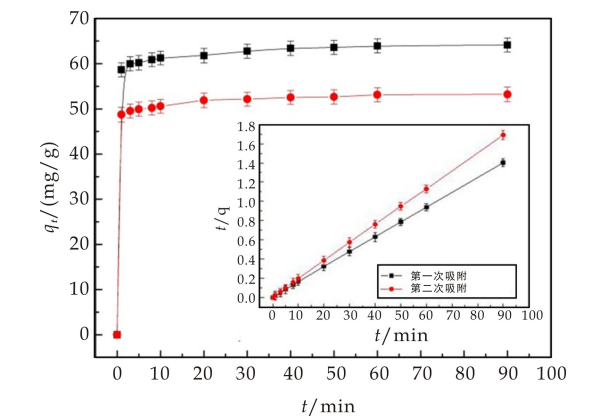


图 5 吸附时间对 CMF 吸附 Cu²⁺ 效果的影响

2.2.2 吸附等温线

图 6 为 CMF 吸附 Cu²⁺ 的等温平衡线. 吸附 Cu²⁺ 的平衡等温线温度为 30 ℃, 起始 pH 值为 6. 从图 6 可以看出, 随着平衡浓度的增加吸附量不断增加, 最终趋于平稳.

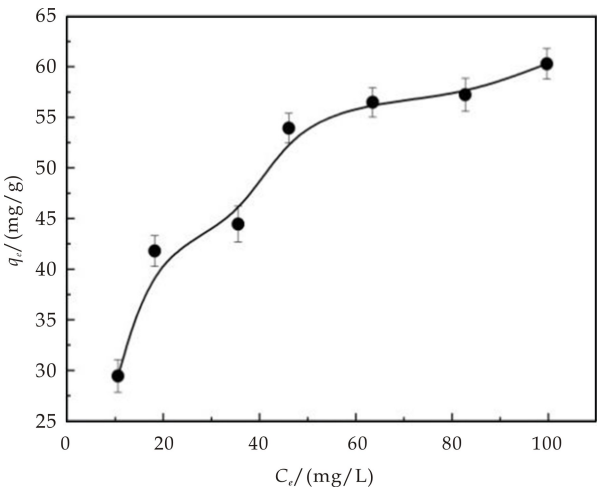


图 6 CMF 吸附 Cu²⁺ 平衡等温线

表 2 为 CMF 吸附 Cu²⁺ 的等温线拟合参数. 从表 2 可以看出, Langmuir 等温线的相关系数 r^2 高于 Freundlich, 由此说明 CMF 吸附 Cu²⁺ 的过程与 Langmuir 模型的拟合效果较好. CMF 对 Cu²⁺ 的吸附更符合 Langmuir 等温吸附线模型, 吸附过程属于单层吸附, 即 Cu²⁺ 的吸附发生在 CMF 表面上的结合位点(或官能团)上.

表 2 CMF 吸附 Cu ²⁺ 等温线拟合参数			
Langmuir 模型		Freundlich 模型	
$q_m/(mg/g)$	68.03	$KF/(L/mg)$	1.154 8
$K_L/(L/mg)$	0.072 0	n	3.344
r^2	0.993	r^2	0.909

2.2.3 再生性能研究

解吸次数对 CMF 吸附 Cu²⁺ 效果的影响如图 7 所示. 从图 7 中可知, CMF 初次吸附 Cu²⁺ 时吸附量为 64.15 mg/g, 第一次解吸再生之后, CMF 对

Cu²⁺ 的吸附量降低至 53.22 mg/g, 这可能与实验所选盐酸解吸再生方法有关. 这是由于利用盐酸处理之后, CMF 表面上的吸附位点被质子化, 并始终保持羧酸的形式, 当 CMF 再次进行吸附时, 重金属离子与其发生螯合作用的难度增加, 从而造成其吸附性能发生明显下降. 进一步的再生实验中, 可以看到, 与第一次再生后相比, 第五次再生后 Cu²⁺ 的吸附容量仅下降了 1.57 mg/g, 这可能是在再生过程中, 由于 H⁺ 的加入使 CMF 本身的一COONa 质子化, 而当 CMF 第一次解吸后便始终以羧酸形式存在, 因此解吸次数的继续增加对吸附量的影响较小.

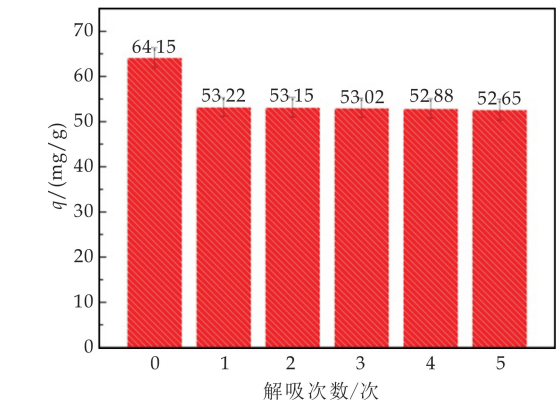


图 7 解吸次数对 CMF 吸附 Cu²⁺ 效果的影响

3 结论

(1) 羧甲基化纤维素纤维(CMF)羧基含量可达到 104.28 mmol/100 g, 并能保持纤维形态, 可用于重金属离子吸附材料.

(2) CMF 吸附材料对 Cu²⁺ 表现出较高的吸附能力(64.15 mg/g)和良好的再生性能, 5 次再生后吸附容量仍能达到 52.65 mg/g, 因此在重金属离子废水处理领域有较好的应用前景.

参考文献

[1] 江海燕. 改性聚乙烯醇对环境废水中主要重金属离子的吸附行为研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2017.

[2] Paulino A T, Minasse F A, Guilherme M R, et al. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2006, 301(2): 479-487.

[3] V K Gupta, I Ali. Environmental water[M]. Elsevier: First Edition Great Britain, 2013.

[4] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.

[5] Guo M, Qiu G, Song W. Poultry litter-based activated car-

- bon for removing heavy metal ions in water[J]. Waste Management, 2010, 30(2): 308-315.
- [6] Astrini N, Anah L, Haryadi H R. Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by using cellulose based hydrogel composite[J]. Macromolecular Symposia, 2015, 353(1): 191-197.
- [7] Yu Y, Huang F Y. Adsorption of copper ions from wastewater by carboxymethyl cellulose sulfate[J]. Advanced Materials Research, 2011, 393-395: 1 098-1 101.
- [8] Dil E A, Ghaedi M, Ghezlbash G R, et al. Highly efficient simultaneous biosorption of Hg^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} by live yeast *Yarrowia lipolytica* 70562 following response surface methodology optimization: Kinetic and isotherm study[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2017, 48: 162-172.
- [9] And C C, Wang X. Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45 (26): 9 144-9 149.
- [10] Uddin M J, Cesano F, Bonino F, et al. Photoactive TiO_2 films on cellulose fibres: Synthesis and characterization [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 189(2): 286-294.
- [11] 刘治刚, 高 艳, 金 华, 等. XRD 分峰法测定天然纤维素结晶度的研究[J]. 中国测试, 2015, 41(2): 38-41.
- [12] Min J Y, Song J D, Lm J N. Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose nonwovens by a wet-laid process[J]. Fibers & Polymers, 2011, 12(2): 247-251.
- [13] Adinugraha M P, Marseno D W, Haryadi. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from Cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT)[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 62(2): 164-169.
- [14] Fan L, Zhou X, Wu H, et al. Modification of carboxymethyl cellulose grafted with collagen peptide and its antioxidant activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 112(21): 32-38.
- [15] Yang S, Fu S, Liu H, et al. Hydrogel beads based on carboxymethyl cellulose for removal heavy metal ions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 119(2): 1 204-1 210.
- [16] Ilie M, Catherine P. Gradient in dissolution capacity of successively deposited cell wall layers in cotton fibres [J]. Macromolecular Symposia, 2008, 262(1): 65-71.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 5 页)

- [12] Pavel B I, Kuritka L, Munster L K. Microwave solvothermal decoration of the cellulose surface by nanostructured hybrid Ag/ZnO particles: A joint XPS, XRD and SEM study [J]. Cellulose, 2015, 22(2): 1 275-1 293.
- [13] Z Zhang, H Chang, B Xue, et al. Near-infrared and visible dual emissive transparent nanopaper based on Yb(III)-carbon quantum dots grafted oxidized nanofibrillated cellulose for anti-counterfeiting applications[J]. Cellulose, 2018, 25(1): 377-389.
- [14] Takamasa Tsukaoto, Risa Aoki, Ryota Toyoda, et al. Mechano-, thermo-, solvato-, and vapochromism in bis (acetato- K^1O)[4'-(4-(diphenylamino)phenyl)(2,2':6',2''-terpyridine- K^3N, N', N'')zinc(II) and its polymer[J]. Chemical Communications, 2017, 53(70): 9 805-9 808.
- [15] Ma Y, She P, Zhang H, et al. Dynamic metal-ligand coordination for multicolour and water-jet rewritable paper [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 3-10.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0025-05

干燥方法对酸水解纤维素形貌及结构的影响

孟卿君, 郭凌华, 陈彦欣, 刘汉斌, 吴海伟, 李帅帅

(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, 陕西 西安 710021)

摘要:干燥方法是样品制备过程中重要的环节之一,其对酸水解纤维素产品的制备也存在较大的影响.通过采用喷雾干燥方法、冷冻干燥方法及真空干燥方法对酸水解纤维素进行干燥处理,并采用扫描电镜、X-射线衍射仪、红外光谱仪表征干燥样品的形貌、结晶结构及分子结构.结果表明:干燥方法对酸水解纤维素的物理形态影响显著,喷雾干燥使酸水解纤维素呈球状,且调整进口温度可改变酸水解纤维素的形状;冷冻干燥使酸水解纤维素呈棒状;真空干燥使酸水解纤维素呈无规则大块状,但三种干燥方法对酸水解纤维素的结晶结构、大分子结构影响不大.

关键词:酸水解纤维素;喷雾干燥法;冷冻干燥法;真空干燥法
中图分类号:TS721⁺.1 **文献标志码:** A

Effect of drying method on morphology and structure of acid hydrolyzed cellulose

MENG Qing-jun, GUO Ling-hua, CHEN Yan-xin, LIU Han-bin,
WU Hai-wei, LI Shuai-shuai

(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 drying method is one of the important steps in the sample preparation process, and it also has a great influence on the preparation of the acid hydrolyzed cellulose product. The acid hydrolyzed cellulose was dried by spray drying method, freeze drying method and vacuum drying method, and the morphology, crystal structure and molecular structure of the dried samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffractometer and infrared spectrometer. Results show that the drying method has a outstanding influence on the physical form of acid-hydrolyzed cellulose. The spray-drying can make the spherical acid-hydrolyzed cellulose, and adjusting the inlet temperature could change the shape and pore size of the acid-hydrolyzed cellulose. The freeze-drying can make the rod-shaped acid-hydrolyzed cellulose; vacuum drying can make random block acid-hydrolyzed cellulose, but the three dr-

* 收稿日期:2018-10-08
基金项目:陕西省西安市科技计划项目(2016104CG/ZTO4);陕西省榆林市科技计划项目(2016-9);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-14);陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心开放课题(2018QGSJ02-17)
作者简介:孟卿君(1981—),女,河北安国人,工程师,博士,研究方向:纤维素基功能材料及印刷适性

ying methods have little effect on the crystal structure and macromolecular structure of the acid-hydrolyzed cellulose.

Key words: hydrolyzed cellulose; spray drying method; freeze drying method; vacuum drying method

0 引言

纤维素是自然界中分布最广、含量最多的可再生天然高分子,其可降解性、高亲水性、高机械强度、化学可修饰性和良好的生物相容性使其成为优良的功能材料基质^[1]. 纤维素可制备纤维素膜、纤维素水(气)凝胶^[2-4]、纤维素纤维、纤维素纳米粒子^[5-8]和纤维素微球^[9]等. 因而纤维素的应用已从一般工业技术发展 to 高精尖端领域,如分离工程、催化剂、生物医学、环境科学、食品科学和光电材料等领域^[10-14].

干燥方法作为纤维素材料制备的一个重要环节,其相关研究也取得一定的进展. Kettunen M、Yan J J 等^[15,16]研究用冷冻干燥机将纳米微晶纤维素或微纤丝等干燥,制备纤维素气凝胶. Donius A E 等^[17]通过调节冷冻干燥前纤维素溶液的浓度调节纤维素气凝胶的机械性能、孔隙率、比表面积等. B. H. Wang、王宝和等^[18,19]介绍了材料制备的干燥方法的研究进展. 施敏^[20]用喷雾干燥法将聚乳酸-乙基纤维素溶液制备成表面无孔,具备网纹瓜形貌的中空微球,研究了基材浓度、喷雾干燥温度对微球粒径、比表面的影响等.

酸水解纤维素可以获得小尺寸的纤维素产物,比如微米级、纳米级纤维素等,故酸水解纤维素工艺颇受业界关注,而干燥方法也会对酸水解纤维素的物理形态、结构产生重要影响,但是相关研究并不多见.

针对以上问题,本论文将研究干燥方法对酸水解纤维素形貌、结构的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

1.1.1 实验原料

漂白阔叶木浆板,造纸企业提供;浓硫酸,分析纯,开封东大化工有限公司试剂厂.

1.1.2 主要实验设备

LD4-2A 型低速离心机,北京众益中和生物技术有限公司;JY99-IIDN 型超声波细胞破碎机,上海净信实业发展有限公司;PD-1A-50 型真空冷冻干燥机,上海比朗仪器制造有限公司;BPZ-6050LC

型真空干燥箱,上海和呈仪器制造有限公司;SD-BASIC 型喷雾干燥器,英国 LABPLANT 公司.

1.2 样品制备

称取一定量处理好的漂白阔叶木浆板,放入烧杯中,按照酸浆比为 10 mL/g 加入浓度为 61% 的硫酸,然后在温度为 45 °C 的水浴条件下反应 20 min,待到反应结束时,用去离子水稀释来使反应停止,得到白色均匀悬浮液. 将此悬浮液用离心机离心水洗,每次倒掉上层清液,保留下层固状物继续加水清洗离心,离心清洗 3~4 遍后,使最终得到的乳液 pH 在 4~5 之间时停止离心,将此白色乳液放入透析袋(截留分子量 8 000~14 000)中,用去蒸馏水透析数天至 pH 值不变. 透析后的悬浮液用超声波振荡处理,为避免 NCC 因过热而聚集,超声处理最好在低温水浴中进行. 超声波振荡器在 40% 的输出下处理 15 min. 将超声处理好的 NCC 水相悬浮液均分为五份,做不同干燥方法的干燥处理.

将五份酸水解纤维素分别采用五种不同的干燥方式进行干燥,即真空 105 °C 干燥、冷冻干燥和喷雾干燥(进口温度 140 °C、160 °C、180 °C). 将样品干燥到恒重,以考察不同干燥方式对酸水解纤维素结构的影响.

1.3 结构表征

(1)采用捷克 TESCAN 生产的 VEGA 3 SBH 型扫描电子显微镜(SEM)表征实验产物表面形貌. 实验前喷金.

(2)采用德国布鲁克公司生产的 D8 Advance 型 X-射线衍射(XRD)仪表征实验产物的晶型、结晶度. 测试时:Cu 靶,波长为 1.54 Å,加速电压为 40 kV.

(3)采用德国布鲁克 Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪表征实验产物的官能团. 将干燥后的实验产物与干燥后的光谱纯溴化钾以 1:100 研磨后压制成片,使用仪器检测.

2 结果与讨论

2.1 干燥温度对酸水解纤维素宏观形貌的影响

图 1 所示为酸水解纤维素的宏观形貌. 样品制

备过程中,经过离心分离后可直接得到光洁白润的水凝胶状样品,如图 1(a)所示;经过超声后加水稀释,控制浓度在 1%左右(图 1(b)),在样品浓度达到 1%时,溶液澄清;图 1(c)为酸水解纤维素溶液经喷雾干燥得到的白色粉末状的固体纤维素晶体;图 1(d)为酸水解纤维素胶体经真空冷冻干燥得到白色丝絮状的纤维素晶体,与喷雾干燥相比,冷冻干燥得到的样品虽呈粉末状但是粒径较大,并且粒径分布不均匀,经研磨后可得到均匀粉末;图 1(e)为酸水解纤维素溶液经过 105 ℃真空干燥后所得样品,可以观察到酸水解纤维素形成了硬团聚并有结块现象。

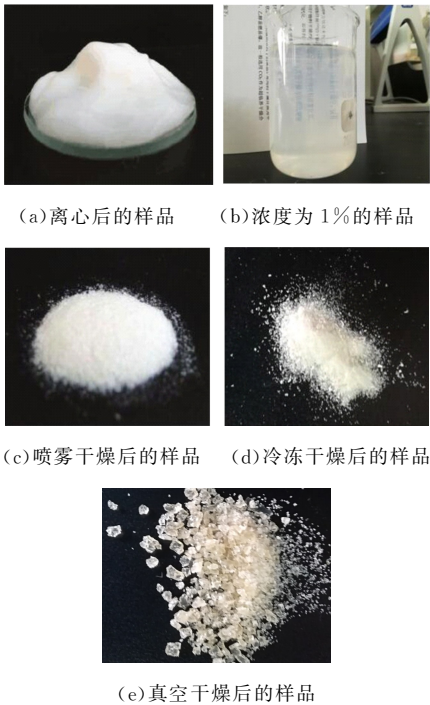


图 1 酸水解纤维素及干燥后样品形貌图

2.2 干燥方法对酸水解微观形貌的影响

由图 2 可以看出,纤维素经酸水解后,再由喷雾干燥器干燥后成球状,这是由于雾滴在高温下表面水分首先蒸发形成硬壳,壳内液体继续蒸发,硬壳是不透气的,壳层就被吹大形成空心球。而用喷雾干燥器干燥的样品,进口温度不同也会对其形貌及大小有所影响。

如图 2(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)所示,140 ℃进口温度干燥后的样品呈球形,尺寸相对较大,部分样品出现团聚现象;160 ℃进口温度干燥后的样品为空心球体或变形球体,表面出现明显孔洞,样品尺寸相对较大,样品团聚现象较明显。180 ℃进口温度干燥后的样品呈球体,样品尺寸相对较小,个别样品出现团聚现象。

由图 2(g)可以看出,在高倍数下看到的冷冻干燥样品呈棒状,这是由于冷冻干燥过程中没有液态水,水分以固体状态就地升华,且在低温、高压下进行,使物料的原有结构和形状受到最小程度的破坏及改变,故保留了硫酸水解所得纤维素结构和形状。由 2(h)可以看出,真空干燥使酸水解纤维素完全絮聚成团,呈无规则大块形状,表面光滑但较多破裂。

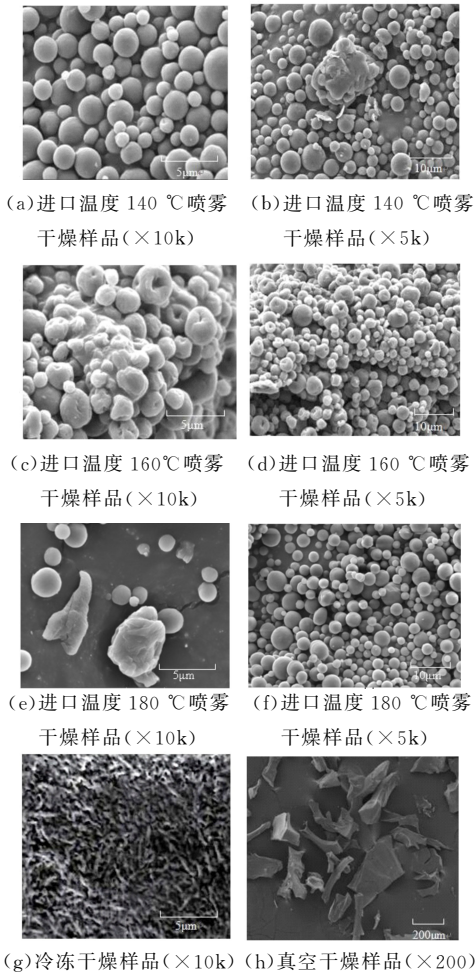


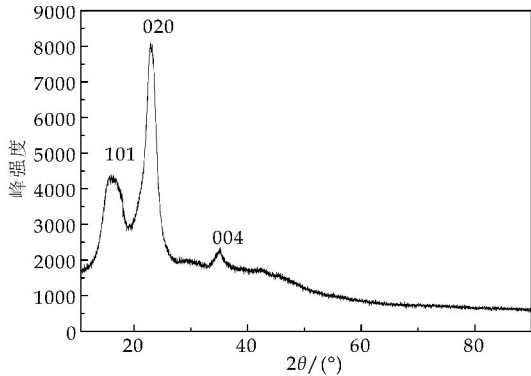
图 2 不同干燥温度干燥后的样品 SEM 图

2.3 干燥方法对酸水解纤维素结晶结构的影响

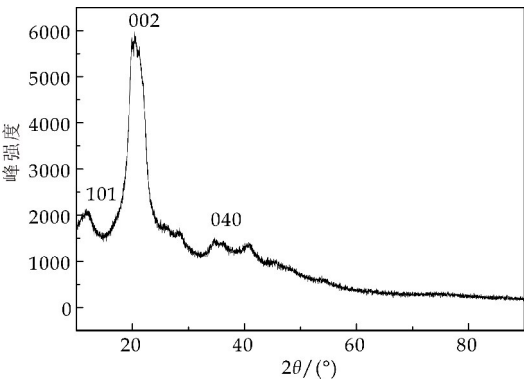
图 3 是通过不同干燥方式干燥的酸水解纤维素样品的 X 射线衍射图。由图 3 可知,不同干燥方法得到的样品的 XRD 谱图基本一致,一部分是晶态产生的尖锐峰(即衍射峰),另一部分出现的隆拱凸起即非晶态产生的弥散隆峰,且所有图谱中的衍射峰在位置上基本是一致的,即 5 种干燥方式对其晶型结构影响较小。由于衍射峰的强度和结晶度有一定的关系,可根据峰的尖锐程度来衡量物质的结晶程度。酸水解纤维素粒径的细化促使 X 射线衍射曲线趋势下降,使得衍射峰降低^[8],按照 Segal 结晶指数公式来计算得到纤维素的结晶度分别为:

50.03%(图 3(a))、59.64%(图 3(b))、59.61%(图 3(c))、59.65%(图 3(d))、58.35%(图 3(e))、60.25%(图 3(f))。

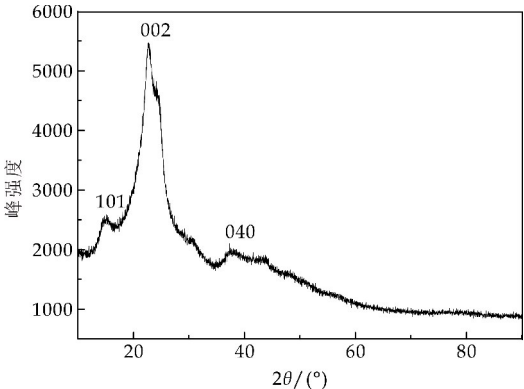
由于前期制备属于水解反应,无定形区的纤维素全部参加反应而降解,而结晶区的纤维素只有晶体表面参与反应,故五种样品的结晶度相比天然纤维素均有所升高.对比不同干燥方法所得样品的结晶度,可以看出冷冻干燥得到的纤维素结晶度最小,这是由于冷冻干燥方式是在低温高真空的条件下的排出水分,而低温高压的条件会对氢键连接产生小部分破坏,在一定程度上影响了排列紧密的结晶区,导致它们的结晶度降低.总体来看,干燥方式的改变对其晶型结构和强度均影响不大,保持了纳米纤维素的结构状态.



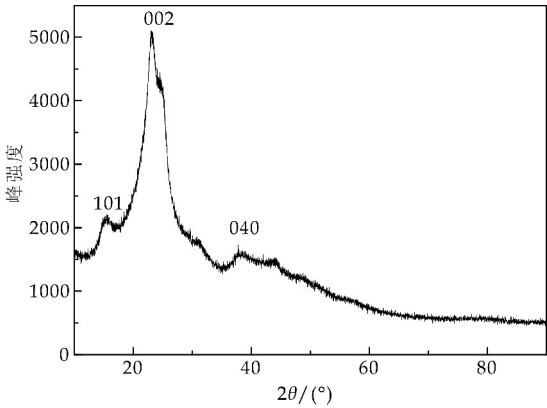
(a)天然纤维素



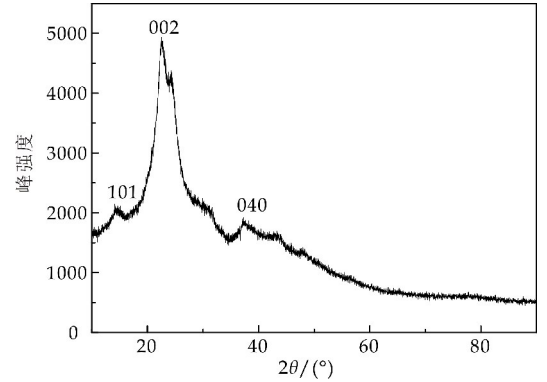
(b)进口温度 140 °C 喷雾干燥样品



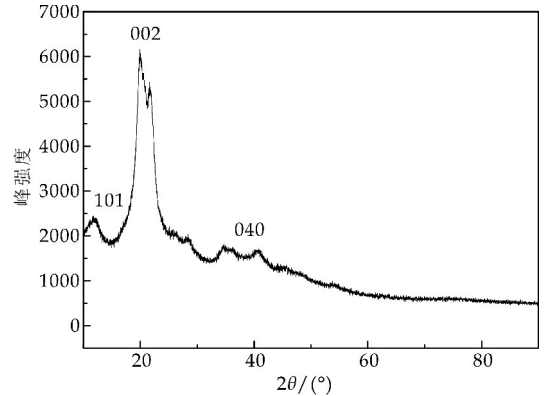
(c)进口温度 160 °C 喷雾干燥样品



(d)进口温度 180 °C 喷雾干燥样品



(e)冷冻干燥样品



(f)真空干燥样品

图 3 样品的 XRD 图谱

2.4 干燥方法对酸水解纤维素大分子结构的影响

图 4 所示为制得的酸水解纤维素的傅里叶变换红外光谱图.图谱中 $3\ 347\text{ cm}^{-1}$ 附近有一主要的峰,说明有羟基存在.另外一个主要的吸收峰在 $1\ 058\text{ cm}^{-1}$ 附近出现,该峰对应于纤维素醇的 C—O 伸缩振动,且在其附近有很多较弱的肩峰. $2\ 900\text{ cm}^{-1}$ 附近对应的为亚甲基($-\text{CH}_2-$)的 C—H 对称伸缩振动吸收峰.处于 $1\ 637\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为 C=O 伸缩振动峰; $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 属于 CH_2 的剪切振动;在 $1\ 372\text{ cm}^{-1}$ 附近有饱和 C—H 的弯曲振动峰; $1\ 165\text{ cm}^{-1}$ 对应于纤维素分子内醚的 C—O 伸缩振动; $8\ 95\text{ cm}^{-1}$ 对应于纤维素异头碳

(C₁) 的振动频率。

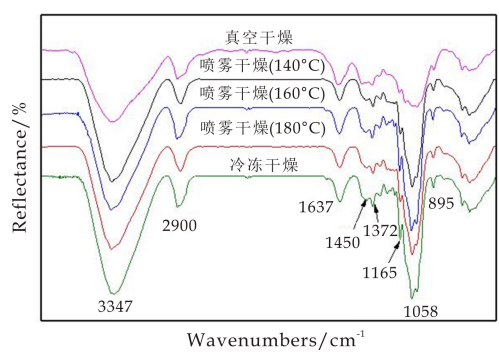


图 4 样品的红外光谱图

比较本研究中不同干燥方法制得的酸水解纤维素的红外光谱,图谱上的特征峰位置基本一致。在真空干燥样品的图谱中,3 347 cm⁻¹ 和 1 058 cm⁻¹ 处出峰强度相对较弱,即证明真空干燥对纤维素的羟基间氢键有一定破坏。与天然纤维素相比,谱图上的特征峰并没有明显的变化,说明各种干燥方法干燥后的酸水解纤维素仍然具有纤维素的基本化学结构。

3 结论

综上所述,干燥方法对酸水解纤维素的物理形态影响较大,喷雾干燥使酸水解纤维素呈球状,且调整进口温度可改变酸水解纤维素的形状;冷冻干燥使酸水解纤维素呈棒状;真空干燥使酸水解纤维素呈无规则大块状。但三种方法对酸水解纤维素的结晶结构、大分子结构影响不大。而纤维素物理形态发生改变将赋予其不同的特性,该研究将为酸水解纤维素在各领域的应用起到抛砖引玉的作用。

参考文献

[1] Zhou Y, Jin Q, Zhu T, et al. Separation of chromium (VI) from aqueous solutions by cellulose modified with D-glucose and quaternary ammonium groups[J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2012, 46(5): 319-329.

[2] Fischer F, Rigacci A, Pirard R, et al. Cellulose-based aerogels[J]. Polymer, 2006, 47(22): 7 636-7 645.

[3] Guilminot E, Fischer F, Chatenet M, et al. Use of cellulose-based carbon aerogels as catalyst support for PEM fuel cell electrodes: Electrochemical characterization[J]. Journal of Power Sources, 2007, 166(1): 104-111.

[4] 张 放. 功能化纳米纤维素气凝胶的成型机理及其应用基础研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2017.

[5] Pandey J K, Nakagaito A N, Takagi H. Fabrication and applications of cellulose nanoparticle-based polymer composites[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(1): 1-8.

[6] Gardner D J, Oporto G S, Mills R, et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2008, 22(5-6): 545-567.

[7] Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites[J]. Biomacromolecules, 2009, 10(2): 425-432.

[8] 刘慧芳, 毛海龙, 王战勇. 纳米纤维素的制备与表征[J]. 应用化学, 2015, 44(4): 591-597.

[9] 吴伟兵, 庄志良, 戴红旗. 纤维素微球的研究进展[J]. 纤维科学与技术, 2013, 21(2): 79-86.

[10] Sheng Q, Ke Y, Li K, et al. A novel ionic-bonded cellulose stationary phase for saccharide separation[J]. Journal of Chromatography A, 2013(1 291): 56-63.

[11] Zhu H, Jia S, Wan T, et al. Biosynthesis of spherical Fe₃O₄/bacterial cellulose nanocomposites as adsorbents for heavy metal ions[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(4): 1 558-1 564.

[12] Metaxa A F, Efthimiadou E K, Boukos N, et al. Polysaccharides as a source of advanced materials: Cellulose hollow microspheres for drug delivery in cancer therapy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 384(1): 198-206.

[13] Liu J, Li Q, Su Y, et al. Synthesis of wheat straw cellulose-g-poly (potassium acrylate)/PVA semi-IPNs superabsorbent resin[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 539-546.

[14] Murray B S, Durga K, De Groot P W N, et al. Preparation and characterization of the foam-stabilizing properties of cellulose-ethyl cellulose complexes for use in foods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(24): 13 277-13 288.

[15] Kettunen M, Silvennoinen R J, Houbenov N, et al. Photo-switchable superabsorbency based on nanocellulose aerogels[J]. Adv Funt Mater, 2011, 21: 510-517.

[16] Yan J J, Nichole Villarreal, Xu B G. NIR spectral analysis for characterizing degradation of cotton cellulosic fibers [J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2013, 27(5): 563-572.

[17] Donius A E, Liu A, Berglund L A, et al. Superior mechanical performance of highly porous, anisotropic nanocellulose-montmorillonite aerogels prepared by freeze casting[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Bio-medical Materials, 2014, 37: 88-89.

[18] B H Wang, W B Zhang, W Zhang, et al. Progress in drying technology for nanomaterials[J]. Drying Technology, 2005, 23(1-2): 7-23.

[19] 王宝和, 李 群. 气凝胶制备的干燥技术[J]. 干燥技术与设备, 2013, 11(4): 18-26.

[20] 施 敏. 喷雾干燥法制备 P(MMA-BA)、PLA/EC 中空微球及其性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0030-06

缩水甘油醚交联改性胶原蛋白施胶剂的制备及其性能

陈珂¹, 王学川^{1*}, 李伟², 薛科科¹

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

摘要:以废弃皮革屑中提取的胶原蛋白为原料,乙二醇二缩水甘油醚(GDE)为交联剂,苯乙烯(St)和丙烯酸丁酯(BA)为疏水性单体,对胶原蛋白进行交联-接枝改性,通过单因素优化实验,制备出一种造纸施胶剂(GDE-SA).使用接触角测量仪、抗张指数测定仪等探究了不同工艺参数下合成的施胶剂对瓦楞纸耐水性和物理机械性能的影响.并利用红外光谱仪、粒径分析仪等对施胶剂微观结构进行表征.研究表明,当交联剂用量为胶原蛋白用量 10 wt%,pH 为 9, $m(\text{单体}):m(\text{胶原蛋白})=2:1$,温度为 90 ℃时,合成的施胶剂接枝率最高,沉淀率最低,其赋予瓦楞纸较好的耐水性和物理机械性能;合成的 GDE-SA 施胶剂粒径分布均匀,乳液性能稳定,比烷基烯酮二聚体施胶剂(AKD)施胶效果更好.

关键词:缩水甘油醚; 胶原蛋白; 施胶剂; 瓦楞纸; 耐水性

中图分类号:TQ430.3; TS727^{+.5} **文献标志码:**A

Preparation and properties of sizing agent by crosslinking of modified collagen with glycidyl ether

CHEN Ke¹, WANG Xue-chuan^{1*}, LI Wei², XUE Ke-ke¹

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

Abstract:A kind of paper sizing agent (GDE-SA) was prepared by crosslinking of collagen, extracted from waste leather, with glycol diglycidyl ether (GDE) and then graft copolymerization with styrene (St) and butyl acrylate (BA) through single factor optimization experiment. The effects of different sizing agents on water resistance and physical and mechanical properties of corrugated paper were investigated using contact angle measuring instrument and tensile index tester. The microstructure of the sizing agent was characterized by infrared spectrometer and particle size analyzer. The results show that when the amount of cross-linking agents is 10 wt% of collagen, pH is 9, mass ratio of monomer to collagen is 2, and the temperature is 90 ℃, the highest grafting rate and the lowest precipitation rate are acquired

* 收稿日期:2018-05-17

基金项目:国家自然科学基金项目(21776169); 国家“863”高技术研究发展计划项目(2011AA06A108)

作者简介:陈珂(1995—),女,山东菏泽人,在读硕士研究生,研究方向:生物质材料资源化利用

通讯作者:王学川(1963—),男,山西芮城人,教授,博士生导师,研究方向:生物质材料资源化利用、环保型绿色轻纺助剂精细化学品制备及其作用机理, wangxc@sust.edu.cn

for synthesis of the sizing agent. The corrugated paper was given better water resistance and physical mechanical properties. The synthesized GDE-SA sizing agent exhibits uniform size distribution and robust stability and owns better sizing performance than alkyl ketene dimer sizing agent (AKD).

Key words: glycidyl ether; collagen; sizing agent; corrugated paper; water resistance

0 引言

皮革作为一种生物质材料,以其优良的性能受到众多消费者的青睐,使制革业为推动全球经济发展做出了贡献^[1].然而,伴随着制革业飞速发展的同时,也产生了大量的制革边角料废弃物,对它们直接填埋或焚烧,会造成严重的环境污染问题,并导致极大的资源浪费.通过有效手段来解决制革废弃物污染已经成为社会各界关注的焦点.制革废弃物中含有丰富的胶原蛋白,其具有良好的生物相容性、可降解性、填充性和成膜性.胶原蛋白的这些结构和功能特点,决定了其良好的应用前景.目前,废弃皮胶原蛋白的应用范围主要涉及到再生革生产^[2]、皮革化工材料的制备^[3]、饲料^[4]、肥料^[5]、表面活性剂^[6]及制浆造纸^[7]等领域.

单纯的胶原蛋白力学性能较差,在环境中很容易被降解和吸收,因此对胶原蛋白的改性是非常必要的.目前,一般采用化学交联法对胶原蛋白进行改性,此类交联剂包括二异氰酸酯和环氧化合物等含有双官能团的物质^[8].由于交联化学键的强度远高于氢键,所以在胶原蛋白分子内或分子间引入交联键,能增强胶原蛋白分子结构的强度,而且形成的交联网状结构使得胶原蛋白耐水性能增强^[9].环氧化合物是有机合成中最常见的交联剂之一,由于环氧基中电荷极化和环张力的存在,使得环氧基的反应活性很高,容易与 $-\text{NH}_2$ 、酚羟基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ 等活泼基团发生反应,而且环氧化合物交联剂比醛类交联剂的毒性要小^[10].缩水甘油醚分子结构中含有活泼的环氧基团,可与多种类型的固化剂发生交联反应形成具有三向网状结构的不溶性高聚物,大幅度提高胶原蛋白的力学性能.

造纸施胶剂,作为有效助剂,可以显著改善纸张性能,提高纸张质量.传统造纸施胶剂主要有氧化淀粉^[11]、羧甲基纤维素^[12]、烷基烯酮二聚物^[13]及苯乙烯-丙烯酸聚合物^[14]等.然而,传统施胶剂在使用过程中往往存在成本高、易致污、物理机械性能低、耐水性差等问题.针对上述问题,如果我们对废弃皮革中的胶原蛋白进行提取,并作适当改

性,制备出一种新型造纸施胶剂,这样不仅可以解决环境污染问题,也为造纸行业发展开辟了一条新途径.

基于此,本论文以含铬皮革废弃物提取的胶原蛋白为原料,乙二醇二缩水甘油醚为交联剂,苯乙烯和丙烯酸丁酯为疏水单体,通过交联及化学接枝对胶原蛋白进行改性,制备出一种新型造纸施胶剂.

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

工业胶原蛋白(平均分子质量 10 000),工业级,河北中皮东明环境科技有限公司;乙二醇二缩水甘油醚(GDE)、烷基烯酮二聚体(AKD),分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;过硫酸铵,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;NaCl、NaOH,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;瓦楞纸,陕西省西安市三桥蔡伦造纸厂.

1.2 主要仪器设备

傅立叶红外光谱仪,VECTOR-22,德国布鲁克 Bruker 公司;激光粒度分析仪,MAHstersizer2000,英国马尔文仪器有限公司;视频光学接触角仪,OCA20,北京东方德菲仪器有限公司;抗张指数测试仪,HH-KZ30/300/500,杭州华翰造纸检测仪器设备有限公司;电脑测控压缩试验仪,DC-KY3000A,四川长江造纸仪器厂;纸张撕裂度测定仪,60-2600_PROTEAR,济南三泉中石实验仪器有限公司;纸和纸板挺度仪,YQ-Z-1,四川长江造纸仪器厂.

1.3 GDE-SA 施胶剂的合成

将 3 g 工业胶原蛋白粉分散于 30 mL 水中,升温至 45 °C 并进行搅拌,待其充分溶解后,得胶原蛋白溶液.用 10 % 的 NaOH 水溶液调节反应体系 pH,然后滴加用量为胶原蛋白用量 x wt % 的 GDE 为交联剂,在 50 °C 下反应 3 h,得交联胶原蛋白.向上述体系中加入一定用量百分比的引发剂过硫酸

胺溶液,升温至 $y\text{ }^{\circ}\text{C}$,预引发 30 min,然后按照 m (单体): m (胶原蛋白)= z :1 的量将疏水性单体 St 和 BA 滴入体系中,保温反应 3 h,自然冷却至室温得到 GDE-SA 施胶剂乳液.将制备的 GDE-SA 施胶剂乳液用无水乙醇进行多次洗涤,沉淀后进行抽滤,在真空条件下烘干,恒重后得到 GDE-SA 粗品,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下以丙酮为抽提剂索氏抽提 24 h,烘干恒重后得到 GDE-SA 纯品.

之后,通过调节交联剂用量 x (6 wt%、8 wt%、10 wt%、12 wt%及 14 wt%)、接枝单体与胶原蛋白质量比(z :1=1:1、1.5:1、2:1、2.5:1 及 3:1)、反应体系 pH(8、9、10、11 及 12)及反应温度 y ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$)等,优化出最佳工艺参数.

合成施胶剂(GDE-SA)的反应示意式如图 1 所示.

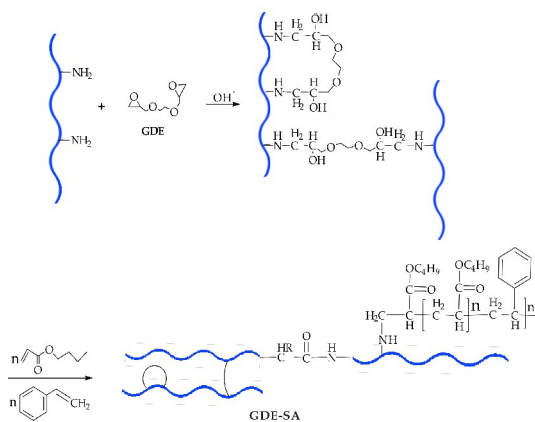


图 1 合成施胶剂(GDE-SA)的反应示意图

1.4 表面施胶应用

使用 K303MULTI 型涂布机以水平辊式表面施胶法对瓦楞纸进行涂布,涂布量为 8 g/m^2 ,涂布完成后将施胶纸张在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干 4 h,并在恒温恒湿条件下(温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $65\pm 20\%$)存放 24 h.

1.5 乳液接枝率和沉淀率的检测

根据原材料胶原蛋白质量(G_0),接枝共聚物纯品质量(G_1),按公式(1)计算共聚物接枝率(G):

$$G = [(G_1 - G_0) / G_0] \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: G —接枝率,%; G_0 —胶原蛋白质量,g; G_1 —接枝改性产物纯品质量,g.

称取一定量的反应产物 M_1 ,放于 TDL-40B 型台式离心机以 $2\,000\text{ r/min}$ 的转速离心沉淀 15 min,观察有无凝胶、沉淀或破乳现象,同时倒去上层液体.将下层沉淀烘干恒重后称取质量为 M_2 ,按照公式(2)计算得到产物沉淀率 P :

$$P = (M_2 / M_1) \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: P —沉淀率,%; M_1 —接枝改性产物的质量,g; M_2 —沉淀质量,g.

2 结果与讨论

2.1 制备工艺参数的影响

2.1.1 制备工艺参数对施胶剂接枝率和沉淀率的影响

图 2 为交联剂用量、接枝单体与胶原蛋白质量比、pH 及反应温度对施胶剂接枝率和沉淀率的影响.

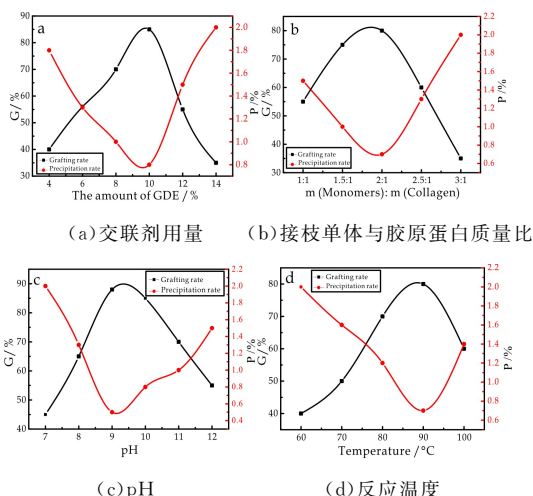


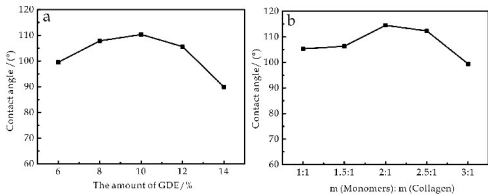
图 2 交联剂用量、接枝单体与胶原蛋白质量比、pH 及反应温度对施胶剂接枝率和沉淀率的影响

由图 2(a)可知,在其它条件保持不变时,随着交联剂用量的增加,施胶剂的接枝率呈现先升高后降低的趋势,当交联剂用量为胶原蛋白用量的 10 wt%时,施胶剂的接枝率最高,沉淀率最低.表明此时,交联效果最好,接枝到胶原蛋白上的疏水性单体最多;由图 2(b)可知,在其它条件保持不变时,随着疏水单体用量的增加,施胶剂的接枝率呈现先升高后降低的趋势,当 m (单体): m (胶原蛋白)=2:1 时,施胶剂的接枝率最高,沉淀率最低.即当疏水单体用量为胶原蛋白用量 2 倍时,接枝效果最好;由图 2(c)可知,当其它条件保持不变时,在碱性条件下,随着 pH 的增大,施胶剂的接枝率呈现先升高后降低的趋势.当 pH 为 9 时,施胶剂的接枝率最高,沉淀率最低.表明当 pH 为 9 时,胶原蛋白分子侧链中的氨基基团活性最强,其转变成亲核性反应试剂,进攻环氧化合物的环氧基团,使得 C—O 断裂,N—C 键生成,此时,交联反应的效果最佳^[15];由图 2(d)可知,在保持其它条件不变,

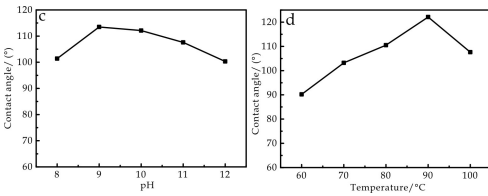
随着反应温度的升高,施胶剂的接枝率呈现先升高后降低的趋势.当温度为 90 ℃ 时,施胶剂的接枝率最高,沉淀率最低.表明当温度为 90 ℃ 时,疏水单体的反应活性最高,故接枝率最高.

2.1.2 制备工艺参数对瓦楞纸耐水性的影响

为了探究不同工艺参数下合成的施胶剂对瓦楞纸耐水性的影响,对其进行了接触角检测分析,其结果如图 3 所示.



(a) 交联剂用量 (b) 接枝单体与胶原蛋白质量比



(c) pH (d) 反应温度

图 3 交联剂用量、接枝单体与胶原蛋白质量比、反应 pH 及反应温度对瓦楞纸接触角的影响

从图 3 可以看出,当交联剂用量为胶原蛋白用量 10 wt%, $m(\text{单体}):m(\text{胶原蛋白})=2:1$, pH 为 9, 反应温度为 90 ℃ 时,瓦楞纸接触角最大,分别为 110.3°、114.5°、113.5° 及 122.1°.表明当交联剂用量为胶原蛋白用量 10 wt%, $m(\text{单体}):m(\text{胶原蛋白})=2:1$, pH 为 9, 反应温度为 90 ℃ 时,瓦楞纸耐水性最好.这是因为此时合成的施胶剂接枝率最高,接枝到胶原蛋白分子链上的疏水单体最多,从而赋予瓦楞纸最好的耐水性,所以接触角较大.

2.1.3 制备工艺参数对瓦楞纸物理机械性能的影响

为了探究交联剂用量、接枝单体与胶原蛋白质量比、pH 及反应温度对瓦楞纸物理机械性能的影响,本研究还就瓦楞纸的撕裂强度、抗张指数、环压强度和硬挺度进行了检测,其结果如图 4~7 所示.

从图 4 和图 5 可以看出,当交联剂用量为胶原蛋白用量的 10 wt% 时,瓦楞纸撕裂强度、抗张指数、环压强度和硬挺度分别为 242.961 mN、59.32 N·m/g、10.20 N·m/g 及 9.75 mN·m.当 $m(\text{单体}):m(\text{胶原蛋白})=2:1$ 时,瓦楞纸撕裂强度、抗张指数、环压强度和硬挺度分别为 241.312 mN、59.21 N·m/g、10.01 N·m/g 及 9.72 mN·m.

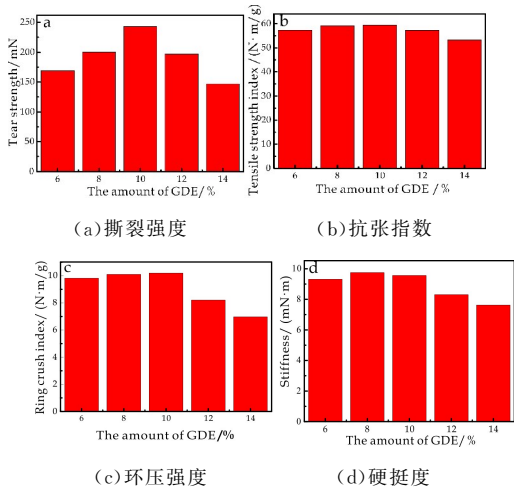


图 4 交联剂用量对瓦楞纸物理机械性能的影响

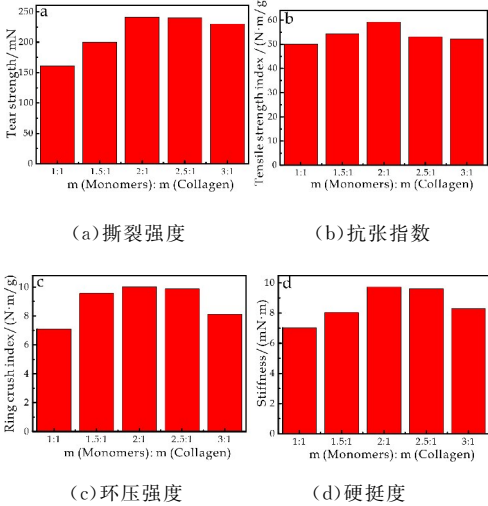
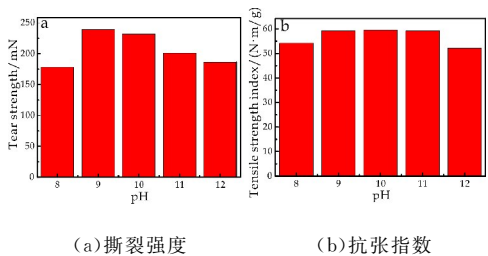


图 5 单体用量对瓦楞纸物理机械性能的影响

从图 6 和图 7 可以看出,当 pH 为 9 时,瓦楞纸撕裂强度、抗张指数、环压强度和硬挺度分别为 239.312 mN、59.43 N·m/g、10.10 N·m/g 及 9.67 mN·m.当反应温度为 90 ℃ 时,瓦楞纸撕裂强度、抗张指数、环压强度和硬挺度分别为 231.34 mN、57.35 N·m/g、11.14 N·m/g 及 9.87 mN·m.此时,瓦楞纸的物理机械性能最强.这表明,此时合成的施胶剂能够通过氢键与瓦楞纸纤维紧密的结合在一起,从而提高瓦楞纸的物理机械性能^[16].



(a) 撕裂强度 (b) 抗张指数

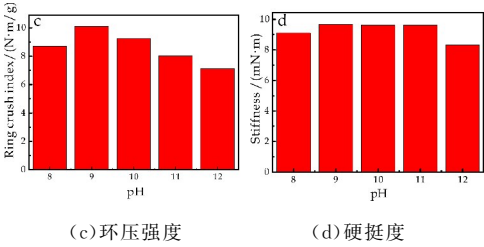


图 6 pH 对瓦楞纸物理机械性能的影响

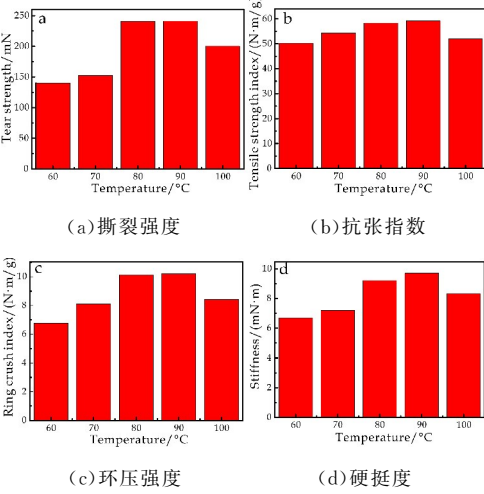


图 7 反应温度对瓦楞纸物理机械性能的影响

即通过对单因素平行实验中所制备的施胶剂接枝率和沉淀率、瓦楞纸耐水性和物理机械性能进行研究,最终获得一种性能较佳的造纸施胶剂。

2.2 乳液性能及稳定性

GDE-SA 施胶剂乳液性能如表 1 所示。

表 1 GDE-SA 施胶剂乳液性能

技术指标	GDE-SA
外观	泛蓝光、乳白色
固含量/wt%	27.21
pH	3.8
粘度/(mPa·s)	10.04

图 8 为新鲜制备的 GDE-SA 施胶剂及放置六个月后的数码照片对比。不难看出,放置六个月后,GDE-SA 施胶剂乳液仍保持良好的乳液状态,没有明显沉淀产生,表明 GDE-SA 施胶剂乳液性能稳定。

2.3 粒径分布

图 9 为胶原蛋白与 GDE-SA 乳液的粒径分布图。从图 9 可以看出,胶原蛋白溶液和 GDE-SA 施胶剂乳液的峰形较窄,说明其粒径分布均匀,乳液分散性较好。其中,胶原蛋白溶液平均粒径为 190 nm,GDE-SA 施胶剂乳液平均粒径为 220 nm,表明胶原蛋白被成功改性。

2.4 结构表征

图 10 为胶原蛋白粉与 GDE-SA 纯品的红外检测图。从图 10 中 a 曲线可以看出,1 542 cm⁻¹ 处为酰胺 II 带特征吸收峰^[17];由图 10 中 b 曲线可

知,改性后的酰胺 II 带略微向高波数发生了移动,这是因为接枝改性导致胶原蛋白主链或支链上各基团连接顺序或者构象发生了变化,使酰胺键周围的化学环境产生差异,从而使其红外吸收峰在一定范围内变动即向高波数移动^[18]。在 1 077 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于醚的 C—O—C 键伸缩振动,表明胶原蛋白被成功改性。2 958 cm⁻¹ 处为 CH₂ 伸缩振动峰,1 730 cm⁻¹ 和 1 255~1 161 cm⁻¹ 分别是饱和脂肪族中 C=O 和 C—C(C=O)—O 的吸收峰,760 cm⁻¹ 和 700 cm⁻¹ 是苯环中 5 个 H 的特征吸收峰,表明 BA 和 St 单体成功接枝到胶原蛋白分子上。

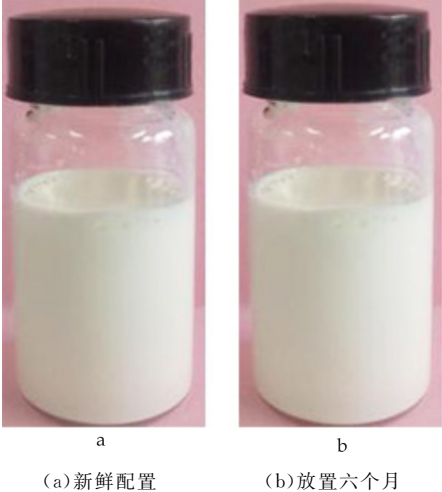


图 8 GDE-SA 乳液新鲜制备与放置六个月的数码照片

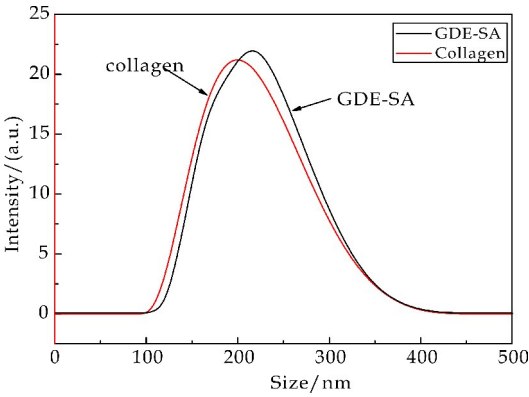


图 9 胶原蛋白与 GDE-SA 乳液粒径分布图

2.5 瓦楞纸物理机械性能对比

表 2 为未施胶瓦楞纸、GDE-SA 施胶瓦楞纸与 AKD 施胶瓦楞纸物理机械性能的对比。

表 2 瓦楞纸物理机械性能对比

瓦楞纸	抗张指数 (N·m/g)	环压强度 (N·m/g)	撕裂强度 /mN
未施胶	35.25	4.21	184.360
GDE-SA 施胶	59.20	10.21	302.045
AKD 施胶	50.03	6.03	206.907

从表 2 可以看出,未施胶瓦楞纸抗张指数、环

压强度及撕裂强度数值较小,说明未施胶的瓦楞纸物理机械性能较差。AKD 施胶的瓦楞纸抗张指数、环压强度及撕裂强度有所提高,但 GDE-SA 施胶的瓦楞纸物理机械性能较 AKD 更强,抗张指数、环压强度及撕裂强度分别为未施胶瓦楞纸的 1.7 倍、2.4 倍及 1.6 倍。这说明合成的 GDE-SA 较常用的 AKD 施胶剂施胶效果更好,其赋予瓦楞纸明显增强的物理机械性能。

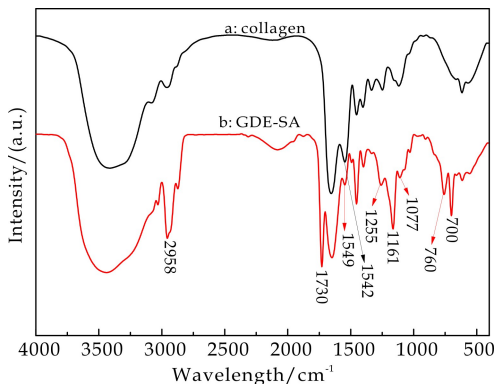


图 10 胶原蛋白与 GDE-SA 红外光谱图

3 结论

本文通过乙二醇二缩水甘油醚对胶原蛋白进行交联改性,苯乙烯和丙烯酸丁酯对胶原蛋白进行接枝改性,合成了一种造纸施胶剂。通过研究得到以下结论:

(1)当交联剂用量为胶原蛋白用量 10 wt%, pH 为 9, $m(\text{单体}):m(\text{胶原蛋白})=2:1$, 温度为 90 ℃ 时,施胶剂接枝率最高,沉淀率最低,此时瓦楞纸具有较好的耐水性和物理机械性能。

(2)合成的 GDE-SA 施胶剂粒径分布均匀,乳液性能稳定。

(3)与烷基烯酮二聚体施胶剂(AKD)相比,合成的 GDE-SA 施胶剂施胶效果更好。

参考文献

[1] 简未平,王全杰.制革废弃物资源化利用的现状与发展趋势[J].西部皮革,2011,33(24):39-42.
[2] 寇军.胶原蛋白在制革生产中的应用[J].西部皮革,2016,38(1):41-42.
[3] 王学川,商跃美,任龙芳.废弃皮胶原蛋白改性水性聚氨酯的合成与表征[J].精细化工,2015,32(11):1284-1288.
[4] 袁鸿昌,杨茂,戴睿,等.废革屑提取胶原蛋白的改性

及应用研究[J].中国皮革,2015,44(18):17-23.
[5] 邵泽恩,解守岭,李士英.制革固废废料生产皮肥及其用途[J].中国皮革,2001,30(7):36-37.
[6] 秦树法,王芳,汤克勇,等.利用水解胶原蛋白制备多肽酰胺表面活性剂[J].中国皮革,2013,42(9):13-15.
[7] Kong L, Hasanbeigi A, Price L. Assessment of emerging energy-efficiency technologies for the pulp and paper industry: A technical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 122(20): 5-28.
[8] Sun L, Li B, Yao D, et al. Effects of cross-linking on mechanical, biological properties and biodegradation behavior of Nile tilapia skin collagen sponge as a biomedical material[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018, 80(1): 51-58.
[9] Zhang X, Chen X, Yang T, et al. The effects of different crossing-linking conditions of genipin on type I collagen scaffolds: An in vitro evaluation[J]. Cell & Tissue Banking, 2014, 15(4): 531-541.
[10] Mitra T, Sailakshmi G, Gnanamani A, et al. Preparation and characterization of malonic acid cross-linked chitosan and collagen 3D scaffolds: an approach on non-covalent interactions[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 2012, 23(5): 1309-1321.
[11] 罗成成,王晖,陈勇.纤维素的改性及应用研究进展[J].化工进展,2015,34(3):767-773.
[12] 曹婉鑫,陈洋,唐瑶.羧甲基纤维素作为造纸助剂在纸张生产中的应用[J].华东纸业,2015,46(2):38-41.
[13] Yang L, Lu S, Li J, et al. Nanocrystalline cellulose-dispersed AKD emulsion for enhancing the mechanical and multiple barrier properties of surface-sized paper[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136(20): 1035-1040.
[14] 卫威,雷艳萍,杜莹莹,等.阴离子核壳型表面施胶剂的合成及其应用研究[J].纸和造纸,2015,34(5):45-48.
[15] Liu T, Shi L, Gu Z, et al. A novel combined polyphenol-aldehyde crosslinking of collagen film. Applications in biomedical materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 101(5): 889-895.
[16] 张俊苗,付永山,邱春丽,等.造纸用聚合物表面施胶剂研究的新进展[J].纸和造纸,2015,34(8):71-74.
[17] Pietrucha K, Safandowska M. Dialdehyde cellulose-crosslinked collagen and its physicochemical properties[J]. Process Biochemistry, 2015, 50(12): 2105-2111.
[18] Dong L, Hu H, Yang S, et al. Grafted copolymerization modification of hemicellulose directly in the Alkaline Peroxide Mechanical Pulping (APMP) effluent and its surface sizing effects on corrugated paper[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(14): 6221-6229.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0036-06

两种乙酰化马铃薯淀粉流变及凝胶特性的对比研究

蒲华寅, 郭 瑾, 李艳芳, 白 芸, 黄峻榕*

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以马铃薯淀粉为原料,用两种乙酰化试剂(乙酸乙烯和乙酸酐)分别制备乙酰化淀粉,对比研究两种乙酰化马铃薯淀粉的流变和凝胶特性.结果表明:与原淀粉相比,乙酰化增强了马铃薯淀粉糊的热稳定性,增大了其触变性,其中乙酸酐乙酰化淀粉的热稳定性更好,触变性更强.在较低浓度(6%)时,乙酰基团对淀粉糊化和流变特性的影响比较高浓度(8%、10%)时更为明显.原淀粉凝胶的网络结构强度最大且最为均匀(113 μm~198 μm),乙酰化淀粉凝胶的网状结构强度较低,易被破坏,凝胶的网孔尺寸在较大的范围内变动(9 μm~276 μm).相比于原淀粉,乙酰化淀粉形成凝胶的能力较差,两种乙酰化淀粉之间差异不大.乙酸乙烯乙酰化淀粉凝胶的冻融稳定性最好,其次是原淀粉凝胶,而乙酸酐乙酰化淀粉凝胶最差.

关键词:马铃薯淀粉;乙酰化;流变特性;凝胶特性
中图分类号:TS231 **文献标志码:**A

Comparative study on rheological and gel properties of two kinds of acetylated potato starch

PU Hua-yin, GUO Jin, LI Yan-fang, BAI Yun, HUANG Jun-rong*

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

Abstract: With potato starch as raw material, the acetylated potato starch were respectively prepared by two acetylation reagents (vinyl acetate and acetic anhydride). The rheological and gel properties of two kinds of acetylated potato starch were compared. Results showed that compared with the original starch, acetylation enhanced the thermal stability of potato starch paste and increased its thixotropy. The acetic anhydride acetylation starch had better thermal stability and stronger thixotropy. The effect of acetyl group on gelatinization and rheological properties of starch at low concentration (6%) was more obvious than that at high concentration (8% and 10%). The network structure of the original starch gel was the strongest and the most uniform (113 μm~198 μm). The network structure of the acetylated starch gel was low in strength and easy to be destroyed. The pore size of the acetylated starch gel varies in a large range (9 μm~276 μm). Compared with the original starch, acetylated

* 收稿日期:2018-09-01
基金项目:国家自然科学基金项目(31772012)
作者简介:蒲华寅(1986—),男,四川万源人,讲师,博士,研究方向:淀粉资源的开发与利用
通讯作者:黄峻榕(1971—),女,福建福州人,教授,博士,研究方向:淀粉资源的开发与利用,huangjunrong@sust.edu.cn

starch had a poorer gel forming ability, and there was little difference between the two acetylated starches. The freeze-thaw stability of vinyl acetylated starch gel was the best, followed by the original starch gel, and that of acetic anhydride acetylated starch gel was the worst.

Key words: potato starch; acetylation; rheological properties; gel properties

0 引言

马铃薯淀粉是薯类淀粉的一种, 由于具有较为独特的性质而优于其他淀粉, 如糊化温度低、黏度大、透明度高。乙酰化淀粉是淀粉与乙酰化试剂发生酯化反应将乙酰基团(CH₃CO-)引入淀粉中得到的一类淀粉酯, 其糊化温度低、抗凝沉性和冻融稳定性好^[1], 使其部分性质更优于原淀粉, 从而使其更加适用于工业化应用。

乙酸乙烯和乙酸酐是工业上常用的两种乙酰化试剂。目前对于乙酰化淀粉的研究主要包括对其在挂面、速冻水饺等食品^[2,3]中的应用; 乙酰化淀粉的制备方法^[4]; 乙酸酐制备的乙酰化淀粉在分子结构、颗粒结构等方面的研究^[5,6], 对乙酰化淀粉在流变和凝胶特性方面的对比研究较少。本实验旨在通过对马铃薯原淀粉及乙酰化淀粉流变和凝胶特性的研究, 探究两种乙酰化对马铃薯淀粉流变学和凝胶特性的影响, 为乙酰化淀粉的应用及深加工提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

(1)主要材料: 马铃薯淀粉, 青海威思顿薯业集团有限责任公司; 乙酸酐、乙酸乙烯均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

(2)主要仪器: AR2000 动态流变仪, 美国 TA 公司; FEI45 型环境扫描电镜, 日本日立集团; TA.XT plus 型物性分析仪, 美国 Stable Micro System 公司; CTFD-12S 冷冻干燥机, 青岛永合创信电子科技有限公司; SC-05 型低速离心机, 安徽中科中佳科学测定仪器有限公司; VECTOR-22 型红外光谱仪, 德国布鲁克公司。

1.2 实验方法

1.2.1 乙酰化淀粉的制备及取代度的测定

采用两种乙酰化试剂(乙酸乙烯、乙酸酐)进行低取代度的乙酰化, 得到对应的两种乙酰化淀粉, 乙酰化淀粉的制备过程及其取代度的测定方法参照严青、初丽君^[7,8]的实验方法。

1.2.2 乙酰化淀粉的红外表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对样品的

分子结构进行分析^[9]。取一定量样品放入 105 ℃ 的干燥箱中干燥 2 h, 冷却至室温后, 将少量样品放入玛瑙研钵中, 加入溴化钾, 混合、研磨、压片后放入傅里叶变换红外光谱仪上进行测试。测试参数为: 以空气为空白, 分辨率为 4 cm⁻¹, 波数范围为 4 000~400 cm⁻¹。

1.2.3 淀粉流变特性测定

采用 AR2000 旋转流变仪对原淀粉及两种乙酰化淀粉的黏度特性及流变特性进行测定^[10]。

(1)淀粉黏度性质测定

配制浓度为 6%、8%、10% 的淀粉乳, 采用标准糊化程序对马铃薯原淀粉及其乙酰化淀粉的糊化特性进行测定。标准糊化程序如表 1 所示。

表 1 淀粉乳标准糊化程序

程序	时间/(分:秒)	温度/℃	转速/(r·min ⁻¹)
恒温程序 1	0:00~1:00	50	960~160
升温程序	1:00~4:42	50~95	160
恒温糊化	4:42~7:12	95	160
降温程序	7:12~11:0	95~50	160
恒温程序 2	11:0~13:0	50	160~0

(2)淀粉线性黏弹区的确定

对淀粉糊进行频率为 $f=1$ Hz 的应变扫描测试, 确保后续程序中淀粉流变特征值都在线性黏弹区内。测试参数: 温度 50 ℃, 应变由 0.001% 变化到 10.0%。

(3)淀粉糊动态流变特性的测定

确定线性黏弹区后进行淀粉糊的动态流变特性测定。温度由 50 ℃ 升高至 95 ℃, 再降低到 50 ℃ (温度变量单位为 5 ℃), 测定弹黏性模量(G' 、 G'') 在升温和降温过程中的变化, 测试条件: 频率为 $f=1$ Hz, 应变为 1.0%。

(4)淀粉糊静态流变特性的测定

完成动态流变测试后进行淀粉糊的静态流变测试。不改变测试条件, 剪切速率由 0.1 增大到 100, 再降低到 0.1, 测定淀粉糊剪切应力随剪切速率的变化。

(5)数据处理

用 OriginPro 9.0 软件处理数据。采用幂律方程($\tau=K\gamma^n$, τ -剪切应力/Pa, K -稠度系数/Pa·sⁿ, γ -剪切速率/s⁻¹, n -流体指数)对淀粉静态流变曲线数据进行回归分析, 得到 K 、 n 、 R^2 (复相关系数)

和滞后环面积。

1.2.4 淀粉凝胶特性测定

(1) 淀粉凝胶质构特性测定

样品经过流变仪测定其流变特性后,将淀粉凝胶收集于小铝盒中,放入 4 ℃ 冰箱中冷藏 24 h 后取出,进行质构测定。测试条件:选择二次按压(TPA)模式,探头为 P/0.5,下压距离为 6 mm,测前速度及测后速度均为 3 mm/s,测中速度为 1 mm/s,每个样品均测试三次。

(2) 淀粉凝胶冻融稳定性的测定

原淀粉及其乙酰化淀粉凝胶冻融稳定性的测定参照董贝贝^[11]的实验方法。

(3) 淀粉凝胶微观结构的观察

将冻干后的淀粉凝胶切成大小均匀的正方块(长、宽、高均为 5 mm)贴于导电胶上,喷金后,将带有样品的载物台放入扫描电镜的进样室,在真空条件下进行观察。

2 结果与讨论

2.1 乙酰化淀粉的红外表征分析结果和取代度

红外表征分析结果:与原淀粉相比,两种乙酰化淀粉分别在 1 733 cm^{-1} 、1 375 cm^{-1} 和 1 254 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰(如图 1 所示)。1 733 cm^{-1} 处的吸收峰是羰基的特征吸收峰,1 375 cm^{-1} 和 1 254 cm^{-1} 处的吸收峰是乙酸酯的特征吸收峰^[8],因此确定在两种乙酰化淀粉分子中引入了乙酰基团。乙酸乙烯和乙酸酐乙酰化淀粉的取代度分别为 0.101 和 0.093。

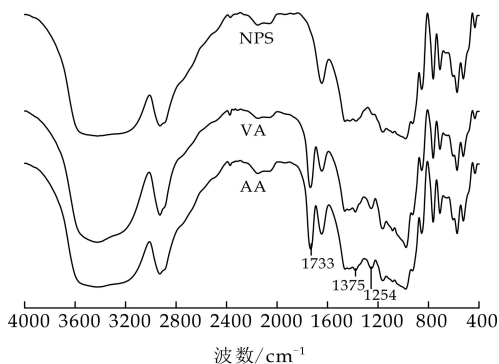


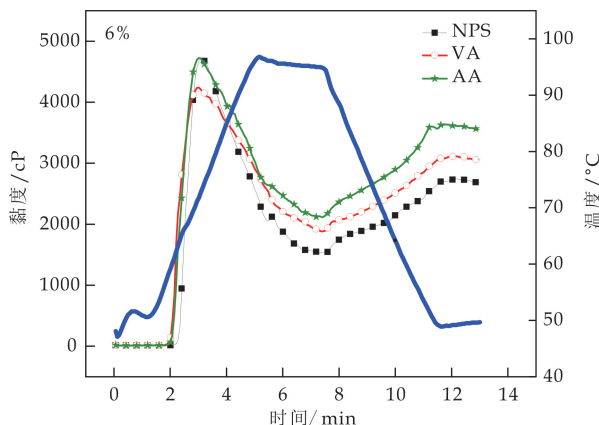
图 1 马铃薯原淀粉(NPS)及两种乙酰化淀粉(乙酸乙烯 VA 和乙酸酐 AA)的红外光谱图

2.2 淀粉的流变特性

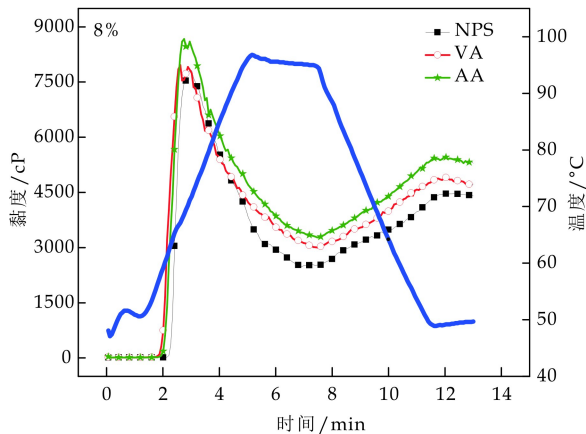
2.2.1 淀粉的黏度特性

淀粉的黏度曲线反应了淀粉在糊化过程中黏度的变化趋势,并得到各个特征点,如峰值黏度、谷

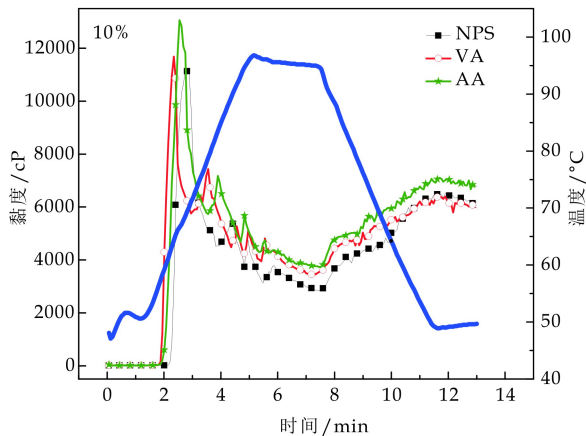
值黏度、终黏度及糊化温度等。原淀粉颗粒的黏度曲线属于典型的 A 型(在水中逐渐加热时,黏度曲线会有明显急剧的上升阶段,且峰值黏度较高,随后黏度大幅下降,在后续的降温过程中,黏度又会出现小幅度的回升)。乙酰化淀粉的黏度曲线与原淀粉的相似(如图 2 所示)。



(a) 6% 浓度



(b) 8% 浓度



(c) 10% 浓度

图 2 马铃薯原淀粉(NPS)及两种乙酰化淀粉(乙酸乙烯 VA 和乙酸酐 AA)的黏度曲线

三个浓度条件下,原淀粉的糊化温度(62.2 ℃ ~ 63.2 ℃)都高于乙酰化淀粉的(58.0 ℃ ~ 60.4

℃). 随着浓度的增大,原淀粉和乙酰化淀粉的黏度值都大幅增加. 6%浓度时,乙酸乙烯乙酰化淀粉的峰值黏度最小;8%和 10%浓度时,两种乙酰化淀粉的峰值黏度(7 958~13 060 cP)均高于原淀粉的(7 815~11 170 cP). 6%和 8%浓度时,两种乙酰化淀粉的谷值黏度(1 882~3 279 cP)和终黏度(3 054~5 292 cP)均大于原淀粉的对应值(分别为 1 530~2 485 cP 和 2 686~4 408 cP). 可能是由于乙酰化后,淀粉的分子结构发生变化,使直链淀粉与支链淀粉之间的相互作用增强,溶液黏度增加^[12]. 浓度为 10%时,两种乙酰化淀粉的终黏度(5 968~6 756 cP)与原淀粉的(6 203 cP)相近. 这可能是由于随着浓度的增加,淀粉分子密度的增大使得分子链之间缠结作用加剧,乙酰基团的影响相对减小. 因此乙酰化淀粉适宜在较低浓度下使用.

两种乙酰化淀粉的黏度也存在差异. 6%、8%和 10%浓度时,乙酸酐乙酰化淀粉的峰值黏度(4 725 cP、8 672 cP、13 060 cP)都大于乙酸乙烯乙酰化淀粉的(4 239 cP、7 958 cP、11 680 cP). 可能是由于乙酰基团在淀粉颗粒内外层分布不同造成. Huang 等^[13]研究提出,乙酸酐乙酰化淀粉的乙酰基团大部分位于淀粉颗粒表面的直链淀粉上,而乙酸乙烯乙酰化淀粉的乙酰基团在淀粉颗粒的内外层均有分布,说明乙酸酐在乙酰化反应中仅作用于淀粉颗粒的特定部分,而乙酸乙烯的乙酰化反应则贯穿整个淀粉颗粒. 在流动过程中,直链淀粉比支链淀粉更易被拉伸取向,流动性增强,故乙酰基插入直链淀粉中会产生较大的阻力,因此乙酸酐乙酰化淀粉相比于乙酸乙烯乙酰化淀粉具有较高的黏度值.

2.2.2 淀粉的动态流变特性

动态流变特性是指给流体在一定的频率下施以不变的力时,淀粉糊在不同温度下表现出的黏弹性行为,包括弹性模量 G' 和黏性模量 G'' . 弹性模量越大,物质受力时变形程度越小,淀粉糊变形后恢复的能力越强;黏性模量越大,体系抵抗流动能量越强,体系越不易流动^[14].

在升温过程中,弹黏性模量逐渐减小,在降温过程中又逐渐增加. 升温时所有淀粉的弹黏性模量均大于降温时的,且所有淀粉的弹性模量均大于黏性模量(如图 3 所示),说明马铃薯原淀粉及其乙酰化淀粉表现出倾向于固体特征.

乙酸酐乙酰化淀粉的弹黏性模量最高(6%浓度下 50 ℃时弹黏性模量依次为 56.3 Pa、16.2

Pa),其次是原淀粉的(39.4 Pa、17.3 Pa),乙酸乙烯乙酰化淀粉的最小(36.9 Pa、11.1 Pa),说明淀粉糊的弹黏性与其内部结构的差异密切相关. 相比于原淀粉,乙酰化淀粉的弹黏性模量随温度变化较平缓(如图 3 所示),是因为直链淀粉上的乙酰基团使淀粉分子难聚集、靠近,减弱淀粉分子间相互作用,在变温过程中,淀粉分子的运动对淀粉糊的影响作用较小^[7],故乙酰化淀粉不易回生,热稳定性较好,说明其增稠和稳定效果较好,可将其应用于食品添加剂.

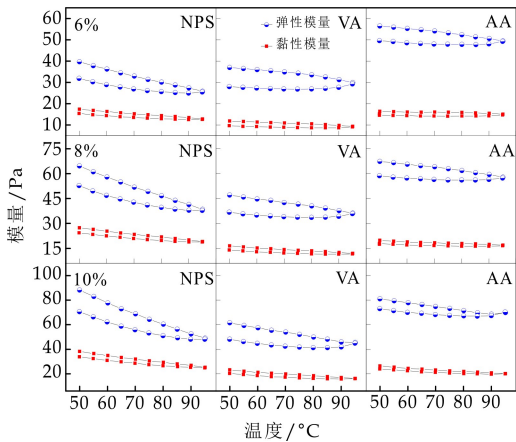


图 3 马铃薯原淀粉(NPS)及两种乙酰化淀粉(乙酸乙烯 VA 和乙酸酐 AA)的动态流变曲线(升温时所有淀粉的弹黏性模量均大于降温时的弹黏性模量)

两种乙酰化淀粉相比,乙酸酐乙酰化淀粉糊的弹黏性模量在升温和降温过程中变化的幅度较小,模量差值随着温度的变化也较小,故乙酸酐乙酰化淀粉的热稳定性更好. 这是由于乙酸酐乙酰化淀粉的乙酰基团主要集中于直链淀粉分子上,而直链淀粉分子的重排引起淀粉的短期回生^[15],故乙酸酐乙酰化淀粉在短期内难以回生,热稳定性好,体系强度较好,用于食品增稠剂时,稳定效果更佳.

2.2.3 淀粉的静态流变特性

在三个浓度条件下,原淀粉及其乙酰化淀粉的静态流变曲线变化趋势相似(如图 4 所示),浓度的改变和乙酰化并未改变马铃薯淀粉糊的流体类型,均表现为假塑性流体. 所有淀粉糊流变曲线均形成梭形的滞后环结构,这是由于随着剪切应力的增大,缠绕的淀粉链被分散,结构破坏,剪切应力减小时,被破坏的结构又逐渐恢复,其恢复的速度小于被破坏的速度所造成的. 滞后环面积的大小表示触变性的强弱^[16]. 滞后环面积越大,触变性越强,形成凝胶的能力就越差.

随着浓度的增大,各淀粉的滞后环面积明显增大(如表 2 所示).相较于原淀粉,两种乙酰化淀粉糊的滞后环面积随浓度增大的幅度较小(浓度从 8%增大到 10%时,滞后环面积增大的幅度分别为:乙酸酐乙酰化淀粉 34%、乙酸乙烯乙酰化淀粉 55%、原淀粉 131%),这是由于乙酰基团的空间阻碍,分子间氢键作用随浓度变化较小.

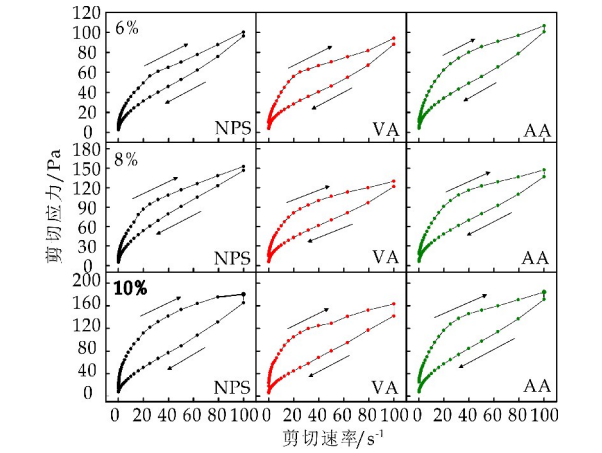


图 4 马铃薯原淀粉(NPS)及两种乙酰化淀粉(乙酸乙烯 VA 和乙酸酐 AA)的静态流变曲线

表 2 马铃薯原淀粉(NPS)及两种乙酰化淀粉(乙酸乙烯 VA 和乙酸酐 AA)的静态流变参数

流体类型	浓度 / %	稠度系数 K	流动系数 n	相关系数 R ²	滞后环面积 / (S/Pa · s ⁻¹)
NPS	6	13.61	0.43	0.998	1 461.75
VA	6	16.87	0.37	0.992	1 965.71
AA	6	18.49	0.39	0.994	2 278.22
NPS	8	24.56	0.40	0.997	2 195.16
VA	8	27.98	0.34	0.996	2 935.52
AA	8	28.34	0.37	0.990	3 360.42
NPS	10	37.54	0.35	0.997	5 078.13
VA	10	39.60	0.31	0.997	4 574.00
AA	10	40.27	0.34	0.991	4 507.05

在 6%和 8%浓度时,乙酸酐乙酰化淀粉的滞后环面积最大,其次是乙酸乙烯乙酰化淀粉的,原淀粉糊的最小(如表 2 所示),可能是由于乙酸酐乙酰化淀粉的黏度最大,分子间作用力最强,使其结构被破坏后恢复性较差,故其触变性最大.因此在低浓度时,乙酰化淀粉相比于原淀粉更适合于食品加工.10%浓度时,原淀粉滞后环面积较大,乙酰化淀粉的较小,说明马铃薯原淀粉的触变性对较高浓度更为敏感.滞后环面积越大,样品的触变性越强,剪切稳定性越差,越不利于食品的保型及加工作[17].

流动系数 n 用来表征淀粉糊的流体性能[18],原淀粉及乙酰化淀粉糊的 n 值均小于 1,说明各淀粉均为假塑性流体,而乙酰化并未改变马铃薯淀粉

的流体类型.而稠度系数 K(反应流体的黏稠度)随着淀粉浓度的增大而增大,各浓度下均是乙酰化淀粉的 K 值大于原淀粉的.

2.3 淀粉的凝胶特性

2.3.1 淀粉凝胶的微观结构

从扫描电镜图可以看出(如图 5 所示),不同浓度的原淀粉及其乙酰化淀粉凝胶均呈现三维网状结构.随着浓度的增大,相同体积内淀粉分子数量增多,凝胶的网孔结构更加紧凑密集,凝胶内部空隙变小,网孔尺寸也就逐渐减小(原淀粉凝胶 6%:198 μm、8%:168 μm、10%:113 μm).高浓度淀粉凝胶的均匀性比低浓度的差,说明淀粉分子数量增多的同时也增大了凝胶系统的不稳定性.

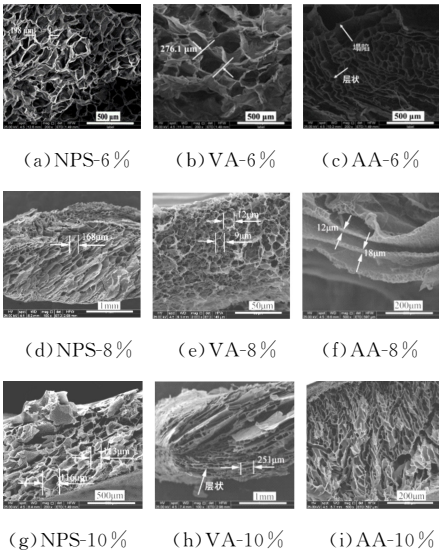


图 5 马铃薯原淀粉(NPS)及两种乙酰化淀粉凝胶(乙酸乙烯 VA 和乙酸酐 AA)的扫描电镜图

与原淀粉凝胶相比,乙酰化淀粉凝胶的微观结构较差,网孔轮廓不清晰.原因可能是其形成的网孔结构的强度较为脆弱,部分网孔相互挤压融合导致网孔壁断裂、塌陷.相较于乙酸乙烯乙酰化淀粉凝胶,乙酸酐乙酰化淀粉凝胶的结构较为松散,部分凝胶出现塌陷和层状,是由于其部分淀粉分子相互聚集而未整体结合造成,同时直链淀粉的含量影响淀粉凝胶的形成,乙酸酐乙酰化淀粉的乙酰基团主要分布在直链淀粉上,对凝胶的形成影响更大,故乙酸酐乙酰化淀粉凝胶结构更为松散脆弱.

2.3.2 淀粉凝胶的质构特性

淀粉凝胶是淀粉糊冷却后淀粉分子重新以氢键形式结合形成的三维网状结构.

原淀粉凝胶的硬度和胶黏性较大,并随着浓度的增大而增大,乙酰化淀粉凝胶的较小,且随浓度的增大无明显变化,各淀粉的硬度和胶黏性之间差

异显著(如表 3 所示)。乙酰基团插入造成的空间位阻使直链淀粉分子难以相互聚集靠近,淀粉分子间形成氢键的可能性更小,淀粉分子与水形成氢键的可能性更大^[13],并且直链淀粉含量对淀粉凝胶硬度影响较大^[19]。故相比于原淀粉,乙酰化淀粉凝胶的网络强度降低,内部结合度也较低。

表 3 马铃薯原淀粉(NPS)及两种乙酰化淀粉凝胶(乙酸乙烯 VA 和乙酸酐 AA)的质构特征值

淀粉	浓度/%	硬度/g	弹性	内聚性	胶黏性
NPS	6	29.6±0.63 ^f	0.97±0.12 ^a	0.98±0.09 ^c	28.51±0.56 ^e
VA		8.46±0.49 ^c	1.03±0.05 ^a	0.73±0.10 ^{ab}	6.27±0.21 ^b
AA		14.6±0.36 ^e	0.89±0.06 ^a	0.64±0.01 ^a	9.09±0.93 ^d
NPS	8	52.3±0.36 ^g	0.97±0.06 ^a	0.92±0.14 ^{bc}	48.25±0.54 ^f
VA		4.94±0.29 ^a	0.96±0.16 ^a	0.89±0.06 ^{bc}	4.38±0.26 ^a
AA		9.06±0.56 ^c	1.08±0.04 ^a	0.84±0.03 ^{bc}	7.64±0.19 ^c
NPS	10	56.4±0.52 ^h	0.97±0.09 ^a	0.95±0.09 ^c	53.37±1.49 ^g
VA		11.5±0.06 ^d	1.05±0.07 ^a	0.84±0.10 ^b	9.62±0.17 ^d
AA		6.46±0.19 ^b	1.04±0.25 ^a	0.86±0.09 ^b	5.57±0.12 ^b

注:同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

在三个浓度下,原淀粉及乙酰化淀粉凝胶的弹性和内聚性相对较小,且弹性无显著差异(如表 3 所示)。有研究者认为凝胶在受到较大力度的挤压时,部分结构被破坏,其弹性和内聚性失去分析意义。Seetapan 等^[20]和张磊等^[15]也发现了此现象,原因可能是乙酰化淀粉凝胶的网孔强度和内部结合度较低,在下压过程中容易被探头破坏,发生轻微形变,同时胶黏性较高,使其与探头粘黏,使乙酰化淀粉凝胶的弹性、内聚性无参考价值。

2.3.3 淀粉凝胶的冻融稳定性

淀粉凝胶的冻融稳定性可以反映淀粉与水相互结合的能力。淀粉的析水率越大,凝胶的冻融稳定性越差,淀粉跟水的结合力越弱。原淀粉凝胶在前二个冻融循环中有较大的析水率,在后续的冻融循环中析水较少。乙酸乙烯乙酰化淀粉凝胶的析水率逐渐增多。乙酸酐乙酰化淀粉凝胶在后四个循环中析水较多,且第四个冻融循环达到最大析水率(如表 4 所示)。原淀粉与乙酰化淀粉凝胶析水率的差异可能与冻融过程对凝胶结构的破坏程度有关^[21]。

表 4 马铃薯原淀粉(NPS)及两种乙酰化淀粉凝胶(乙酸乙烯 VA 和乙酸酐 AA)的析水率

样品	析水率/%					
	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次
NPS	4.23	30.40	0.07	0.06	0.02	0.06
VA	0.06	0.05	0.05	1.25	3.80	10.10
AA	0.08	0.74	15.92	25.07	10.60	6.85

综合比较,乙酸乙烯乙酰化淀粉凝胶的冻融稳定性最好,其次是原淀粉凝胶的,乙酸酐乙酰化淀粉凝胶的最差。其原因可能为三种淀粉的内部结构不同,分子间相互作用不同,因而造成淀粉分子与水分子相互结合能力有所不同。两种乙酰化淀粉凝

胶析水率的差异也与乙酰基团在直链淀粉、支链淀粉分子的分布不同有关^[22]。有研究发现,位于支链淀粉上的乙酰基团在一定程度上可以增强淀粉与水之间的相互作用,使淀粉凝胶的冻融稳定性增强。乙酸酐乙酰化淀粉的乙酰基团大部分位于直链淀粉上,乙酸乙烯乙酰化淀粉的乙酰基团在直链淀粉上的较少,故乙酸乙烯乙酰化淀粉凝胶的冻融稳定性最好。

3 结论

乙酸酐乙酰化淀粉有最大的黏度特征值(峰值黏度、谷值黏度、终黏度)。与原淀粉相比,乙酰化增强了马铃薯淀粉糊的热稳定性,其中乙酸酐乙酰化淀粉的热稳定性更好。原淀粉及其乙酰化淀粉均为假塑性流体且存在剪切稀化现象。相比于原淀粉,乙酰化增大了马铃薯淀粉的触变性,而乙酸酐乙酰化淀粉的触变性较强。在较低浓度(6%)时,乙酰基团对淀粉糊化和流变特性的影响比较高浓度(8%、10%)时更为明显。

原淀粉凝胶的网络结构强度最大且最为均匀(113~198 μm),乙酰化淀粉凝胶的网状结构强度较低,易被破坏,凝胶的网孔尺寸在较大的范围内变动(9~276 μm)。与原淀粉相比,乙酰化淀粉形成凝胶的能力较差,但两种乙酰化淀粉凝胶之间差异不大。原淀粉及乙酸酐乙酰化淀粉凝胶的冻融稳定性较差,而乙酸乙烯乙酰化淀粉凝胶的冻融稳定性较好。

该研究发现在较低浓度时,乙酰化对糊化和流变特性更为敏感,为工业生产中在不同浓度下选择合适的淀粉原料提供理论依据。

参考文献

[1] 李佳佳,李航,高群玉. 酸解和乙酰化改性对木薯淀粉性质的影响[J]. 食品与发酵工业,2012,38(8):78-83.

[2] 刘传富,郭玉秋,代养勇,等. 木薯醋酸酯淀粉对面团及挂面力学特性的影响[J]. 现代食品科技,2016,32(6):233-238.

[3] Song C G, Baik M Y, Kim B Y. Rheological properties of native maize, waxy maize, and acetylated maize starches, and applications in the development of food products[J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry,2013,56(1):63-68.

[4] 朱彩丽,刘群艳,马丽梅,等. 醋酸酯淀粉制备工艺的对比研究[J]. 化工技术与开发,2017,46(6):5-7.

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0042-09

高分辨熔解技术在食品真实溯源检测中的应用

徐秦峰, 马西亚, 闵红卫, 曹云刚

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:随着食品工业的发展,食品供应链和消费链的延长,以经济利益为驱动的食品掺假行为日益增多并严重侵害了消费者的权益和身体健康.食品的安全追溯可以有效控制食品的质量安全,为食品安全提供保障.在众多的溯源技术中,以核酸为靶标的 PCR(Polymerase Chain Reaction)技术,克服了蛋白质加工处理易变性的缺点而被广泛地应用于食品真伪鉴别中,其中高分辨率熔解曲线(High Resolution Melting, HRM)分析是一种新型的 PCR 检测技术,具有操作简单、成本低廉、高通量、灵敏度强、特异性高和真正闭管操作等优点,目前已逐渐应用于食品掺假以及产地溯源检测.本文总结了影响 HRM 食品分析的关键因素以及 HRM 在食品鉴定中的应用情况,包括在肉制品、乳制品、谷物类、水果饮料等食品鉴定中的应用,最后分析了 HRM 在食品真实溯源检测中的优缺点以及发展趋势.

关键词:高分辨熔解曲线;食品真伪;产地溯源;PCR

中图分类号:TS201.6 **文献标志码:**A

Applications of high resolution melting technique in food authentication and food traceability

XU Qin-feng, MA Xi-ya, MIN Hong-wei, CAO Yun-gang

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

Abstract: With the development of the food industry, and the extension of the food supply and consumption chain, food-related adulteration driven by economic interests has seriously influence on the rights and health of consumers. Food safety traceability can effectively control the quality and safety of food and provide guarantee for food safety. Among many traceable technologies, nucleic acid-based PCR technology has been widely used in food assays because it overcomes the variability of protein processing. As a new type of PCR technology, the high-resolution dissolution (HRM) has advantages of simple operation, low cost, high throughput, high sensitivity, high specificity, and true closed tube operation and is gradually used in food authentication. This paper summarizes the key factors affecting HRM food assay and the applications of HRM to identify meat products, dairy products, cereals, and fruit drinks. Finally, the advantages and limitation of HRM and its potential in food analysis are also dis-

* 收稿日期:2018-09-14
基金项目:陕西省科技厅创新人才推进计划项目(2018KJXX-043); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016QNBj-01)
作者简介:徐秦峰(1983—),男,山西新绛人,副教授,博士,研究方向:食品安全检测

cussed.

Key words: high resolution melting; food authenticity; food traceability; PCR

0 引言

随着食品工业的发展,食品供应链和消费链的延长,出现了越来越多以经济利益为驱动的食品掺伪现象.掺伪类型主要包括替代、添加或删除.根据统计,食品掺假可能占到全球食品工业的10%.常见的掺假食品包括橄榄油、牛奶、蜂蜜、香料、果汁、酒类以及海产品等.食品掺假不再局限于特色高值动植物源性食品及混合源性食品,也涉及到肉、奶、粮油、蔬菜水果等大宗食品.这些日益普遍的食品掺伪行为不仅侵害了消费者的权益和身体健康,也影响了食品行业的健康发展甚至社会稳定和谐.因此,食品的真伪鉴别与溯源逐渐成为食品质量安全检测与监管的一项重要而具有挑战性的工作.

目前使用比较广泛的食品真实性溯源技术,主要分为传统的溯源方法和物理方法(如条形码、电子标签等)、仪器分析方法(色质联用技术、光谱学分析方法)、化学方法(同位素溯源技术、矿物元素溯源技术)和生物学方法(虹膜技术溯源和DNA技术溯源)等^[1-5].其中,由于DNA的种属特异性,以及DNA在食品加工过程中对高温、高压和化学处理的稳定性,基于DNA的分子生物学检测方法具有灵敏度高、特异性强和准确度高等优点,被认为是最有潜力的真实溯源技术.在各种DNA分析技术中,PCR以其灵敏度、重复性和简便性成为最广泛使用的分子技术.然而已有的PCR产物检测技术,如凝胶电泳、荧光标记探针和测序方法,均在不同程度上存在着耗时、费力、样品通量低以及成本昂贵等局限尚待解决.

高分辨溶解曲线(High Resolution Melting, HRM)分析是一门新发展起来的荧光PCR检测技术,主要原理是依据双链DNA的溶解行为决定于DNA序列的长度、GC含量以及碱基互补性的差异,通过在溶解过程中实时监测DNA饱和荧光染料信号的改变获得特征溶解曲线,实现对样品碱基差异的精确分析.经典的溶解曲线分析通常监测的溶解温度差异 $>1^{\circ}\text{C}$,目的是为了鉴别特异性扩增,而HRM分析则利用DNA饱和荧光染料、高精度的检测仪器以及相关分析软件,能够监测到的溶解温度差异 $<0.5^{\circ}\text{C}$,并且其对于PCR扩增产物的区分检测已精确至单个碱基差异水平.相对其他PCR检测技术,HRM具有以下优点:(1)更快

速,不需要PCR后凝胶处理或DNA测序;(2)更经济,因为它不需要昂贵的染料标记的引物或凝胶试剂;(3)样品通量更高,能够在多重测定中检测来自具有一种或多种其他选定物种的DNA的存在,不受突变种类和位点的限制.凭借这些优势,HRM近年来广泛用于疾病和癌症基因突变扫描、病原体检测和基因分型^[6-9]、甲基化分析^[10]、动植物物种鉴定^[11]以及食品真伪鉴别和溯源检测^[12,13]等领域中.本文阐述了影响HRM技术分析食品的关键因素,并总结了HRM技术在食品动物源性成分和植物源性成分中检测应用进展,可为今后建立快速鉴别食品真伪以及溯源方法提供理论指导和方法参考.

1 影响HRM技术分析食品真伪的关键因素

HRM分析实验比较简单,只需要在PCR扩增反应中添加饱和荧光染料,即可在具有HRM分析功能的实时PCR仪器上一步完成扩增和分析.因此,影响HRM的主要因素不仅包含PCR反应扩增条件,还包含实验中所选用的仪器以及荧光染料等.对于食品样品HRM分析而言,最重要的影响因素DNA模板提取质量和扩增目的基因片段的选择.

1.1 影响HRM分析的PCR试剂与扩增条件、荧光染料及仪器软件

与普通PCR反应一样,选择可靠的PCR反应试剂以及合适的扩增反应条件,以确保获得高纯度的PCR特异性产物对于HRM分析的成功也至关重要.PCR反应试剂如DNA聚合酶、PCR缓冲液,扩增条件包括退火温度、循环次数等条件均直接影响PCR产物的质量,其中引物二聚体和非特异性扩增产物的生成将降低样品的扩增效率,影响PCR产物的溶解和HRM分析的准确性.此外,缓冲溶液的离子强度及添加剂也影响着PCR结束后的溶解步骤和HRM分析的分辨率.因此,PCR试剂与扩增条件都需要仔细优化,必要时需在进行HRM分析之前,使用经典的溶解曲线分析或者凝胶电泳对PCR产物的特异性进行检验,以确认HRM溶解曲线中的差异源于模板DNA中的序列变异.

饱和荧光染料是经典溶解曲线分析和HRM分析之间最大的区别.SYBR Green I染料用于经

典熔解曲线分析,但由于其对 PCR 的抑制作用较强,属于非饱和染料,加之染料本身在 DNA 双链熔解的过程中容易发生重排,导致熔解结果失真并影响检测的分辨率,因此在 HRM 的分析应用中受限.新一代饱和染料(例如 ResoLight、LC Green, LC Green Plus, SYTO 9 和 Eva Green)专门为高分辨率熔解而开发的.这些染料有着更强的 DNA 结合能力和很低的抑制作用,在 DNA 融化过程中不会重新排列^[14-16],保证了检测结果准确性.

HRM 仪器对温度的均一性要求非常高,孔与孔之间微小的差异都会影响 HRM 结果的准确性.此外,HRM 分析也要求仪器具有较高的光学精度,在温度每提升一度的过程中获得足够高的数据值密度,从而能够可靠地检出样本之间细微的序列差异.目前可用于 HRM 检测的仪器主要有:Idaho 公司的 HR-1 与 LightScanner, Roche 公司的 LC480, Qiagen 公司的 Rotor-gene 6000, Thermofisher 公司的 Applied Biosystems 7500 以及 Bio-Rad 公司的 CFX96 等^[17-19].

HRM 分析软件主要提供理解基本曲线分析所需的所有信息,进行可靠的 HRM 分析及数据诠释.此外,当熔解曲线复杂时还可以进行一些额外的分析处理.这些处理主要有归一化和差异化分析两种,归一化分析可以补偿在扩增起始时染料浓度的差异以及扩增后 PCR 产物量的差异;而差异化分析为了提高数据的可视化,它是用待测样品的荧光值减去基线的荧光值得到的.目前已有 Qiagen、Thermofisher 以及 Bio-rad 等多个 qPCR 仪器生产厂家提供 HRM 专用分析软件.

1.2 食品样品中 DNA 模板的质量

从食品样品中提取的 DNA 模板可能存在 PCR 抑制剂和污染物,食品的加工处理也会导致 DNA 模板降解和碎片化,不仅影响 PCR 的扩增反应,还会影响到后续的 HRM 分析,从而导致判断结果错误.食品样品基质复杂,其蛋白质、脂肪、凋亡的细胞、加工过程中的单宁酸、亚硝酸盐、钙离子以及提取时醇类和盐类残留等均能抑制 PCR 反应,显著降低 PCR 的灵敏度和扩增效率,且这些抑制剂也因食品种类、加工方式以及提取方式不同而有所差异.研究证明,奶制品随着加热时间的延长,提取的 DNA 的纯度逐渐下降^[20];并且食用油随着储存时间的延长, DNA 提取产物中的抑制剂也越多^[21]. Faria M A 等^[22]比较了三种提取方法对果汁 DNA 纯度的影响,结果证明不同的提取方法 260/280 以及 260/230 不同,其中采用树脂法提取

的 DNA 更适用于 HRM 分析.此外, Ganopoulos I 等^[23]对具有 PDO (Protected Designation of Origin) 认证的樱桃制品鉴定中表明,经过不同加工的樱桃中 DNA 含量有所差异,且不同提取方法提取同一种样品的纯度存在差异.因此,为了保证 HRM 结果的可靠性,待分析样品的提取方法需要保持一致.为找出较为合适的提取方法,实验室可根据待提取的食品样品的种类和样品中可能存在的抑制剂以及自身条件设计不同基因组提取方法,找到较为理想的提取方法或基因组提取试剂盒.提取到的 DNA 应使用分光光度计检查纯度,当 260/280 nm 和 260/230 nm 的吸收率分别在 1.5~2.0 和 1.7 以上时,提取的 DNA 可用 PCR 分析.通常可以通过设置非内源性 DNA 对照组或者通过对样品扩增效率的计算来验证样品中是否存在抑制剂;对于存在抑制剂的样品,可以根据 PCR 的灵敏度,适当的稀释样品 DNA 的浓度,达到稀释样品中抑制剂浓度的目的.如果稀释样品达不到期望的效果,需要选用不易受抑制剂影响的 DNA 聚合酶或者添加某些促进剂如牛血清白蛋白、二甲基亚砷、吐温 20 和甜菜碱等,消除 PCR 抑制剂的不利影响.

除了抑制剂外,食品在生产加工过程中,会经过不同的物理、化学加工,这些加工方式会导致食品中的 DNA 发生不同程度的破坏和降解,因此,较短的扩增片段将有着更高的扩增效率.研究发现肉制品在加工过程中,随着加热温度和加热时间的延长,其 DNA 逐渐降解成较小的片段^[24];并且食用油随着储存时间的延长, DNA 模板降解的越严重^[21]. Pereira L 等^[25]比较了 705 bp (base pair)、375 bp 和 119 bp 基因片段的扩增效果,结果证明由于发酵过程中基因片段的降解,导致 705 bp 的扩增产物在鉴别时受到了样品类型的限制,而采用小片段时可以实现样品的 HRM 快速、灵敏鉴别.同时, Tomas C 等^[26]通过扩增线粒体细胞色素氧化酶的全序列(600 bp)和部分序列(100 bp),证明短序列能够克服在加工过程中目的片段降解的情况下更有效的进行物种区分.

1.3 HRM 分析的引物设计及目的基因选取

引物设计的目的主要在于扩增出特定目的 DNA 片段,便于后续的 HRM 分析,实现食品中物种来源的特异性准确鉴定.除了遵循普通 PCR 引物设计的一般原则外, HRM 食品分析实验中需要综合考虑 PCR 扩增、HRM 分析以及实际食品样品的影响.与普通 PCR 扩增片段的长度通常并无

明确要求不同,HRM 分析的 DNA 片段长度主要限定在 70~300 bp 之间。当扩增片段超过 300 bp 时,一方面可能会由于食品样品模板的降解,导致 PCR 扩增效率降低或者扩增失败;另一方面,由微小的 DNA 序列变化引起的溶解曲线的差异就越小,还可能含有几个溶解域,形成复杂的熔融曲线,降低 HRM 的分辨率^[27]。而当扩增片段小于 70 bp 时,产生的荧光信号强度将更低,影响 HRM 分析的灵敏度;此时引物二聚体的 T_m (Melting Temperature) 值和特异性扩增子的 T_m 值也将十分接近,从而影响 HRM 分析的准确性。

目前,用于动物物种鉴别的基因通常是线粒体 DNA,其属于核外遗传物质,相对于核 DNA 进化速度快,在生产加工过程中更容易得到保留,在细胞中的拷贝数多于核基因组 DNA,易于进行 PCR 扩增,且其具有广泛的种间和种内多样性,能对亲缘关系更近的物种进行鉴别,另外线粒体 DNA 中某些基因区域具有高度保守性,可通过设计通用引物,扩大所鉴别的物种范围^[28-30]。涉及线粒体区域的物种鉴定通常包括细胞色素 b (*cytb*), 12S rRNA, 细胞色素 C 氧化酶 I (*COI*), D-loop 和 16S rRNA 基因^[31-35]。其中,*cytb* 是基因细胞色素氧化酶亚基,大量哺乳动物的 *cytb* 基因数据库被存放在公共数据库中,而 *COI* 基因序列相对较少,因此根据基因序列的可获得性难易程度上,一般选择 *cytb* 基因。而 12S rRNA 和 16S rRNA 是线粒体 DNA 上的编码基因,其基因区域比 *cytb* 基因区域更加保守,但是保守区中的可变区域进化快,不同种属间差异大^[36],且 16S rRNA 比 *cytb* 基因含有更多的物种特异性突变位点^[37],因此基于亲缘性极其相近的物种,可以选择 16S rRNA 作为靶基因。

对于植物样品,由于线粒体基因序列比率低,进化速率较慢,遗传分化程度小,不适用于植物样品中线粒体 DNA 的变化^[38]。而叶绿体基因在多数植物中以多拷贝形式存在,在 DNA 含量甚微的食品种类,比单拷贝或少拷贝的物种特异性基因具有更高灵敏度的优势,因此叶绿体序列已被用作植物物种鉴定目的序列。目前,已经提出质体基因组的不同区域用作植物物种鉴定的靶序列,包括 *rbcL*, *matK*, *rpoB* 和 *C* 基因以及非编码间隔子 *pF-atpH*, *trnH-psbA* 和 *psbK-psbI trnL-F*, *trnL* 内含子和核内核糖体 DNA 的内转录间隔区 *ITS2*,其中不同的基团具有其优选的植物 DNA 条形码,但对于使用标准区域尚未达成共识^[39,40]。

2 HRM 技术在食品动物源性成分检测中的应用

2.1 肉制品类

由于 HRM 技术具有上述优点,已作为快速鉴别动物源性成分的一种有效工具,用于对包括肉类及其制品、乳类及其制品等动物源性成分的快速检测和追溯。Sakaridis I 等^[41]采用通用引物,物种特异性引物和 HRM 方法快速、准确分析了混合肉中水牛肉掺入量。首先,使用通用引物 18S rRNA 扩增区分绵羊、山羊和猪的不同物种来源,再采用 12S rRNA 特异性引物确定水牛和牛成分,并且定量肉制品中水牛肉的掺入量,检测限达到 0.1%。Klomtong P 等^[42]则是根据动物线粒体 16S rRNA 设计通用引物,通过 PCR 扩增线粒体长度为 512 bp 的靶基因基因,有效的鉴别了山羊、绵羊、牛、水牛、猪等七个物种。类似的,Lopez-Oceja A 等^[43]以线粒体 *cytb* 基因中的 148bp 片段为靶基因通过 HRM 检测牛、猪、羊、兔子和马五种哺乳动物,以及鸡、火鸡和鹌鹑三种鸟类,并将这些物种混合检测其成分,结果证明该方法可以有效鉴别物种来源。Naue J 等^[44]在对欧洲常见的 11 种动物亚种进行研究,证明了 HRM 不仅在种属上进行了区分,还能够在具体的物种水平上进行鉴定。在此基础上,周光宏课题组等根据单核苷酸多态性对来自不同产地的猪肉、羊肉制品以及牛肉制品溯源,说明了选择充分的 SNP 位点采用 HRM 技术可以快速高效的进行肉制品产地溯源,同时,结果也证明了相对于探针法和限制片段长度多态性法,HRM 分析是最准确、简便和经济的方法^[45-47]。

HRM 技术在海产品的掺假鉴定也有一定的应用。Jilberto F 等^[48]通过设计贻贝特异性引物,使用 HRM 技术区分了三种常见的贻贝以及其混合物。Fernandes T J R 等^[49]根据 HRM 技术建立了不同种属鳕鱼的鉴别方法以及采用 HRM 技术对欧洲及地中海无须鳕中其他产地的无须鳕进行鉴定^[50],同时,Tomas C 等^[26]也将 HRM 技术运用于鳕鱼种类鉴定。他们首先运用 600 bp 序列分析,结果证明区分效率不好,在此基础上设计了七对特异性引物,筛选出最合适的引物,并将其应用于 33 个实际样品检测中,表 1 列举了一些 HRM 技术在肉制品类的检测方法信息。

2.2 乳制品类

乳制品掺假形式有多种形式,如掺入非乳产品水、豆浆增加奶液体积,减少成本,或者掺入一些低

品质的奶,以次充好.为了明确乳制品中的乳品质量,对乳组分的检测是必不可少的. HRM 技术在乳品或乳制品的掺假中也有较好的应用. Ganopoulos I 等^[51]首次将 HRM 方法应用于乳及乳制品的掺假鉴别,他们根据羊线粒体的 D-loop 基因序列以及牛的 tRNA 设计物种特异性引物,采用 HRM 技术分析出菲达奶酪(羊乳奶酪)中的牛乳

成分,准确地确定 0.1%以内牛奶的存在,以及量化不同商业羊乳酪产品中绵羊奶与山羊奶混合物的比例.同时,他们也采用此方法快速检测和定量了莫扎特(水牛乳奶酪)中以及其他水牛乳制品中的牛乳成分,奶酪中掺入牛乳含量的最低水平为 1%^[52],表 1 列出了相关研究的统计信息.

表 1 HRM 分析动物源性成分检测技术信息及相关文献列表

样品	靶序列/引物	染料	检出限样品加工形式	文献
鳕鱼	COI / 特异	EvaGreen	定性	[26]
鳕鱼	COI, cytb/ 特异	EvaGreen	定性	[49]
鳕鱼	COI/ 特异	EvaGreen	定性	[50]
水牛、牛、猪、山羊、绵羊	12s rRNA / 特异 18s rRNA / 通用	Syto9	0.1%(生肉)	[41]
马、牛、水牛、猪、山羊、绵羊、鸡	16s rRNA/ 通用	EvaGreen	定性(生肉)	[42]
牛、羊、火鸡、猪、马、兔、鸡、鹌鹑	cytb/ 通用	EvaGreen	0.1ng(生肉)	[43]
10 种猪肉	SNP/ 特异	ResoLight	生肉	[45]
羊肉	SNP/ 特异	Syto9	肌肉/血样	[46]
牛肉	SNP/ 特异	Syto9	148 血样	[47]
贻贝	PAPM/ 特异	EvaGreen	定性	[48]
牛、绵羊、山羊	D-loop, 12sRNA/ 特异	Syto9	0.1%(奶酪)	[51]
水牛、牛	牛 D-loop, 12sRNA/ 特异 水牛 12sRNA/ 特异	Syto9	1%(奶酪)	[52]

3 HRM 技术在食品植物源性成分检测中的应用

3.1 谷物及其制品

鉴别植物物种和品种对农业、工业和消费者都至关重要.谷物掺假主要是用非原产地产品代替原产地产品或者用其他难以从外形区分的低值产品代替优质产品. Ioannis Ganopoulos 和他的团队为 HRM 技术在植物源性成分的鉴定中做出了很大的努力,他们将 DNA 条形码与 SSR (Simple Sequence Repeats) 技术相结合,由于每个豆类品种的熔解曲线都不相同,可以经济、有效的鉴别豆类物种,实现了豆类品种形象、直观以及可视化区分^[53-56],另外他们以 RM241 微卫星标记作为靶基因,检测出印度香米的 1%的非香米成分^[57],对于橄榄油的掺假认证,他们则是根据线粒体 *rbcL* 区域基因条码设计引物,用 HRM 方法检测橄榄油中的其他植物油成分,可检测到 1%橄榄油和菜籽油混合物^[58]. 此外, Vietina M 等^[59]采用特异性引物,比较橄榄油和榛子、玉米等八种植物油的熔解曲线,建立了经济有效的橄榄油鉴别方法. Montemurro C 等^[60]则使用了对微卫星标记引物采用 HRM 技术鉴别具有 PDO 认证的橄榄油的掺假鉴别,区分了 9 种不同品种的橄榄油,结果证明 DCA18 卫星标记结合 HRM 可以鉴别出原产地保

护橄榄油中的非原产地保护橄榄油,表 2 列出了相关研究的统计信息.

3.2 水果及饮料类

水果掺假的主要形式是在优质果汁中加入其他品种或者用非原产地品种代替原产地品种.目前,已有很多研究将 HRM 技术应用于水果及其制品真伪鉴别和质量控制中. Distefano G 等^[61]采用 HRM 鉴别了 15 种柑橘,并将此方法与毛细管电泳对比,结果证明在同样的条件下,HRM 检测到 66 个等位基因,而 CE 只检测到 44 个,说明 HRM 不仅是用于 SSR 标记的基于电泳的方法的高效且成本有效的替代方法,而且还用于揭示 SSR 中存在的更多 SNP. Ganopoulos I 等^[23]同样比较了该方法与毛细管电泳方法,通过检测 10 种微卫星,建立了 PDO 认证樱桃成分的 HRM 方法. Jaakola L 等^[27]对 8 种野生浆果物种进行鉴别,发现扩增子(188~359 bp)的 HRM 分析适用鉴定浆果物种,从而实现了野生浆果的快速、高通量鉴别. Mackay J F 等^[62]建立了快速鉴别葡萄种类的方法,一个未知的葡萄品种可以在 3 h 内完成验证,因此 HRM 方法比微卫星标记分析的方法更加快速.

此外,HRM 技术还实现了水果饮料的掺假鉴定鉴别.例如, Faria M A 等^[22]以植物通用性基因-

线粒体 *trnL* 基因中的 500 bp 片段为靶基因,采用 HRM 方法鉴别果汁中芒果、橘子、梨、菠萝和桃子成分,在芒果、橘子等五种水果中基因序列平均差异为 27.7%,其中桃和梨差异最小为 5.9%,菠萝和橘子差异最大 46%;并且根据溶解曲线成功鉴别出了芒果与橘子的混合比例. Pereira L 等^[25]采用 HRM 技术,通过溶解曲线分析鉴别叶子、未发酵的葡萄汁和红酒三个样品,实现了对葡萄酒样品的真实性鉴定,具体详见表 2 所示.

表 2 HRM 分析的植物源性成分检测技术信息及相关文献列表

样品	靶序列/引物	染料	检出限样品加工形式	文献
豆	<i>rbcL</i> /通用	Syto9	1%(种子)	[53]
豆	<i>trnL</i> 、 <i>rpoC</i> /通用	Syto9	1%(种子)	[54]
豆	SSR	Syto9	定性(种子)	[55]
豆	<i>rpoC1</i> /通用	Syto9	1%(种子)	[56]
香米	微卫星 DNA	Syto9	1%(非香米成分)	[57]
油(8 种)	<i>rbcL</i> /通用	Syto9	定性(油)	[58]
油(6 种)	<i>rbcL</i> /通用	Syto9	1%(菜籽油和橄榄油)、混合样品	[59]
油	SSR(DCA18)	EvaGreen	定性	[60]
橘子	SSR	Syto9	定性(混合样品)	[61]
葡萄	SSR	ResoLight	定性(混合样品)	[62]
樱桃	微卫星 DNA	Syto9	定性(混合样品)	[23]
浆果	<i>ITS5a-ITS4</i> 、 <i>trnH-psbA</i> 、 <i>rpl36-rps8</i> 、 <i>trnL-F</i> /通用	EvaGreen	定性(混合样品)	[27]
水果饮料	<i>trnL</i> /通用	Syto9	75:25 的混合样品	[22]
酒	UFGT、F3H/特异	EvaGreen	定性(混合样品)	[25]
人参	<i>ITS2</i> /通用		定性	[68]
金银花	SSR	LC Green	定性	[69]
桃仁	<i>ITS2</i> /通用	EvaGreen	1%	[70]
三七粉	<i>PsbA-trnH</i> /通用		定性	[71]
香辛料	<i>ITS2</i> /通用	EvaGreen	定性	[63]
藏红花	<i>trnH-psbA</i> /通用		定性	[66]
藏红花	<i>trnL</i> /通用	Syto9	定性 0.5%姜黄	[67]
沙棘	<i>ITS2</i> /通用	Evagreen	定性	[65]

4 总结

相比于其它 PCR 检测技术,HRM 用于食品真实性掺假检测具有许多关键优势,如简单,准确,闭管,低成本,高灵敏度和高特异性、高通量等.此外,HRM 分析对 PCR 扩增产物无损伤,因此还可以采用电泳、测序等方法进一步确证实验结果.通过 DNA 模板提取、DNA 目的基因选取、PCR 扩增、HRM 分析等实验条件的优化与精巧设计,多种常见的掺假加工食品,如肉制品、牛奶、橄榄油、果汁、海产品等均可通过 HRM 分析实现快速鉴别与溯源检测(如表 1 和表 2 所示).这些研究表明,HRM 分析方法是区分食品中掺伪的有效检测工具,只需很简单地将待测样品溶解曲线与参考样品的溶解曲线进行比对就可以验证食品样品的真实性.

3.3 其它特色高值食品

除了谷物和水果类食品,HRM 技术还应用于香辛料^[63]、辣椒^[64]、沙棘^[65]、藏红花^[66,67]等特色高值食品的掺假鉴定.此外,利用 HRM 技术可以实现对人参^[68]、金银花^[69]、苦杏仁^[70]、三七^[71]等药食同源食品的真实性及质量安全的快速检测,展示了良好的应用前景,表 2 列出了其它应用 HRM 技术检测方法的统计.

但是,HRM 用于食品鉴定分析也存在一些亟需解决的问题:首先,HRM 分析主要是依据溶解曲线的差异,因此对于样品扩增产物存在多个溶解域或者不同样品的溶解曲线非常类似,将会导致 HRM 分析变得非常困难,此时可能需要进行多次引物设计和实验优化;其次,尽管已有报道成功利用 HRM 对食品的掺假比例进行了半定量分析,但仍需开展更多更为详细的实验用以验证定量结果的精确性;再次,食品的种类繁多、基质复杂,这些因素都会影响 HRM 分析的准确度和重现性,但由于各种掺假鉴别检测方法的适用性各不相同,此时可以将 HRM 和其它多种检测方法相互配合使用,以确保得到可靠的实验结论;最后,HRM 食品分析目前还存在着依赖饱和荧光染料和仪器等方面的局限,需要开发出更高荧光性能、更低成本的染料和仪器,以增加 HRM 食品分析技术的实用性和

推广价值。

相信随着 HRM 技术的发展、HRM 染料和仪器的开发、HRM 实验方法的改进以及多种其它实验技术的联合应用,可以更好地发挥 HRM 及各类分析检测技术的特长,并提高食品物种来源鉴定方法的准确性与实用价值,从而为治理多变的掺假行为提供必要的科技手段支撑。

参考文献

- [1] 李 敏,凌 超,邬琦沁,等. DNA 条形码技术在食品溯源中的应用[J]. 乳业科学与技术,2014,37(5):25-30.
- [2] 马慧鋈,余冰雪,李 妍,等. 食品溯源技术研究进展[J]. 食品与发酵工业,2017,43(5):277-284.
- [3] 郭振华,陈焕美. 食品溯源技术研究现状及分析[J]. 新疆农机化,2017(6):34-37.
- [4] 宋 君,雷绍荣,郭灵安,等. DNA 指纹技术在食品掺假、产地溯源检验中的应用[J]. 安徽农业科学,2012,40(6):3 226-3 228.
- [5] 赵 燕,李建科. 现代技术在食品真伪和产地鉴别中的应用[J]. 食品研究与开发,2007,28(9):157-161.
- [6] 李 茹,廖 灿,李东至,等. 高分辨熔解曲线分析技术检测中国人常见 β 地中海贫血基因突变[J]. 中国优生与遗传杂志,2011,19(7):19-21,137.
- [7] 陈 斌,雷秀霞,周小棉. 高分辨率熔解曲线技术及其在分子诊断中的应用进展[J]. 分子诊断与治疗杂志,2009,1(2):120-124.
- [8] 潘 登. 高分辨率熔解曲线分析技术(HRM)系统的建立及其在基因多态性和突变检测方面的应用[D]. 上海:复旦大学,2013.
- [9] 王冬梅,李 俊,杨红敏,等. 高分辨率熔解曲线 HRM 在 SNP 检测中的应用[J]. 基因组学与应用生物学,2015,34(4):892-895.
- [10] White H E, Hall V J, Cross N C. Methylation-sensitive high-resolution melting-curve analysis of the SNRPN gene as a diagnostic screen for Prader-Willi and Angelman syndromes[J]. Clinical Chemistry,2007,53(11):1 960-1 962.
- [11] 朱岩芳,张 炜,胡 晋,等. 高分辨率熔解曲线分析(HRM)及其在植物种质资源鉴定中的应用[J]. 种子,2013,32(10):57-60.
- [12] Pereira L, Gomes S, Barrias S, et al. Applying high-resolution melting (HRM) technology to olive oil and wine authenticity[J]. Food Research International,2018,103:170-181.
- [13] Druml B, Cichna Markl M. High resolution melting (HRM) analysis of DNA-Its role and potential in food analysis[J]. Food Chemistry,2014,158(9):245-254.
- [14] 饶 丹,嘎利兵嘎,郭小权,等. HRM 分析方法中不同扩增片段、染料和仪器的比较[J]. 江西农业大学学报,2015,37(1):169-175.
- [15] 刘自增,吴周良,阎 萍,等. 高分辨率熔解曲线分析应用的研究进展[J]. 中国畜牧兽医,2013,40(8):105-111.
- [16] Radvanszky J, Surovy M, Nagyova E, et al. Comparison of different DNA binding fluorescent dyes for applications of high-resolution melting analysis[J]. Clinical Biochemistry,2015,48(9):609-616.
- [17] 郭心灵,尤崇革. 高分辨率熔解曲线技术常用的仪器和荧光染料[J]. 分子诊断与治疗杂志,2012,4(1):50-53.
- [18] Herrmann M G, Durtschi J D, Bromley L K, et al. Amplicon DNA melting analysis for mutation scanning and genotyping: Cross-platform comparison of instruments and dyes[J]. Clinical Chemistry,2006,52(3):494-503.
- [19] Herrmann M G, Durtschi J D, Wittwer C T, et al. Expanded instrument comparison of amplicon DNA melting analysis for mutation scanning and genotyping[J]. Clinical Chemistry,2007,53(8):1 544-1 548.
- [20] Liao J, Yang L, Sheppard A M, et al. Comparison of DNA quality in raw and reconstituted milk during sterilization [J]. Journal of Dairy Science,2017,101(1):1-7.
- [21] Spaniolas S, Bazakos C, Ntourou T, et al. Use of lambda DNA as a marker to assess DNA stability in olive oil during storage[J]. European Food Research and Technology,2008,227:175-179.
- [22] Faria M A, Magalhães A, Nunes M E, et al. High resolution melting of trnL amplicons in fruit juices authentication[J]. Food Control,2013,33(1):136-141.
- [23] Ganopoulos I, Argiriou A, Tsaftaris A. Microsatellite high resolution melting (SSR-HRM) analysis for authenticity testing of protected designation of origin (PDO) sweet cherry products[J]. Food Control,2011,22(3-4):532-541.
- [24] Sakalar E, Abasiyanik M F, Bektik E, et al. Effect of heat processing on DNA quantification of meat species[J]. Journal of Food Science,2012,77(9):40-44.
- [25] Pereira L, Gomes S, Castro C, et al. High resolution melting (HRM) applied to wine authenticity[J]. Food Chemistry,2017,216:80-86.
- [26] Tomas C, I M P L V O Ferreira, Faria M A. Codfish authentication by a fast short amplicon high resolution melting analysis (SA-HRMA) method[J]. Food Control,2017,71:255-263.
- [27] Jaakola L, Suokas M, Häggman H. Novel approaches based on DNA barcoding and high-resolution melting of amplicons for authenticity analyses of berry species[J]. Food Chemistry,2010,123(2):494-500.
- [28] 郭 瑜,赖松家. 线粒体 DNA 的研究及其应用[J]. 畜禽业,2004(11):64-66.
- [29] 闫华超. 动物线粒体 DNA 分析技术及其应用[J]. 生物技术通讯,2010,21(2):280-283,294.
- [30] Robin E D, Wong R. Mitochondrial DNA molecules and virtual number of mitochondria per cell in mammalian cells[J]. Journal of Cellular Physiology,1988,136(3):507-513.
- [31] Sarri C, Stamatis C, Sarafidou T, et al. A new set of 16S rRNA universal primers for identification of animal species[J]. Food Control,2014,43(5):35-41.
- [32] Lopez Ocej A, Gamarra D, Borrigan S, et al. New cyt b gene universal primer set for forensic analysis[J]. Forensic Science International Genetics,2016,23:159-165.
- [33] 何玮玲,张 驰,杨 静,等. 食品中 4 种肉类成分多重 PCR 的快速鉴别方法[J]. 中国农业科学,2012,45(9):1 873-1 880.
- [34] Mafra I, Áurea Roxo, I M P L V O Ferreira, et al. A du-

- plex polymerase chain reaction for the quantitative detection of cows' milk in goats' milk cheese[J]. *International Dairy Journal*, 2007, 17(9): 132-138.
- [35] 田金辉. 食品中动物源性成分定性鉴定方法研究[D]. 杨陵:西北农林科技大学, 2011.
- [36] Kitano T, Umetsu K, Tian W, et al. Two universal primer sets for species identification among vertebrates[J]. *International Journal of Legal Medicine*, 2007, 121(5): 423-427.
- [37] 宋洁, 张小芳, 刁雪涛, 等. 线粒体 DNA12SrRNA、16SrRNA 研究进展[J]. *安徽农学通报*, 2008, 14(9): 42-43.
- [38] Taberlet P, Coissac E, Pompanon F, et al. Power and limitations of the chloroplast trnL (UAA) intron for plant DNA barcoding[J]. *Nucleic Acids Research*, 2007, 35(3): 1-8.
- [39] 付涛, 王志龙, 钱萍仙, 等. 高等植物 DNA 条形码最新研究进展及其应用[J]. *核农学报*, 2016, 30(5): 887-896.
- [40] 杨慧洁, 杨世海, 张淑丽, 等. 药用植物 DNA 条形码研究进展[J]. *中草药*, 2014, 45(18): 2581-2587.
- [41] Sakaridis I, Ganopoulos I, Argiriou A, et al. A fast and accurate method for controlling the correct labeling of products containing buffalo meat using High Resolution Melting (HRM) analysis[J]. *Meat Science*, 2013, 94(1): 84-88.
- [42] Klomtong P, Phasuk Y, Duangjinda M. Animal species identification through high resolution melting real time PCR (HRM) of the mitochondrial 16S rRNA gene[J]. *Annals of Animal Science*, 2016, 16(2): 415-424.
- [43] Lopez Ocea A, Nuñez C, Baeta M, et al. Species identification in meat products: A new screening method based on high resolution melting analysis of cyt b gene[J]. *Food Chemistry*, 2017, 237: 701-706.
- [44] Naue J, Hansmann T, Schmidt U. High-resolution melting of 12S rRNA and cytochrome b DNA sequences for discrimination of species within distinct european animal families[J]. *Plos One*, 2014, 9(12): 1-17.
- [45] Yang S, Li C, Wu Q, et al. High-resolution melting analysis: A promising molecular method for meat traceability[J]. *European Food Research & Technology*, 2014, 239(3): 473-480.
- [46] Wu Q Y, Zhou G H, Yang S S, et al. SNP genotyping in sheep from northwest and east China for meat traceability[J]. *Journal of Consumer Protection & Food Safety*, 2017, 12: 1-6.
- [47] Wu Q Y, Zhou G H, Yang S S, et al. Combined SNPs and miRNAs technologies for beef traceability[J]. *Journal of Food Safety*, 2017, 37(4): 1-11.
- [48] Jilberto F, Araneda C, Larrain M A. High resolution melting analysis for identification of commercially-important *Mytilus* species[J]. *Food Chemistry*, 2017, 229: 716-720.
- [49] Fernandes T J R, Costa J, Oliveira M B, et al. DNA barcoding coupled to HRM analysis as a new and simple tool for the authentication of Gadidae fish species[J]. *Food Chemistry*, 2017, 230: 49-57.
- [50] Fernandes T J R, Costa J, Oliveira M B P P, et al. COI barcode-HRM as a novel approach for the discrimination of hake species[J]. *Fisheries Research*, 2017, 197: 50-59.
- [51] Ganopoulos I, Sakaridis I, Argiriou A, et al. A novel closed-tube method based on high resolution melting (HRM) analysis for authenticity testing and quantitative detection in Greek PDO Feta cheese[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(2): 835-840.
- [52] Sakaridis I, Ganopoulos I, Argiriou A, et al. High resolution melting analysis for quantitative detection of bovine milk in pure water buffalo mozzarella and other buffalo dairy products[J]. *International Dairy Journal*, 2013, 28(1): 32-35.
- [53] Madesis P, Ganopoulos I, Anagnostis A, et al. The application of Bar-HRM (Barcode DNA-High Resolution Melting) analysis for authenticity testing and quantitative detection of bean crops (Leguminosae) without prior DNA purification[J]. *Food Control*, 2012, 25(2): 576-582.
- [54] Ganopoulos I, Madesis P, Darzentas N, et al. Barcode High Resolution Melting (Bar-HRM) analysis for detection and quantification of PDO "Fava Santorinis" (*Lathyrus clymenum*) adulterants[J]. *Food Chemistry*, 2012, 133(2): 505-512.
- [55] Ganopoulos I, Bosmali I, Madesis P, et al. Microsatellite genotyping with HRM (High Resolution Melting) analysis for identification of the PGI common bean variety plake megalosperma prespon[J]. *European Food Research & Technology*, 2012, 234(3): 501-508.
- [56] Bosmali I, Ganopoulos I, Madesis P, et al. Microsatellite and DNA-barcode regions typing combined with High Resolution Melting (HRM) analysis for food forensic uses: A case study on lentils (*Lens culinaris*) [J]. *Food Research International*, 2012, 46(1): 141-147.
- [57] Ganopoulos I, Argiriou A, Tsaftaris A. Adulterations in basmati rice detected quantitatively by combined use of microsatellite and fragrance typing with High Resolution Melting (HRM) analysis[J]. *Food Chemistry*, 2011, 129(2): 652-659.
- [58] Ganopoulos I, Bazakos C, Madesis P, et al. Barcode DNA high-resolution melting (Bar-HRM) analysis as a novel close-tubed and accurate tool for olive oil forensic use[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2013, 93(9): 2281-2286.
- [59] Vietina M, Agrimonti C, Marmioli N. Detection of plant oil DNA using high resolution melting (HRM) post PCR analysis: A tool for disclosure of olive oil adulteration[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 3820-3826.
- [60] Montemurro C, Miazzi M M, Pasqualone A, et al. Traceability of PDO olive oil "Terra di Bari" using high resolution melting[J]. *Journal of Chemistry*, 2015, 205(1): 1-7.
- [61] Distefano G, Caruso M, La M S, et al. High resolution melting analysis is a more sensitive and effective alternative to gel-based platforms in analysis of SSR-an example in citrus[J]. *Plos One*, 2012, 7(8): 1-11.
- [62] Mackay J F, Wright C D, Bonfiglioli R G. A new approach to varietal identification in plants by microsatellite high resolution melting analysis: Application to the verification of grapevine and olive cultivars[J]. *Plant*

- Methods, 2008, 4(1): 1-10.
- [63] 张梦婷, 孙 伟, 师玉华, 等. 基于 HRM 的常见伞形科香料快速鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(6): 26-31.
- [64] Heejin J, Yeongdeuk J, Soungwoo P, et al. Identification of capsicum species using SNP markers based on high resolution melting analysis[J]. Genome, 2010, 53(12): 1 029-1 040.
- [65] Liu Y, Xiang L, Zhang Y, et al. DNA barcoding based identification of hippophae species and authentication of commercial products by high resolution melting analysis[J]. Food Chemistry 2018, 242: 62-67.
- [66] Jiang C, Cao L, Yuan Y, et al. Barcoding melting curve analysis for rapid, sensitive, and discriminating authentication of saffron (*Crocus sativus* L.) from its adulterants[J]. Biomed Research International, 2014(1): 1-10.
- [67] Bosmali I, Ordoudi S A, Tsimidou M Z, et al. Greek PDO saffron authentication studies using species specific molecular markers[J]. Food Research International 2017, 100: 899-907.
- [68] 王志科, 鲁 放, 熊 超, 等. Bar-HRM 技术在人参和西洋参药材鉴定中的应用研究[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2016, 18(2): 191-195.
- [69] 陈妮颖, 蒋 超, 袁 媛, 等. 基于 DNA 熔解曲线技术的金银花种质鉴定[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(24): 4 572-4 578.
- [70] 熊 超, 李景剑, 孙 伟, 等. HRM 结合 DNA 条形码在苦杏仁对桃仁掺混检测中的应用[J]. 药学报, 2017, 52(4): 647-652.
- [71] 童宇茹, 蒋 超, 黄璐琦, 等. 基于 DNA 熔解曲线分析技术的三七粉分子鉴定[J]. 药物分析杂志, 2014, 34(8): 1 384-1 390.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 41 页)

- [5] 蒋惠明, 张 斌, 赵 俊. 木薯醋酸酯淀粉的制备与表征[J]. 化工与制药, 2016, 32(1): 43-46.
- [6] 王 丽, 秦利娟, 宋贤良. 不同压力预处理对小麦醋酸酯淀粉制备的影响及产物结构表征[J]. 食品工业科技, 2016, 37(4): 128-131.
- [7] 严 青. 不完全糊化法研究淀粉颗粒的外壳和小体结构[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
- [8] 初丽君, 熊 柳, 孙庆杰. 低取代度乙酰化绿豆淀粉的性质[J]. 食品科学, 2011, 32(15): 130-134.
- [9] Pu H, Chen L, Li X. An oral colon-targeting controlled release system based on resistant starch acetate: Synthesis, characterization, and preparation of film-coating pellets[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(10): 5 738-5 745.
- [10] Han X, Campanella O H, Mix N C, et al. Consequence of starch damage on rheological properties of maize starch pastes[J]. Cereal Chemistry, 2002, 79(6): 897-901.
- [11] 黄峻榕, 董贝贝, 刘树兴, 等. 3 种薯类淀粉的流变与凝胶特性研究[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(4): 25-29.
- [12] Das A B, Singh G, Singh S, et al. Effect of acetylation and dual modification on physico-chemical, rheological and morphological characteristics of sweet potato (*Ipomoea batatas*) starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(3): 725-732.
- [13] Huang J, Schols H A, Jin Z, et al. Pasting properties and (chemical) fine structure of acetylated yellow pea starch is affected by acetylation reagent type and granule size[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(3): 397-406.
- [14] 张正茂, 王志华, 颜永斌, 等. 马铃薯淀粉和豌豆淀粉复配体系的流变与凝胶特性研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(6): 170-173.
- [15] 张 磊, 熊 柳, 孙庆杰. 乙酰化对红薯淀粉性质的影响[J]. 中国食品学报, 2011, 11(8): 53-58.
- [16] 郭泽铨, 陈 玲, 曾绍校, 等. 莲子淀粉糊流变特性的研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(3): 30-36.
- [17] 杨 述, 高 昕, 于 甜, 等. 4 种蛋黄酱的流变特性比较研究[J]. 食品科学, 2011, 32(15): 121-125.
- [18] 胡珊珊, 王 颖, 孙剑锋, 等. 羟丙基木薯淀粉流变特性的研究[J]. 食品科学, 2012, 33(17): 73-77.
- [19] Mir S A, Bosco S J. Cultivar difference in physicochemical properties of starches and flours from temperate rice of Indian Himalayas[J]. Food Chemistry, 2014, 157(4): 448-456.
- [20] Seetapan N, Limparyoon N, Gamonpilas C, et al. Effect of cryogenic freezing on textural properties and microstructure of rice flour/tapioca starch blend gel[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 151: 51-59.
- [21] 汪 兰, 程 薇, 乔 宇, 等. 冻融循环处理对淀粉凝胶结构和性质的影响[J]. 食品科技, 2010, 35(2): 177-182.
- [22] Tran P L, Lee J S, Park K H. Molecular structure and rheological character of high-amylose water caltrop (*Trapa bispinosa*, Roxb.) starch[J]. Food Science & Biotechnology, 2013, 22(4): 979-985.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0051-05

超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用法 分析罗非鱼中抗生素残留

贾 玮¹, 张焱茜¹, 邹 力², 樊 成², 陈雪峰¹, 储晓刚^{1, 3}

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省产品质量监督检验研究院, 陕西 西安 710048; 3. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123)

摘 要:将分散固相萃取法与超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱法联用,建立了准确测定罗非鱼中 9 种抗生素残留的方法,采用基质匹配标准校正法定量.结果表明,9 种抗生素的基质效应为 0.84~1.17;在线性范围内,9 种抗生素线性相关系数(R^2)均大于 0.90;方法回收率、精密度和重复性良好,平均回收率为 78.04%~103.08%,日内及日间相对标准偏差(RSD)范围分别为 1.37%~9.86%和 3.86%~9.92%,检出限和定量限分别为 0.31~16.37 $\mu\text{g/kg}$ 和 1.04~54.56 $\mu\text{g/kg}$. 本方法操作简单、基质干扰少、回收率高、重复性良好,可用于罗非鱼中抗生素多残留的测定,为食品安全监管提供一定的技术支持.

关键词:抗生素多残留;超高效液相色谱-串联质谱法;分散固相萃取;罗非鱼
中图分类号: O652.6 **文献标志码:** A

Simultaneous determination of antibiotics drug residues in tilapia by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry

JIA Wei¹, ZHANG Yan-xi¹, ZOU Li², FAN Cheng², CHEN Xue-feng¹, CHU Xiao-gang^{1,3}

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Testing Institute of Product Quality Supervision, Xi'an 710048, China; 3. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China)

Abstract: A ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry method for the determination of antibiotics drug residues in tilapia was developed using dispersed solid phase extraction as sample preparation method. The matrix-matched standard calibration method was used for quantitation. The results showed great reduction of the matrix effect with corrected matrix factor ranging 0.84~1.17 for 9 antibiotics. Within the linear range, the correlation coefficients (R^2) of the calibration curves for the compounds were greater than 0.90. The average recoveries in blank tilapia ranged from 78.04%~103.08%, with intra-and inter-day relative standard deviation (RSD) ranged from

* 收稿日期:2018-09-07
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0112); 陕西科技大学自然科学预研基金项目(2016QNBj-02)
作者简介:贾 玮(1986—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:食品安全

1.37%~9.86% and 3.86%~9.92%, respectively. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of the method ranged from 0.31~16.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 1.04~54.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The method developed in the present study had the advantages of simple operation, less matrix interference, high recovery rate and good repeatability. So it could be used for the detection of multi-antibiotics in tilapia and provide some technical support for food safety supervision.

Key words: multi-residue of antibiotics; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; dispersed solid phase extraction; tilapia

0 引言

抗生素是世界上用量最大、使用范围最广的药物之一,在畜牧业、养殖业中应用广泛,全球抗生素的年均使用总量约为 200 000 吨^[1-3]. 在渔业养殖中,抗生素主要用于促进动物生长、疾病的预防和治疗. 若使用不规范,会在动物源性食品中产生药物残留^[4-7]. 抗生素按其化学结构可分为 β -内酰胺类、喹诺酮类、四环素类、氨基糖苷类、大环内酯类、磺胺类等^[8]. 而国内目前关于抗生素类药物残留的研究多限于同类药物的测定^[9-12].

罗非鱼为主要养殖鱼类,含有多种不饱和脂肪酸和丰富的蛋白质,被誉为“不需要蛋白质的蛋白质”^[13,14]. 基于此,本课题以罗非鱼为研究对象,预建立同时测定罗非鱼中 4 类 9 种抗生素药物残留的筛查方法,旨在为监控渔业养殖中抗生素多残留提供技术支持,为食品安全监管提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

甲醇、乙腈、甲酸(色谱纯),德国 Merck 公司;恩诺沙星、达氟沙星、四环素、土霉素、金霉素、强力霉素、氯霉素、氟苯尼考及甲砒霉素(纯度均大于 95%),德国 Dr. Erenstofer 公司;无水硫酸镁、无水硫酸钠、无水乙酸钠、氯化钠、柠檬酸、磷酸氢二钠,德国 Sigma 公司;C18、PSA,美国 Welch 公司.

1.2 仪器与设备

安捷伦 6550 iFunnel Q-TOF 四级杆质谱仪,配有安捷伦 1260 型高效液相色谱仪及电喷雾离子源,美国 Agilent Technologies 公司;Milli Q 超纯水系统,美国 Millipore 公司;TG16-WS 台式高速离心机,湘仪离心机仪器有限公司;数显涡旋混合器,美国 Fisher Scientific 公司.

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

称取适量标准品,分别用甲醇配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 待用. 实验中根据需要配制不同浓度的系列标准工作液,现用现配.

1.3.2 样品前处理

称取 1.0 g 经均质的样品(精确至 0.01 g)于聚四氟乙烯离心管中,加入 2.5 mL 甲醇,采用酸化乙腈溶液(乙腈:水:乙酸=84:15:1, v/v)定容至 12.5 mL,再加入 2.5 mL 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{EDTA-McIlvaine}$ (pH=4.0),震荡涡旋;加入无水硫酸镁 1.0 g、乙酸钠 1.5 g 及氯化钠 1.9 g,震荡涡旋,于 8 000 r/min 离心 10 min;取上清液至试管中,加入 C18 0.4 g、PSA 0.4 g 及 0.1 g 无水硫酸钠,涡旋震荡,离心,分别取上清液及下清液,经 0.22 μm 滤膜过滤后,上机测定.

1.3.3 高效液相色谱-串联质谱条件

色谱柱: Thermo Hypersil GOLD AQ 柱 (100 mm \times 4.6 mm, 5 mm);柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$;流动相 A 为水+0.20% 甲酸+4.00 mmol/L 甲酸铵, B 为甲醇+0.20% 甲酸+4.00 mmol/L 甲酸铵;梯度洗脱程序: 0.00~1.00 min, 100% A, 1.00~7.00 min, 100%~0% A, 7.00~9.00 min, 0% A, 9.00~11.00 min, 0%~100% A, 11.00~15.00 min, 100% A;流速: 0.30 mL/min;进样量: 10.00 μL .

质谱条件: 采用电喷雾离子源 (ESI+ 及 ESI-);毛细管电压 4.00 kV (ESI- 为 3.50 kV), 喷嘴电压 1.00 kV;干燥气温度 280.00 $^{\circ}\text{C}$;干燥气流量 13.00 L/min;雾化气压力 20.00 psig;鞘气温度 350.00 $^{\circ}\text{C}$;鞘气流量 12.00 L/min.

2 结果与讨论

2.1 超高效液相色谱-串联质谱条件的选择

本研究考察正、负两种离子模式测定 9 种目标化合物的响应特点. 沙星类及四环素类 6 种化合物在正模式下具有较强的响应;氯霉素类 3 种化合物在负模式下具有较强的响应. 通过优化离子源参数,确认分子离子峰,并进行二级质谱分析,得到分子离子、碎裂离子及最佳碰撞能量等信息,如表 1 所示.

考察了甲醇-水和酸化甲醇-水(0.2%甲酸+4 mmol/L 甲酸铵)两种流动相体系对分离效果的影响. 结果表明,酸化甲醇-水溶液作为流动相可有效分离 9 种目标化合物,且峰形良好. 其中,四环素及强力霉素作为同分异构体也能达到良好的分离,如图 1 及图 2 所示;采用甲醇-水流动相体系时,四环素、土霉素、金霉素及强力霉素不能有效成峰,如图 3 所示. 酸性缓冲液作为流动相能增强灵敏度、提高目标化合物的离子化效率、增强响应强度,这主要是由于酸提供了更佳的质子化环境^[15]. 但酸性

过强易缩短色谱柱寿命,故本研究选择 0.2%甲酸+4 mmol/L 甲酸铵来调节流动相的 pH.

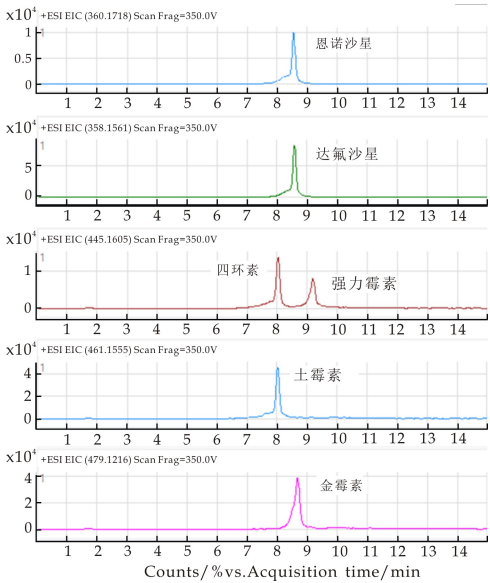


图 1 ESI+条件下 6 种抗生素的离子流图

表 1 9 种抗生素的质谱采集参数

化合物名称	分子式	保留时间/min	电离模式	分子离子/(m/z)	碰撞能量/eV	碎裂离子/(m/z)
恩诺沙星	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	8.41	[M+H] ⁺	360.171 8	30	245.113 4
					20	316.188 5
达氟沙星	C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₃	8.44	[M+H] ⁺	358.156 1	20	114.090 8
					20	228.165 9
四环素	C ₂₂ H ₂₅ ClN ₂ O ₈	8.04	[M+H] ⁺	445.160 5	30	154.050 5
					30	321.074 8
土霉素	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	8.05	[M+H] ⁺	461.155 5	40	201.054 3
					20	426.116 6
金霉素	C ₂₂ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₈	8.74	[M+H] ⁺	479.121 2	40	154.049 5
					40	323.041 1
强力霉素	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	9.26	[M+H] ⁺	445.160 5	30	410.118 4
					10	428.128 0
氯霉素	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₅	8.69	[M-H] ⁻	321.050 5	20	112.986 3
					20	226.884 2
氟苯尼考	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₂ FNO ₄ S	8.09	[M-H] ⁻	355.993 2	20	119.051 1
					20	185.029 1
甲砒霉素	C ₁₂ H ₁₅ Cl ₂ NO ₅ S	7.44	[M-H] ⁻	353.997 5	40	119.051 1
					20	185.028 9

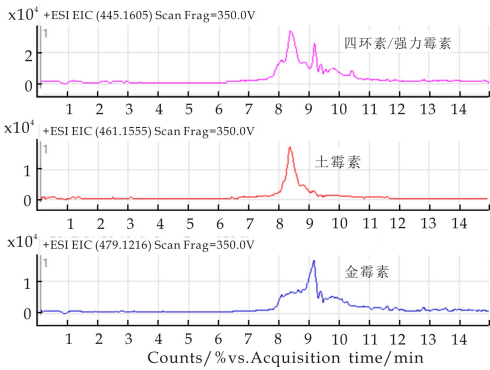
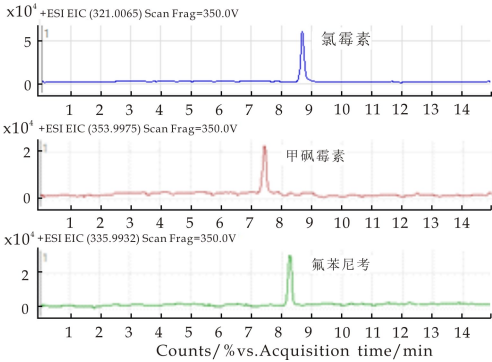


图 2 ESI-条件下 3 种抗生素的离子流图

图 3 以甲醇-水作为流动相时四环素类物质的离子流图

2.2 提取溶剂的选择

9 种抗生素均含有极性基团,根据相似相溶原

理,更易溶解于极性有机溶剂中.乙腈为抗生素多残留检测最常用的提取溶剂,然而采用纯乙腈提取无法兼顾极性大的抗生素,通过加入水相调整提取液极性可提取到不同极性的目标物质;此外,四环素类化合物中所含的氨基基团在酸性条件下带正电荷且易溶于水,故初步选择酸化乙腈溶液(乙腈:水:乙酸=84:15:1,v/v)作为提取剂.结果显示,喹诺酮类及氯霉素类抗生素能得到有效提取,而四环素类化合物在该溶剂的作用下大量损失.考虑到四环素类化合物的结构属于氢化并四苯环衍生物,其C₁₀酚羟基和C₁₂烯醇基能与金属离子如Ca²⁺、Mg²⁺形成络合物沉淀^[16].罗非鱼基质含有一定的Ca²⁺及Mg²⁺,同时因无水硫酸镁作为盐析剂引入了大量Mg²⁺,导致四环素类化合物与Ca²⁺、Mg²⁺络合沉淀,无法萃取至乙腈层中,故在提取过程中引入0.1 mol/L Na₂EDTA-McIlvaine溶液,采用EDTA螯合溶液中的Ca²⁺和Mg²⁺,释放四环素类化合物进入溶液参与萃取过程.

当引入Na₂EDTA-McIlvaine溶液后样液出现分层现象.过程中观察到下层液体相比于上层液体,溶液混浊且体积较小,因此,本研究于前处理初期,在样品中引入2.5 mL甲醇.结果显示经甲醇、酸化乙腈及Na₂EDTA-McIlvaine三种溶剂综合提取后,再配合无水硫酸镁、C₁₈、PSA等净化剂的作用,有效沉淀了样品基质中的蛋白质、脂肪、色素等物质,增强了净化效果.取上下清液分别上机检测,氯霉素类3种物质在上清液中回收率良好,喹诺酮类及四环素类6种物质在下清液中回收率相对较高(<80%),四环素类4种物质的回收率得到明显改善,如图4所示.

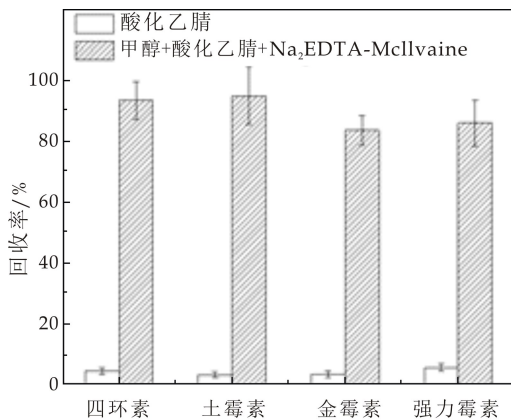


图4 4种四环素类物质在不同成分提取剂下的回收率(n=6)

2.3 方法学验证

2.3.1 基质效应

本研究选取罗非鱼样品考察基质效应.通过计算溶剂标准曲线及基质匹配标准曲线的比值进行评价.采用空白基质样液稀释混合标准溶液至0.75 mg/kg、1.50 mg/kg、2.25 mg/kg、3.00 mg/kg、3.75 mg/kg,与同浓度纯溶剂标准溶液一同上机测定.由于分散固相萃取法可分析的抗生素范围广、净化效果好,为目前抗生素类药物残留分析中最为有效的净化方法,适合多种类药物的同时分析^[17].故在前处理中,采用分散固相萃取法净化基质,降低基质效应,并结合基质匹配标准校正法,最大限度消除基质效应对准确性的影响.从表2可知,空白罗非鱼基质的9种抗生素药物的基质效应值在0.84~1.17范围内,基质效应较弱,以恩诺沙星为例,如图5所示.

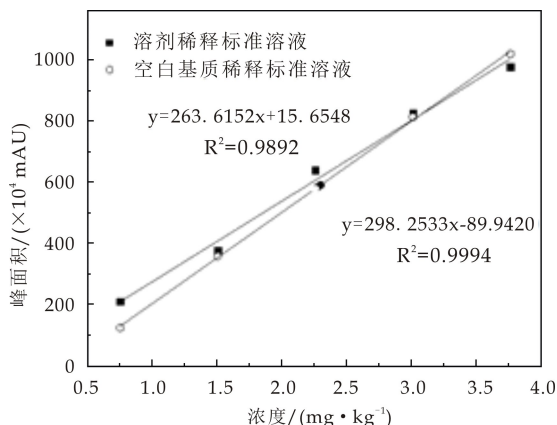


图5 以溶剂标准曲线及基质匹配标准曲线的比值考察恩诺沙星基质效应

2.3.2 线性范围与检出限

在空白样品中添加0.75 mg/kg、1.50 mg/kg、2.25 mg/kg、3.00 mg/kg、3.75 mg/kg系列水平的混合标准溶液,按前处理方法处理后上机测定.以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制基质加标工作曲线,得到本方法的线性范围、回归曲线方程及相关系数,如表2所示.结果表明,9种化合物在该范围内线性关系良好,相关系数(R²)均大于0.90.分别以3倍信噪比和10倍信噪比计算罗非鱼中9种抗生素的检出限及定量限,沙星类化合物的检出限和定量限分别为0.31~0.36 μg/kg及1.04~1.20 μg/kg,四环素类化合物的检出限和定量限分别为10.81~16.37 μg/kg及36.04~54.56 μg/kg,氯霉素类化合物的检出限和定量限分别为0.55~1.20 μg/kg及1.84~4.00 μg/kg.

2.3.3 回收率和精密度

取罗非鱼基质空白样品,添加一定量的9种抗生素混合标准溶液,按照1.3.2节所述步骤进行前

处理,考察日内、日间精密度。于同一天不同时间点测定 3 次,每次进行 3 组平行实验,连续测定 3 天,结果见表 3 所示。由表 3 可知,9 种抗生素的平均回收率为 78.04%~103.08%,相对标准偏差为 1.37%~9.92%,日内和日间 RSD 范围分别为 1.37%~9.86%和 3.86%~9.92%,表明所建方法具有良好的精密度。

表 2 罗非鱼中 9 种抗生素的相关技术指标

化合物名称	线性回归方程	相关系数/ R^2	检出限/ $(\mu\text{g/kg})$	定量限/ $(\mu\text{g/kg})$	基质效应
恩诺沙星	$y=298.253\ 3x-89.942\ 0$	0.999 4	0.36	1.20	1.13
达氟沙星	$y=345.776\ 9x-33.309\ 7$	0.992 0	0.31	1.04	0.94
四环素	$y=36.167\ 4x-7.979\ 9$	0.991 8	10.81	36.04	1.16
土霉素	$y=30.664\ 6x-8.162\ 6$	0.987 1	14.19	47.30	1.13
金霉素	$y=40.563\ 8x-5.862\ 1$	0.991 1	15.35	51.17	1.17
强力霉素	$y=27.694\ 1x-3.513\ 6$	0.982 7	16.37	54.56	1.14
氯霉素	$y=14.257\ 9x+5.657\ 3$	0.996 3	1.01	3.35	0.84
氟苯尼考	$y=9.733\ 2x+3.169\ 4$	0.994 6	0.55	1.84	0.86
甲矾霉素	$y=5.829\ 3x+1.321\ 8$	0.991 0	1.20	4.00	0.95

表 3 9 种抗生素的日内和日间精密度($n=9$)

化合物名称	加标浓度/ $(\mu\text{g/kg})$	日内精密度/ $(n=9)$		日间精密度/ $(n=9)$	
		回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
恩诺沙星	30	84.74	7.46	83.31	7.80
达氟沙星	30	91.73	6.94	94.15	9.18
四环素	750	93.39	6.27	86.65	6.55
土霉素	750	94.96	9.34	90.38	9.13
金霉素	750	83.61	5.01	85.35	9.92
强力霉素	750	86.02	7.57	89.98	7.22
氯霉素	30	89.62	1.37	78.04	7.81
氟苯尼考	30	85.88	8.49	85.01	7.82
甲矾霉素	30	103.08	9.86	94.42	3.86

3 结论

本研究将分散固相萃取法与超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱法联用,建立了准确测定罗非鱼中 9 种抗生素残留的方法,采用基质匹配标准校正法定量。所建立的方法操作简单、基质干扰少、回收率高、重复性好,可用于罗非鱼中 9 种抗生素的测定,适合大批量样品的监测分析,从而为食品安全监管提供一定的技术支持。

参考文献

[1] 贾 玮,黄峻榕,凌 云,等.高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中 290 种农药残留组分[J]. 分析测试学报, 2013,32(1):9-22.

[2] Grd S,Lima J A,Souza L F,et al. Multiresidue method for identification and quantification of avermectins,benzimidazoles and nitroimidazoles residues in bovine muscle tissue by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) using a QuEChERS approach[J]. Talanta,2017,171:307-320.

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

[4] Kaklamanos G,Vincent U,Von H C. Multi-residue method for the detection of veterinary drugs in distillers grains by liquid chromatography-Orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1 322(24):38-48.

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

[6] 励 炯,郑 铎,王红青,等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定禽蛋中氟虫腈及其代谢产物[J]. 色谱,2017,35(12):1 211-1 215.

[7] Jia W,Shi L,Chu X. Dissociation mechanisms-based UH-PLC Q-Orbitrap strategy for screening of cephalosporins and metabolites in shrimp[J]. Food Chemistry,2018,250 (1):30-36.

[8] Jia W,Chu X,Zhang F. Multiresidue pesticide analysis in nutraceuticals from green tea extracts by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2015,1 395:160-166.

[9] 栗 慧,李佳仪,彭 伟. 四环素类抗生素检测方法研究进展[J]. 河北北方学院学报(自然科学版),2018,32(2):41-48.



* 文章编号:2096-398X(2018)06-0056-07

基于 PDMS 编制多目标物核酸检测试纸的研究

唐蕊华^{1,2}, 刘丽娜¹, 张素凤¹, 倪永浩¹, 李 菲²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 西安交通大学 生命科学与技术学院 生物医学信息工程重点实验室 仿生工程与生物力学中心, 陕西 西安 710049)

摘 要:核酸检测作为一种特异性好、灵敏度高的技术已广泛用于疾病诊断、食品安全检测和环境监测等诸多领域. 但传统核酸检测方法存在成本昂贵、操作复杂、耗时和不便携等缺点, 难应用于资源受限的地方. 纸作为一种具有成本低廉、生物相容性好和仅靠毛细作用力驱动等优点的材料已被广泛用于核酸快速检测平台的开发中. 另外, 鉴于临床检测中的一份样本可能涉及多种疾病, 因此, 开发多目标物核酸的快速检测技术具有重要的应用价值. 但目前已有的多目标物核酸检测技术存在制备成本昂贵、操作复杂且不稳定等缺点. 为了解决这些问题, 本文采用压力辅助的圆珠笔芯技术将聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)分别书写在硝酸纤维素膜和结合垫表面, 室温固化后 PDMS 在纸表面形成疏水线, 制得核酸多目标的检测试纸. 之后, 应用该试纸对 HIV 和 HBV 核酸的目标物进行检测. 实验结果得到该 HIV/HBV 核酸试纸具有高特异性和高的检测灵敏度(HBV 和 HIV 的检测限分别为 0.5 nM 和 0.25 nM). 本工作中提出的基于压力辅助的圆珠笔芯技术制备的多目标物核酸检测试纸具有操作简单、成本低廉和稳定等优点, 未来还可用于其它多目标物的检测试纸制备中.

关键词:即时检测; 多目标物检测; 纸基微流体; 分子诊断; 核酸

中图分类号:O652.1 **文献标志码:**A

Preparation of nucleic acid-based multiplex targets detection strip using polydimethylsiloxane

TANG Rui-hua^{1,2}, LIU Li-na¹, ZHANG Su-feng¹, NI Yong-hao¹, LI Fei²

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Life Science and Technology, The Key Laboratory of Biomedical Information Engineering of Ministry of Education, Bioinspired Engineering and Biomechanics Center (BEBC), Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Nucleic acid detection as a good specific and high sensitivity of technology, has been widely used for disease diagnosis, food safety testing and environment monitoring. However, conventional technologies are expensive, complex, time-consuming and non-portable, making it difficult to use in limited-resource setting. Paper as a low cost, biocompatibility and driving

* 收稿日期:2018-08-09

基金项目:中国博士后科学基金面上资助项目(2018M633525); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2017JQ2015); 陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0096); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2017BJ-35); 陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心开放课题(2018QGSJ02-10); 生物质化学与材料院士工作站科研项目(134090002)

作者简介:唐蕊华(1982—), 女, 陕西咸阳市, 讲师, 博士, 研究方向:纸基生物传感器

by capillary force, has been utilized for nucleic acid rapid platform. In clinical detection, one sample maybe include multiplex diseases. Hence, multiplex targets nucleic acid rapid detection is very important for multiplex targets sample. Therefore, existing multiplex targets detection technologies are high cost, complexity and instability. To overcome these drawbacks, we developed PDMS-based multiplex nucleic acid lateral flow assay (LFA), this test strip is fabricated by writing PDMS on nitrocellulose (NC) membrane and conjugation pad using pressure-assisted ball pen. The hydrophobic barrier is formed after freezing at room temperature. Meanwhile, HIV and HBV as the model targets have been used to verify the performance of this test strip. Various targets are used to verify the specification of HBV/HIV test strip, it showed a high specificity. Additionally, the sensitivity of HBV and HIV is as low as 0.5 nM and 0.25 nM, respectively. This technology is simple, low cost and stability, which has the potential for other multiplex targets LFA strip.

Key words: point-of-care testing; multiplex targets detection; paper-based microfluidic device; molecular diagnosis; nucleic acid

0 引言

核酸作为生命体最基本的物质之一,携带有大量信息,在动物、植物和微生物的生长、遗传和变异中起决定性作用,已被作为目标物广泛用于疾病诊断、食品安全检测和环境监测等领域^[1-5]。目前,常用的核酸检测技术主要包括聚合酶链式反应(PCR)技术、实时定量 PCR 技术和等温扩增技术等^[3,6,7]。但这些技术需要专业技术人员在实验室使用大型的仪器才能完成,存在成本昂贵、耗时、操作复杂和不便携带等缺点,难以广泛用于资源受限地区(如床旁检测)的快速检测中。因此,发展快速的核酸检测技术具有重要意义。

纸作为日常生活中随处可见的材料,具有成本低廉、便携、生物相容性好和靠毛细作用力工作而不需要额外驱动泵等优点,已被用于研发纸基核酸检测技术实现快速检测^[8-11],如艾滋病病毒(HIV)核酸检测试纸^[3,9,12]、乙型肝炎病毒(HBV)核酸检测试纸^[13]和沙门氏菌核酸试纸检测^[14]等。但此类试纸为单一目标物的检测,而临床检测中往往同一份样本会涉及多种疾病,需要进行多次单独检测才能得到诊断结果。因此,需要开发多目标物核酸检测试纸。

目前,已有研究报道多种纸基多目标物核酸检测技术。例如, Takahashi 课题组在一根试纸条上划出多条检测线得到了多目标物试纸型 DNA 生物传感器,可同时检测口腔中的五种病原微生物^[15],但其检测线的数量受到试纸条长度的限制。Tabeling 课题组和 Henry 课题组分别采用喷蜡打印机将蜡打印在纸上形成疏水图形,制备得到了纸基埃博拉病毒 RNA^[16]和 DNA 多目标物检测生物传感器^[17]。但此类制备过程中需要石蜡打印机且操作需将多层纸折叠在一起才能完成检测,存在制备成本昂贵、操作复杂等缺陷。另外,蜡受到温度影

响导致制备的疏水区域形状不稳定。因此,研究一种制备成本低廉、操作简单和检测线不受限制的多目标物核酸检测试纸具有重要意义。

本课题组在前期研究中开发了一种基于压力辅助的圆珠笔技术,可将蜡和液态金属手写在纸基材料表面,并通过加热熔化或自然风干的方式制备出疏水图案或纸基电极,成本低廉、操作简单^[18]。基于此研究基础,本研究拟采用压力辅助的圆珠笔芯技术将聚二甲基硅氧烷(PDMS)书写在硝酸纤维素膜和结合垫表面,室温固化后 PDMS 在纸上形成疏水线,制备得到核酸多目标检测试纸。对 HBV 和 HIV 核酸目标物进行检测,实验结果得知 HBV/HIV 核酸试纸具有高度特异性。HBV 和 HIV 的检测限分别为 0.5 nM 和 0.25 nM。此技术制备的多目标物核酸检测试纸具有操作简单、成本低廉的优点,可用于其它多目标物检测试纸的制备中。

1 材料与方法

1.1 材料

牛血清白蛋白(BSA)、磷酸盐缓冲液(PBS)和十二烷基磺酸钠(SDS),购自美国 MP 公司;吐温 20、Tris (2-carboxyethyl)-phosphine (TCEP)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和链霉亲和素,购自美国 Sigma-Aldrich 公司;氯金酸,购自麦克林;柠檬酸三钠、氯化钠,购自天津天力化学试剂有限公司;20×SSC 缓冲液,购自美国 Invitrogen 公司;试纸条上的 HBV 和 HIV 对照探针、捕获探针和检测探针,由上海捷瑞生物工程有限公司合成。试纸条材料:背胶板、吸水垫、硝酸纤维素膜(Millipore HFB18002, USA)、结合垫和样品垫,均购自上海杰一生物技术有限公司。本研究中所有的其它化学试剂均为分析纯。

1.2 核酸序列的设计

本研究所用的 HIV 核酸序列^[5]和 HBV 核酸序列^[13]根据参考文献合成. 其他核酸序列来自于 <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/nucleotide> 核酸数据库,并用 Primer Premier 5.0 软件设计完成(详细序列见表 1).

1.3 纳米金的制备

13 nm 直径的胶体金颗粒是利用柠檬酸钠还原氯金酸的方法制备而成,具体过程参照文献^[9]. 首先,将三口圆底烧瓶和冷凝管浸泡于酸缸,使用前冲洗干净. 将圆底烧瓶和冷凝管固定在铁架台上,磁力加热搅拌器置于圆底烧瓶底下,冷凝管与数控超级恒温槽相连. 其次,将 100 mL ddH₂O 加入圆底烧瓶中,磁力搅拌加热至沸腾;之后,用移液器加入 4.5 mL 1% 柠檬酸钠;3 min 后加入 1.2 mL 0.825% 氯金酸;这个过程中液体的颜色会由淡黄色到蓝色再到紫色,最后变为酒红色. 反应 30 min 后,将制备好的 13 nm 的胶体金倒入 50 mL 离心管中,室温保存备用.

1.4 纳米金与核酸探针的修饰

(1)检测探针的修饰:首先,分别加入 20 μ L 和 25 μ L 500 mM 的醋酸溶液(pH 4.76),4 μ L 和 5 μ L 10 mM TCEP,100 μ L 和 126 μ L ddH₂O 到 HIV 检测探针和 HBV 检测探针中,使 HIV 和 HBV 检测探针的终浓度达到 100 μ M. 温反应 1 h 后,将 124 μ L 的 HIV 检测探针和 156 μ L 的 HBV 检测探针各自加入 20 mL 已制备好的 13 nm 的纳米金溶液中. 室温反应 16 h 后,分别加入 219.8 μ L 和 221 μ L 1% SDS 使其终浓度为 0.01%. 1 h 后,分别往 HIV 和 HBV 溶液中加入 1.785 mL 和 1.772 mL 2 M NaCl 溶液使其终浓度为 160 mM. 室温反应 24 h 后,取标记好的纳米金溶液 14 000 g 离心 20 min,弃上清. 用重悬缓冲液重悬,滴加在试纸条上,烘干进行检测.

(2)HIV 对照探针和捕获探针的修饰:加入 57.6 μ L 2 mg/ml 的链霉亲和素(用 PBS 溶解)和 10 μ L PBS 到 7.56 nM 对照探针中,室温反应 1 h,加入 7.6 μ L 无水乙醇使其终浓度为 100 μ M;加入 55 μ L 2 mg/ml 的链霉亲和素(用 PBS 溶解)和 9.7 μ L PBS 到 7.2 nM 捕获探针中,室温反应 1 h,加入 7.3 μ L 无水乙醇使其终浓度为 100 μ M.

(3)HBV 对照探针和捕获探针的修饰:加入

32 μ L 2 mg/mL 的链霉亲和素(用 PBS 溶解)和 5.7 μ L PBS 到 4.2 nM 对照探针中,室温反应 1 h,加入 4.26 μ L 无水乙醇使其终浓度为 100 μ M;加入 27.5 μ L 2 mg/ml 的链霉亲和素(用 PBS 溶解)和 4.83 μ L PBS 到 3.6 nM 捕获探针中,室温反应 1 h,加入 3.7 μ L 无水乙醇使其终浓度为 100 μ M.

(4)目标物的制备:用 4 \times SSC 溶液溶解目标物使其终浓度为 10 μ M. 使用时根据实验所需进行稀释.

1.5 试纸的制备

试纸条由样品垫、结合垫、硝酸纤维素膜、吸水纸和背胶板组成.

(1)将样品垫(15 mm \times 7 mm \times 0.8 mm)、结合垫(10 mm \times 7 mm \times 0.2 mm)、硝酸纤维素膜(20 mm \times 7 mm \times 0.01 mm)和吸水纸(25 mm \times 7 mm \times 0.668 mm)按照此顺序两两相重叠 2 mm 粘贴在背胶板(60 mm \times 7 mm \times 0.2 mm)上.

(2)用程序剪切仪将其切割成 7 mm 宽的试纸条.

(3)用压力辅助圆珠笔将 PDMS 书写在硝酸纤维素膜的中间,制备疏水隔离线.

(4)用移液器将 HIV 和 HBV 的对照探针(C 线)和捕获探针(T 线)滴加于硝酸纤维素膜上和将已修饰的 HIV 和 HBV 纳米金滴加于结合垫上,37 $^{\circ}$ C 烘干 2 h 用于检测.

1.6 试纸特异性检测

(1)单目标物核酸试纸的检测:分别用 100 nM 的 HBV、HIV、丙型肝炎病毒(HCV)、副溶血性弧菌(*Vibrio parahaemolyticus*)、李斯特菌(*Listeria monocytogenes*)、大肠杆菌(*Escherichia coli*)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、沙门氏菌(*Salmonella typhimurium*)和阴性对照作为目标物进行检测,验证 HBV 核酸试纸和 HIV 核酸试纸的特异性.

(2)多目标物核酸检测试纸的检测:分别用 50 nM 的 HBV 和 HIV 混合溶液、丙型肝炎病毒(HCV)、副溶血性弧菌(*Vibrio parahaemolyticus*)、李斯特菌(*Listeria monocytogenes*)、大肠杆菌(*Escherichia coli*)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、沙门氏菌(*Salmonella typhimurium*)和阴性对照为目标物进行检测,验证多目标物核酸检测试纸的特异性.

表 1 核酸探针序列

名称		序列(5'-3')
HCV	Target	GGTCATGAGCGGCGAGGCGCCCTCCGCCGAGGACCTGGT
<i>Staphylococcus aureus</i>	16SrRNA	ACCGCGAGGTCAAGCAAATCCCATAAA
<i>Escherichia coli</i>	eae	GATAGTTTCATTACGTAGCCAGGGCGGCCAGATTCAGCATAGCGG
<i>Listeria monocytogenes</i>	iap	TAATAATGCTGTTATCAACACCAGCGCCAGTACGGACGTTTAG
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	toxR	TTTATTGCGCACCTTAGGTTCTTAAGTGTCGTCTTCG
<i>Salmonella typhimurium</i>	fimA	GGCAGATAACACCAACACTAATTTGCTGGCGGTCTCCTCTGCGGAC

1.7 试纸灵敏性检测

(1) 单目标物核酸试纸的检测: 分别用 100 nM、50 nM、25 nM、10 nM、5 nM、2.5 nM、1 nM、0.5 nM、0.25 nM、0.1 nM 和 0.05 nM 不同浓度的 HBV 和 HIV 合成序列和阴性对照检测单目标物核酸试纸, 确定单目标核酸试纸的检测灵敏度。

(2) 多目标物核酸试纸的检测: 用 100 nM、50 nM、25 nM、10 nM、5 nM、2.5 nM、1 nM、0.5 nM、0.25 nM、0.1 nM、0.05 nM 的 HBV 和 HIV 混合溶液和阴性对照分别检测多目标核酸试纸, 确定多目标核酸试纸的检测灵敏度。

1.8 数据分析

本研究中所有实验均重复三次, 检测结果的定量分析采用 IPP6.0 软件, 所有实验结果都为 Mean±SD。

2 结果与讨论

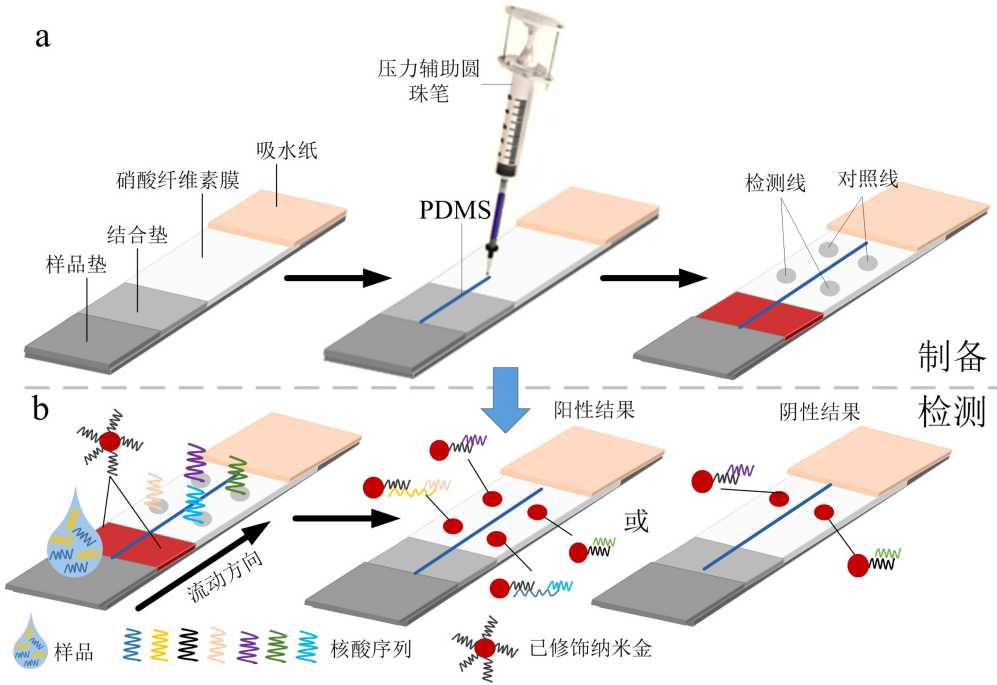
2.1 多目标物核酸检测试纸的设计

为了克服前人工作中存在的制备成本昂贵、操作复杂和不稳定等缺陷, 本研究开发了一种基于 PDMS 的多目标物核酸检测试纸, 如图 1 所示。

该试纸的制备过程如图 1(a) 所示: 采用压力辅助圆珠笔将 PDMS 写于试纸条 NC 膜和结合垫

中线处, 在室温下凝固形成一道疏水线, 目的是将不同目标物的检测区域分隔开。之后, 将已修饰的 HBV 和 HIV 纳米颗粒、对照线(C)和检测线(T)分别滴加在结合垫和 NC 膜相应位置, 37℃烘干备用。

检测流程如图 1(b) 所示: 将 HBV 和 HIV 混合目标物滴加于样品垫上进行检测, 通过显色情况判定结果: 呈阳性或者阴性。核酸试纸的检测原理是根据碱基互补配对原则, 在检测时, 目标物序列的两端分别与纳米金表面的检测探针和捕获探针结合形成三明治结构在检测线处显色, 纳米金表面检测探针与对照探针结合在对照线处显色。此试纸制备过程中采用的压力辅助圆珠笔均为常用的笔芯和注射器(成本约 0.0002 万元), 相比于石蜡打印机(成本约 2.5 万元), 大大降低了制备成本; PDMS 是通过划线的方式书写在结合垫和 NC 膜表面, 只需要直尺, 无需专业的制图软件和技术人员均可实现, 制备过程简单; 此多目标物试纸是平行检测多个目标物, 检测线条数不受 NC 膜长度的限制, 可根据实际需要制备多条检测线; PDMS 凝固后不受温度变化的影响, 疏水线稳定不变形。因此, 本研究所制备的多目标物检测试纸具有成本低廉、操作简单和稳定的优点, 可推广于其他多目标物检测应用中。



(a) 试纸制备过程 (b) 试纸检测过程
图 1 多目标物检测试纸示意图

2.2 单一目标物的检测

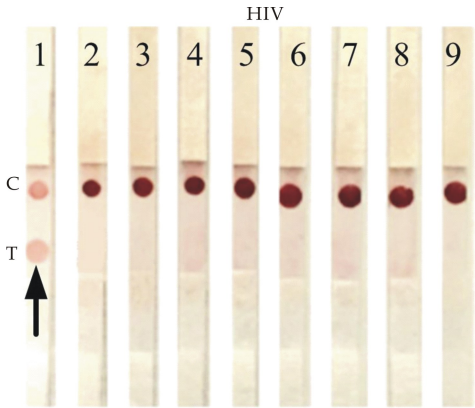
在实际检测中, 由于 HBV 和 HIV 核酸检测经常会受到其他传染性疾病的干扰。因此, 本研究

使用了 100 nM 的 HBV、HIV、HCV、副溶血性弧菌、李斯特菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌的合成序列和阴性对照作为待检物分别检测了

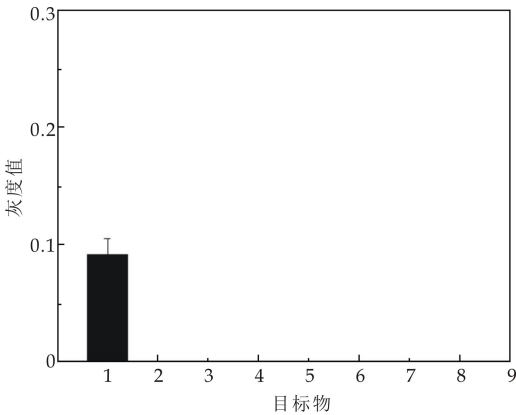
HBV 和 HIV 单目标物试纸,分别验证 HBV(结果如图 2 所示)和 HIV 核酸试纸的特异性(结果如图 3 所示).

从图 2(a)观察到,高浓度的干扰物质用于 HBV 核酸试纸检测时,只有目标物为 HBV 的试纸检测结果呈阳性,其它目标物检测结果呈阴性;同时,通过图 2(b)灰度定量结果观察,只有目标物 HBV 试纸灰度值明显高于其他干扰目标的灰度值,说明干扰物质对检测结果不产生影响,证明 HBV 核酸试纸的检测具有高度特异性.

从图 3(a)观察到高浓度的干扰物质用于 HIV 核酸试纸检测时,只有目标物为 HIV 的试纸检测结果呈阳性,其它目标物检测结果均为阴性;同时,通过图 3(b)的灰度定量结果观察,只有目标物 HIV 的试纸灰度值明显高于其他干扰目标的灰度值,说明干扰物质对检测结果不产生影响,证明 HIV 核酸试纸的检测具有高度特异性.



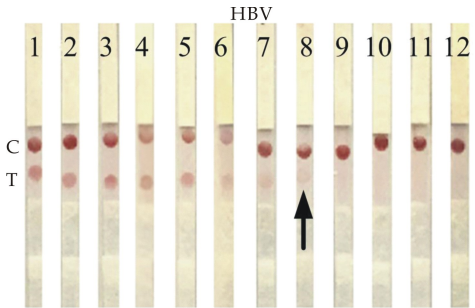
(a) HIV 试纸特异性检测试纸显色结果



(b) HIV 试纸特异性检测试纸灰度定量结果

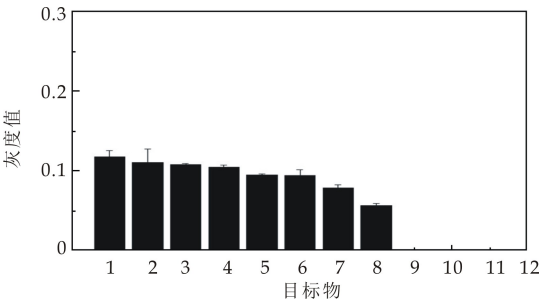
图 3 HIV 单一目标物试纸特异性检测 (1-HIV; 2-HCV;3-HBV;4-副溶血弧菌;5-李斯特菌;6-大肠杆菌;7-金黄色葡萄球菌;8-沙门氏菌;9-阴性对照)

为了评价单一目标物试纸的检测灵敏度,本研究用 100 nM、50 nM、25 nM、10 nM、5 nM、2.5 nM、1 nM、0.5 nM、0.25 nM、0.1 nM、0.05 nM 不同浓度的 HBV 和 HIV 样本和阴性对照分别对 HBV 和 HIV 核酸试纸进行检测,其结果分别如图 4 和图 5 所示.



(a) HBV 试纸灵敏性检测试纸显色结果

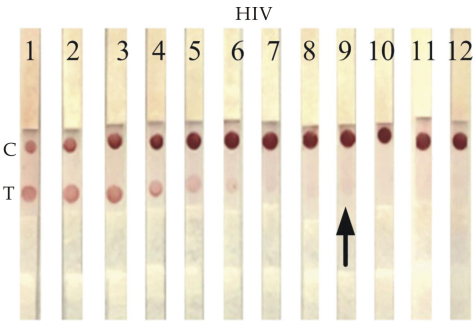
图 2 HBV 单一目标物试纸特异性检测 (1-HBV;2-HIV;3-HCV;4-副溶血弧菌;5-李斯特菌;6-大肠杆菌;7-金黄色葡萄球菌;8-沙门氏菌;9-阴性对照)



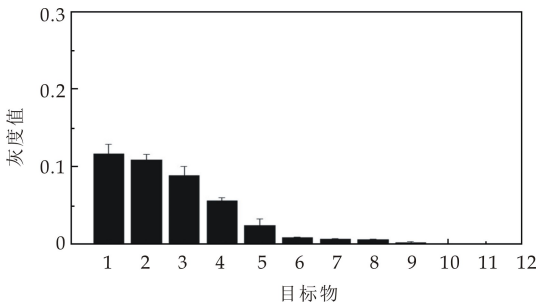
(b)HBV 试纸灵敏性检测试纸灰度定量结果

图 4 HBV 单一目标物试纸灵敏性检测 (1-100 nM; 2-50 nM; 3-25 nM; 4-10 nM; 5-5 nM; 6-2.5 nM; 7-1 nM; 8-0.5 nM; 9-0.25 nM; 10-0.1 nM; 11-0.05 nM; 12-阴性对照)

从图 4(a)显色结果可以观察到 HBV 试纸条的检测限为 0.5 nM,定量分析结果如图 4(b),从图中可以观察到其灰度值随着样品浓度的降低逐渐降低;同样,从图 5(a)显色结果可以观察到 HIV 试纸条的检测限为 0.25 nM,定量分析结果如图 5(b),其灰度值随着样品浓度的降低逐渐降低.



(a)HIV 试纸灵敏性检测试纸显色结果



(b)HIV 试纸灵敏性检测试纸灰度定量结果

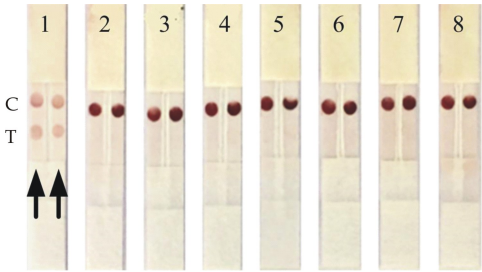
图 5 HIV 单一目标物试纸灵敏性检测 (1-100 nM; 2-50 nM; 3-25 nM; 4-10 nM; 5-5 nM; 6-2.5 nM; 7-1 nM; 8-0.5 nM; 9-0.25 nM; 10-0.1 nM; 11-0.05 nM; 12-阴性对照)

2.3 多目标物的检测

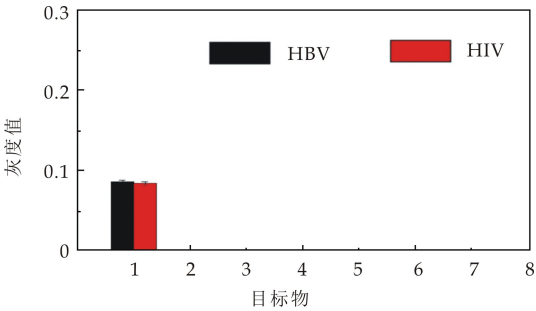
在验证了单一目标物试纸特异性和灵敏性的基础上,为了进一步验证本研究所制备的多目标物核酸检测试纸性能,后续工作中,本研究分别验证

了多目标物试纸的特异性和灵敏性.首先,用 100 nM 的 HBV 和 HIV 混合样本、干扰目标物 (HCV、副溶血性弧菌、李斯特菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌)和阴性对照验证了多目标物核酸检测试纸的特异性,其结果如图 6 所示.从图 6(a)中可以观察到 HBV 和 HIV 混合样本的检测结果呈阳性,其它干扰物的检测结果均为阴性,其定量结果图 6(b)的结果与显色结果相一致.

其次,用不同浓度的 HBV 和 HIV 混合目标物对多目标核酸试纸的灵敏性进行了检测,其结果如图 7 所示.从图 7(a)的显色情况观察,在多目标核酸试纸中 HBV(左)的最低检测限到 0.5 nM, HIV(右)的最低检测限到 0.25 nM;从图 7(b)中观察到的灰度值与其显色结果相一致.从以上结果分析:多目标物试纸与单目标物试纸的检测结果(特异性和灵敏度)均一致,这说明本研究制备的多目标物核酸检测试纸检测可靠.

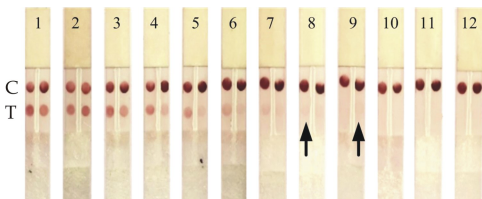


(a)HBV 和 HIV 混合目标物试纸特异性检测显色结果

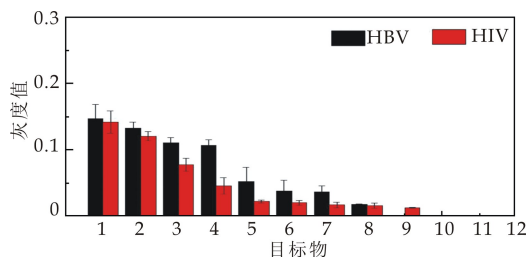


(b)HBV 和 HIV 混合目标物试纸特异性检测灰度定量结果

图 6 多目标物试纸特异性检测 (1-HBV 和 HIV; 2-HCV; 3-副溶血弧菌; 4-李斯特菌; 5-大肠杆菌; 6-金黄色葡萄球菌; 7-沙门氏菌; 8-阴性对照. 结果观察:HBV(左); HIV(右))



(a)HBV 和 HIV 混合目标物试纸灵敏性检测显色结果



(b)HBV 和 HIV 混合目标物试纸灵敏度检测灰度定量结果

图 7 多目标物试纸灵敏度检测 (1-100 nM; 2-50 nM; 3-25 nM; 4-10 nM; 5-5 nM; 6-2.5 nM; 7-1 nM; 8-0.5 nM; 9-0.25 nM; 10-0.1 nM; 11-0.05 nM; 12-阴性对照。结果观察: HBV (左); HIV (右))

3 结论

本研究利用压力辅助的圆珠笔技术将 PDMS 书写在试纸的结合垫和硝酸纤维素膜上形成疏水线,从而制备了多目标物核酸检测试纸。通过实验验证此多目标物核酸试纸可以特异灵敏的同时检测 HBV 和 HIV 核酸样本。该方法成本低廉、操作简单且稳定,为多目标物检测试纸的研究提供有效的手段。

参考文献

[1] Kagan D, Campuzano S, Balasubramanian S, et al. Functionalized micromachines for selective and rapid isolation of nucleic acid targets from complex samples[J]. Nano Lett, 2011, 11(5): 2 083-2 087.

[2] Thomsen P F K J, Iversen L L, Wiuf C, et al. Monitoring endangered freshwater biodiversity using environmental DNA[J]. Mol Ecol, 2012, 21(11): 2 565-2 573.

[3] Jangam S R, Agarwal A K, Su R K, et al. A point-of-care PCR test for HIV-1 detection in resource-limited settings [J]. Biosens Bioelectron, 2013, 42: 69-75.

[4] Hu J, Wang L, Wang F, et al. Advances in paper-based point-of-care diagnostics [J]. Biosens Bioelectron, 2014, 54: 585-597.

[5] Rodriguez N M, Linnes J C, Fan A, et al. Paper-based RNA extraction, in situ isothermal amplification, and lateral flow detection for low-cost, rapid diagnosis of influenza a (H1N1) from clinical specimens[J]. Anal Chem, 2015, 87(15): 7 872-2 879.

[6] Citartan M, Tang T H, Tan S C, et al. Asymmetric PCR for good quality ssDNA generation towards DNA aptamer production[J]. Songklanakarin J. Sci. Technol, 2012, 34 (2): 125-131.

[7] Connelly J T, Rolland J P, Whitesides G M. "Paper Machine" for molecular diagnostics[J]. Anal Chem, 2015, 87 (15): 7 595-7 601.

[8] Niemz A, Ferguson T M, Boyle D S. Point-of-care nucleic acid testing for infectious diseases[J]. Trends Biotechnol, 2011, 29(5): 240-250.

[9] Hu J, Wang F, Li Y L, et al. Oligonucleotide-linked gold nanoparticle aggregates for enhanced sensitivity in lateral flow assays[J]. Lab Chip, 2013, 13(22): 4 352-4 357.

[10] Linnes J C, Fan A, Rodriguez N M, et al. Paper-based molecular diagnostic for chlamydia trachomatis[J]. RSC Adv, 2014, 4(80): 42 245-42 251.

[11] Choi J R, Tang R H, Wang S Q, et al. Paper-based sample-to-answer molecular diagnostic platform for point-of-care diagnostics[J]. Biosens Bioelectron, 2015, 44: 427-439.

[12] Tang R H, Yang H, Choi J R, et al. Improved sensitivity of lateral flow assay using paper-based sample concentration technique[J]. Talanta, 2016(152): 269-276.

[13] Tang R H, Yang H, Gong Y, et al. Improved analytical sensitivity of lateral flow assay using sponge for HBV nucleic acid detection[J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 1 360.

[14] Tang R H, Yang H, Gong Y, et al. A fully disposable and integrated paper-based device for nucleic acid extraction, amplification and detection[J]. Lab Chip, 2017, 17(7): 1 270-1 279.

[15] Tian L, Sato K, Niwa M, et al. Rapid and sensitive PCR-dipstick DNA chromatography for multiplex analysis of the oral microbiota[J]. Biomed Res Int, 2014, 2014: 1-10.

[16] Magro L, Jacquelin B, Escadafal C, et al. Paper-based RNA detection and multiplexed analysis for Ebola virus diagnostics[J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 1 347.

[17] Teengam P, Siangproh A, Tuantranont A, et al. Multiplex paper-based colorimetric DNA sensor using pyrrolidynyl peptide nucleic acid-induced AgNPs aggregation for detecting MERS-CoV, MTB, and HPV oligonucleotides[J]. Anal Chem, 2017, 89(10): 5 428-5 435.

[18] Li ZD, Li F, Hu J, et al. Direct writing electrodes using a ball pen for paper-based point-of-care testing[J]. Analyst, 2015, 140(16): 5 526-5 535.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)06-0063-08

S-DABO 类逆转录酶抑制剂的 Topomer CoMFA 及分子对接

全建波, 王 洋, 雷 珊, 秦尚尚

(陕西科技大学 化学与化工学院 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用 Topomer CoMFA 方法对 21 个 6-(1-萘甲基)取代 S-DABO 类化合物进行三维定量构效关系研究,建立了 3D-QSAR 模型,所得优化模型的主要参数分别为 $N=3$, $q^2=0.659$, $r^2=0.917$, $F=44.418$, $SEE=0.222$, $q_{\text{stderr}}^2=0.45$, $r_{\text{stderr}}^2=0.22$. 结果表明,该模型具有良好的稳定性及预测能力.采用 Topomer search 在 ZINC 分子数据库中进行 R 基团的虚拟筛选,设计了 8 个活性优于模板分子的新化合物.借助 Surflex-dock 分子对接研究了新化合物与 HIV-1 逆转录酶作用模式与机制.结果显示,新化合物与 HIV-1 逆转录酶的 LYS101、LYS103、TYR318 位点作用显著.

关键词:Topomer CoMFA; 6-(1-萘甲基)取代 S-DABO; 3D-QSAR; Topomer search; Surflex-dock

中图分类号:TQ015.9

文献标志码:A

Topomer CoMFA and molecular docking of S-DABO reverse transcriptase inhibitors

TONG Jian-bo, WANG Yang, LEI Shan, QIN Shang-shang

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

Abstract: Topomer CoMFA was used to build a three-dimensional quantitative structure-activity relationship (3D-QSAR) model for 21 6-naphthylmethyl substituted S-DABO analogues in this paper, with key parameters as follows: $N=3$, $q^2=0.659$, $r^2=0.917$, $F=44.418$, $SEE=0.222$, $q_{\text{stderr}}^2=0.45$, $r_{\text{stderr}}^2=0.22$, respectively. The result showed that this model had a good stability and a predictive ability. Topomer search was employed to select R group in ZINC molecular database; as a result, a total of 8 new compounds with better activity than template molecules were designed. Then, we explored that interaction mode between the new compounds and the HIV-1 reverse transcriptase acceptor using Surflex-dock. The results suggest that the new compounds obviously with LYS101, LYS103, TYR318 sites of HIV-1 reverse transcriptase.

Key words: Topomer CoMFA; 6-naphthylmethyl substituted S-DABO; 3D-QSAR; Topomer search; Surflex-dock

* 收稿日期:2018-08-16

基金项目:国家自然科学基金项目(21275094, 21475081); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:全建波(1975—),男,山西怀仁人,教授,博士,研究方向:计算机辅助药物设计、化学信息与计量学、能源化工、食品化学

0 引言

获得性免疫缺陷综合症(AIDS),即艾滋病病毒,是引起人类免疫缺陷病毒(HIV)的一种致命疾病^[1,2]. HIV 可分为 I 型(HIV-1)和 II 型(HIV-2)^[3-5],两者之间存在一定的免疫交叉反应. 据报道 HIV-1 是人类最容易传播和感染的病毒之一,所以绝大多数艾滋病都是由 HIV-1 而引起的^[6]. 逆转录酶(RT)在 HIV-1 的复制循环中起着关键性的作用. 因而,HIV-1 逆转录酶一直以来都是抗艾滋病药物发展中主要的生物靶点^[7]. 其中,非核苷类逆转录酶抑制剂(NNRTIs)和核苷类逆转录酶抑制剂(NRTIs)是如今 HIV-1 逆转酶的两大分类^[8,9]. NNRTIs 作为高效抗逆转录病毒疗法(HAART)中重要的药物成分,由于作用靶点比较明确、结构多样化、高效毒性低、酶的结构清楚、与其他抗 HIV 药物具有协同作用等优点^[10-12],所以在抗病毒药物的设计开发中意义重大,一直以来都是寻找新的抗艾滋病药物的重要倾向之一^[13].

S-DABO 属嘧啶酮类化合物,是最新已经发现的近 50 类 NNRTIs 中较具有代表性的一类,其化学结构是在 C-6 位上有取代苄基及 C-2 位上的烃(环烃)硫基对抗 HIV 活性有十分重要的影响^[14]. 在基于配体的计算机辅助药物设计中三维定量构效关系(3D-QSAR)历来都扮演着重要的角色. 其中 CoMFA^[15]与 CoMSIA^[16]是两种最传统且最典型的方法. 本实验采用新一代 CoMFA-Topomer CoMFA^[17,18]对 21 个 6-(1-萘甲基)取代 S-DABO 类化合物进行 3D-QSAR 研究. 通过 Topomer search^[19,20]技术在 ZINC 分子数据库中进行虚拟筛选研究,然后选取了 1 个 R1 基团和 8 个 R₂

基团得到了 8 个活性不低于模板分子的新药物分子. 最后采用分子对接技术研究了新设计的药物小分子配体与生物大分子蛋白(1RT2)之间的相互作用与结合方式,为实验工作者合成该系列新药物提供了理论指导.

1 方法与步骤

1.1 数据集来源与分子结构构建

本实验从文献[21]搜寻了 21 个具有确定结构的 6-(1-萘甲基)取代 S-DABO 类逆转录酶抑制剂(见表 1),其化学结构见图 1,活性标度为 IC₅₀的负对数(pIC₅₀),其中 IC₅₀为 HIV-1 病毒感染细胞半数抑制浓度. 本文借助 SYBYL2. 0-X 软件包中的 Sketch Molecule 模块来绘制分子的结构,采用最陡梯度下降法对所有分子进行能量优化,最终得到最低的能量构象. 整个优化过程涉及到 Powell 能量梯度法,Tripos 立场^[22]等. 其中最大迭代系数定义为 1 000 次,分子荷载电荷为 Gasteiger-Huckel 电荷,能量收敛设置为 0. 005 kcal/mol,其余参数都是 SYBYL 2. 0-X 的默认值^[23].

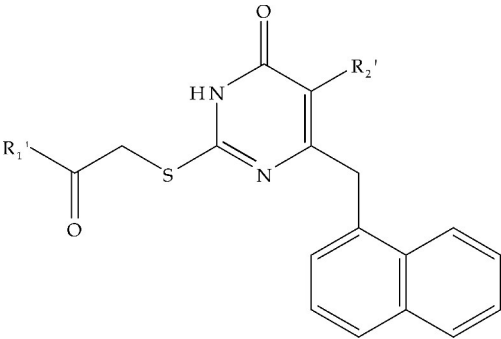


图 1 化合物结构骨架

表 1 化合物的结构及活性数据

No.	R1'	R2'	Exp. pIC50	Pred. pIC50	Residual
1	(4'-CH ₃)Ph	CH ₃	6. 17	6. 12	0. 05
2	(4'-OCH ₃)Ph	CH ₃	6. 43	6. 60	-0. 17
3 *	CH ₃	CH ₃	6. 42	5. 86	0. 56
4	(4'-F)Ph	CH ₃	6. 74	6. 62	0. 12
5	(4'-Cl)Ph	CH ₃	6. 26	6. 41	-0. 15
6 *	OCH ₃	CH ₃	5. 16	4. 88	0. 28
7	OCH ₂ CH ₃	CH ₃	5. 15	5. 08	0. 07
8	(4'-CH ₃)Ph	Et	6. 49	6. 45	0. 04
9 *	(4'-OCH ₃)Ph	Et	7. 35	6. 94	0. 41
10	(4'-F)Ph	Et	7. 10	6. 96	0. 14
11	(4'-Cl)Ph	Et	6. 57	6. 70	-0. 13
12	OCH ₃	Et	5. 33	5. 21	0. 12
13	Ph	i-Pr	7. 33	7. 00	0. 33
14 *	(4'-CH ₃)Ph	i-Pr	6. 95	6. 71	0. 24

续表 1

No.	R1'	R2'	Exp. pIC50	Pred. pIC50	Residual
15	(4'-OCH ₃)Ph	i-Pr	7.52	7.20	0.32
16	CH ₃	i-Pr	6.39	6.45	-0.06
17	(4'-F)Ph	i-Pr	7.10	7.22	-0.12
18	(4'-Cl)Ph	i-Pr	6.49	6.96	-0.47
19	OCH ₃	i-Pr	5.35	5.48	-0.13
20 *	OCH ₂ CH ₃	i-Pr	5.85	5.67	0.18
21	(3',5'-CH ₃)Ph	i-Pr	6.62	6.58	0.04

* 标记为测试集化合物

1.2 Topomer CoMFA 建模与模型验证

用于建立模型的训练集(training set)分子和用于验证模型外部能力的测试集(test set)分子根据随机取样原则分别定义为 16 个和 5 个. 接着以活性最高的 15 号分子为模板采用 Topomer 技术将该分子切割成三部分,切割方式如图 2 所示. 接着软件会尽量保持同样的切割方式对其他分子进行自动识别,如果个别分子与模板分子结构差异较大软件无法识别则需手动完成切割,最后这些碎片的 3D 构象按照必然的经验规则进行调整,生成 Topomer 模型^[24]. 自变量为 R₁ 和 R₂ 片段周围的立体场和静电场参数. 并以 IC₅₀ 的负对数(pIC₅₀)作为因变量,采用偏最小二乘回归法(PLS)^[25]建模生成 3D-QSAR 模型. 模型的内部预测能力是由留一法交互验证^[26]测验的. 而外部预测能力是借助建模所选取的 5 个测试集分子来达到目的.

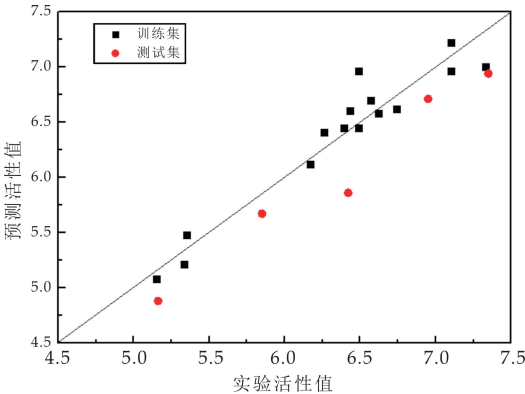


图 2 21 个化合物分子生物活性的实验值与预测值的线性回归图

1.3 虚拟筛选

Topomer search 可以非常高效地优化先导化合物和搜查完整分子,是一种极其迅速的 3D 配体的虚拟筛选工具,且不需要考虑大分子受体作用. 采用 Topomer search 技术可以从相应的分子数据库中筛选出 R 基团(R-groups). 其原理是:采用 Topomer 相似性进行侧链、骨架及完整分子的筛选,通过阈值的 R-groups 进一步打分,用模型预测

其活性的贡献. 本文应用 Topomer search 技术对 ZINC(2012)^[27] 分子数据库中的 Drug-like 类(包含 130 000 个分子)进行 R 基团的虚拟筛选,来得到具备较高活性贡献的 R₁ 和 R₂ 基团. 除了 Topomer 间距设定成 185 之外,剩余参数均保持 SYBYL 2.0-X 默认值不变.

1.4 分子对接

采用 Surflex-dock 研究 21 个 6-(1-萘甲基)取代 S-DABO 类逆转录酶抑制剂及新设计的分子与 1RT2(取自 TNK-651/HIV-1RT 复合物晶体结构)的作用模式和作用机制. 经过一系列修饰后,S-DABO 以配体形式生成活性位点,用原型分子(Protomol)体现蛋白的结合位点. 本文在筹备小分子的过程中,将配体的输出构象设定成 20 个,其余参数均不变,同时选择原配体结构为参比分子,来进行新设计的药物小分子配体与大分子蛋白(1RT2)的对接与打分. 这些表征函数有 Total-Score(总的打分,打分越高越好,高于 6 的输出构象被判定为较好的输出构象);Crash(碰撞打分,越接近 0 越好);Polar(极性相互作用打分,越大越好);C-Score^[28](综合的打分标准,满分是 5,大于 4 说明对接结果与实验值相似度高);Similarity(相似性参比,此值介于 0 与 1 之间,值越大,表明分子构象越相似. 一般而言,大于 0.8 就说明两个分子叠合的比较好).

2 结果与讨论

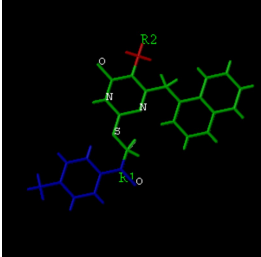
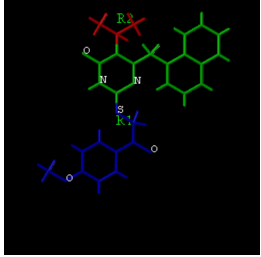
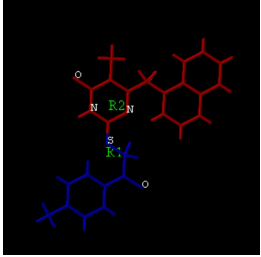
2.1 Topomer CoMFA 建模结果与评价

Topomer CoMFA 是 CoMFA 与 Topomer 的联合技术,没必要手动进行分子叠合,可自动完成分子叠合. 本实验采用三种切割方式来对数据集分子进行 Topomer 切割,切割方式见表 2 所示. 利用 Topomer CoMFA 得到了 3 个不尽相同的 3D-QSAR 模型. 表 2 展现了 3 个模型的建模结果. 从表 2 可以看出,3 个模型的主成分数 N 分别为 3,3

和 4, F 检验值分别为 44. 418, 41. 212 和 31. 631, 其中交互验证系数(q^2)均大于 0. 5, 非交叉相关系数(r^2)均不小于 0. 6 且非常接近 1, 说明 3 个模型都得到了较为可靠的结果. 综合考虑和分析这 3 个模型, 模型 1 不仅具有较高的预测准确性, 而且 Topomer 切割方式可以较好的保持 S-DABO 的结

构, 更有利于研究核心基团与 R 基团的关系. 所以本实验选取模型 1 进行后续的分子设计与分子对接实验. 图 2 为模型 1 的训练集与测试集的实验值与预测值的线性回归图. 从图能够看出化合物均匀的散布在 45°线上下, 进一步表明模型 1 的预测结果较优^[29].

表 2 Topomer CoMFA 建模结果对比

模型	切割方式	N	F	r^2	q^2	r^2_{stderr}	q^2_{stderr}	SEE	intercept
1		3	44. 418	0. 917	0. 659	0. 22	0. 45	0. 222	5. 27
2		3	41. 212	0. 912	0. 642	0. 23	0. 46	0. 230	5. 33
3		4	31. 631	0. 920	0. 542	0. 23	0. 55	0. 228	5. 44

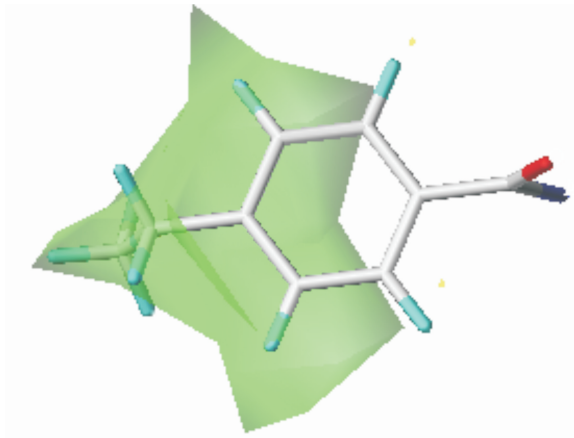
2.2 模型的三维等势图

以活性最高的 15 号化合物为例, 进行 Topomer CoMFA 三维等势图解析如图 3 所示. 图 3(a)和图 3(c)分别表示 R_1 和 R_2 基团的立体场等势图, 原则上, 在立体场中, 绿色区域表示引入体积较大的取代基对增大活性有帮助, 黄色区域表示引入体积较大的取代基对活性的增大无益; 图 3(b)与图 3(d)分别表示 R_1 和 R_2 基团的静电场等势图, 红色区域表示引入负电性取代基对增大活性有帮助, 蓝色区域表示引入带负电性的取代基对活性的增大无益^[30].

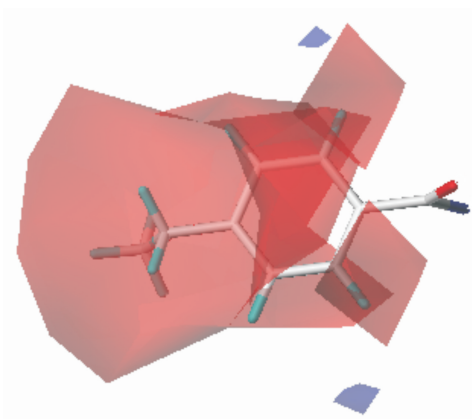
在图 3(a)中, 整个基团都被一大片绿色的等势域包围, 且没有出现黄色的等势域, 表明了 R_1 基团处引入体积较大的取代基对活性提高有帮助. 例如, 化合物 1、8、14 在 R_1 取代基处苯环的 4 位以较小的基团甲基取代了 15 号分子苯环 4' 位的甲氧基, 它们的活性都明显降低; 化合物 13 的 R_1 取

代基处是苯基, 相比于 15 号分子也有所下降; 化合物 3、6、7、12、16、19、20 以烃基、烷氧基取代了 15 号分子的芳香基, 其活性降低程度更大; 图 3(b)中, 几乎全被红色的等势域包围, 说明在 R_2 处引入带负电荷的取代基对活性提高有帮助, 例如, 化合物 6、7、12、19、20 由于 R_1 取代基引入的都是带正电荷的烷氧基所以活性整体来说相对较小; 化合物 3、16 活性稍有提高, 是由于它们的 R_1 取代基是电负性大于烷氧基的甲基; 其余的化合物由于 R_1 取代基上都有苯环, 所以活性都相对较高; 还有化合物 4 的活性明显高于化合物 5、化合物 10 的活性明显高于化合物 11、化合物 17 的活性明显高于化合物 18, 都是由于氟基的电负性高于氯基. 图 3(c)中 R_2 取代基全被大片绿色覆盖, 说明此处引入体积较小的取代基对活性提高无益, 例如, 在保持 R_2 基团不变的情况下比较活性, 其中化合物 1<化合物 8<化合物 14; 化合物 2<化合物 9<化合物 15; 化合物 4<化合物 10; 化合物 5<化合物

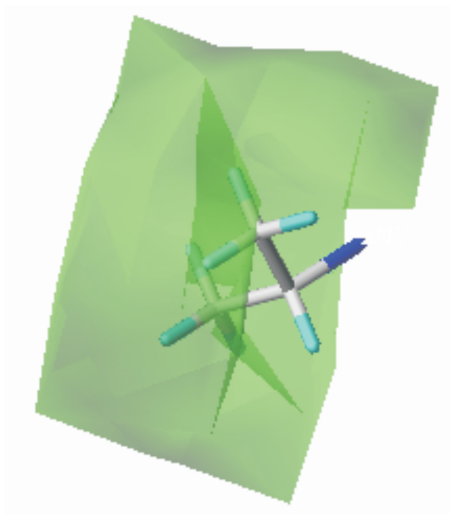
11; 化合物 6<化合物 12<化合物 19; 化合物 7<化合物 20, 这些都是由于烃基的体积随着碳链增长而增加的缘故. 图 3(d) 为 R_2 取代基的静电场等势域, 可以发现此图周围既没有蓝色也没有红色, 说明 R_2 取代基不受静电场的影响. 为了验证这一结论, 观察发现 R_2 取代基分别是甲基、乙基、异丙基, 由于这些都是给电子集团, 电负性极小, 所以可以不用考虑电负性的影响.



(a) R_1 基团的立体场等势图



(b) R_1 基团的静电场等势图



(c) R_2 基团的立体场等势图



(d) R_2 基团的静电场等势图

图 3 立体场和静电场三维等势图

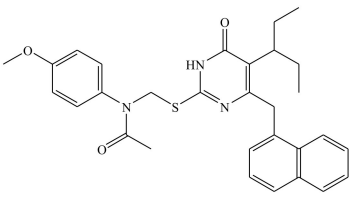
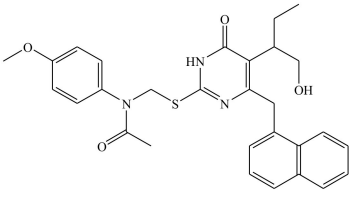
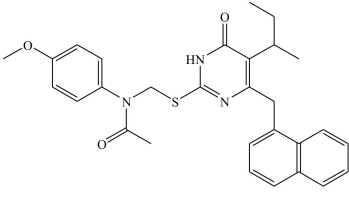
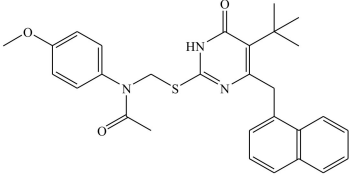
2.3 分子设计

基于 Topomer CoMFA 模型 1, 对 R_1 和 R_2 基团进行虚拟筛选研究, 得到了具有高贡献的 R_1 为 1 250 个, R_2 为 65 个. 以 15 号分子的实验值为参照, 选择了 1 个 R_1 和 8 个 R_2 基团进行新药物分子的设计. 最后得到的 8 个分子的预测活性均不低于模板分子, 其中表 3 为 8 个分子的结构与预测活性.

表 3 新设计分子的结构及预测活性值

序号	结构	预测活性值
01		7.66
02		7.63
03		7.63
04		7.62

续表 3

序号	结构	预测活性值
05		7.64
06		7.64
07		7.61
08		7.61

2.4 分子对接

分子对接是借助 Surflex-dock 模块来完成的, 分子结构取自 TNK-651/HIV-1RT 复合物晶体结构(PDB 代码: 1RT2). 对 1RT2 的预处理步骤有: 加氢、加电荷、修复主链、修复侧链、末端处理, 除去原有配体、除去水分子和其他残基. 经过这些处理后出现原型分子生成图(如图 4), 此图显示的是配体小分子在活性位点空间内与大分子蛋白的相互作用模式, 同时也可以看出该对接口袋为一条狭长的口袋. 新设计的 8 个分子的优化方式同训练集分子, 将构象的最大输出值设为 20, 经过对接实验后, 共得到 160 个输出构象, 其他参数都是 SYBYL 2.0-X 默认^[31].

在进行对接实验之前, 首先进行可行性验证, 其方法是先将晶体结构中的共晶配体抽出, 然后再次与晶体对接, 并以原来的共晶配体为参照. 如图 5 所示, 共晶配体在晶体结构中的构象与配体对接后的构象几乎重叠, 这表明该方法能够有效的用于分子对接结果.

接着将 8 个新设计的分子分别进行对接实验, 在所有输出构象中挑选出 Total score 打分在 6 以

上, Crash 打分接近 0, Polar 打分较大且 CScore 打分均为 5 的构象为例来分析抑制剂与蛋白的作用机制, 共得到 6 个满足要求的构象^[32]. 现选择 03、04、06、08 来进行研究, 图 6 展示的是它们的作用模式图. 03 号分子中, 配体中 sp^3 杂化的 O 原子与 LYS103 中的氢原子形成氢键, 其距离为 1.860 Å, 配体中 sp^3 杂化的 H 原子与 LYS101 中的氧原子形成氢键, 其距离为 2.059 Å. 04 号分子中, 配体中 sp^3 杂化的 H 原子与 LYS101 中的氧原子形成氢键, 其距离为 1.767 Å. 06 号分子中, 配体中 sp^3 杂化的 O 原子与 LYS103 中的氢原子形成氢键, 其距离为 1.813 Å, 配体中 sp^3 杂化的 H 原子与 LYS101 中的氧原子形成氢键, 其距离为 2.094 Å. 08 号分子中, 配体中 sp^3 杂化的 O 原子与 TYR318 中的氢原子形成氢键, 其距离为 2.655 Å, 配体中 sp^3 杂化的 H 原子与 LYS101 中的氧原子形成氢键, 其距离为 1.855 Å. 结果表明, 一般地, 配体分子与 LYS101、LYS103、TYR318 残基具有氢键相互作用^[33].

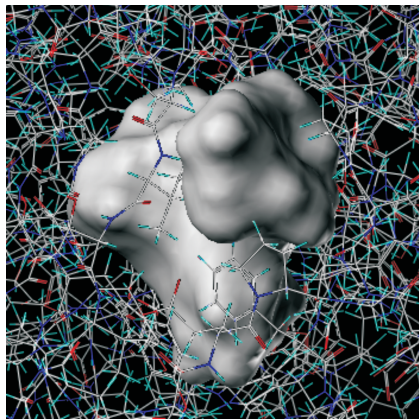


图 4 原型分子生成图(灰色区域代表原型分子)

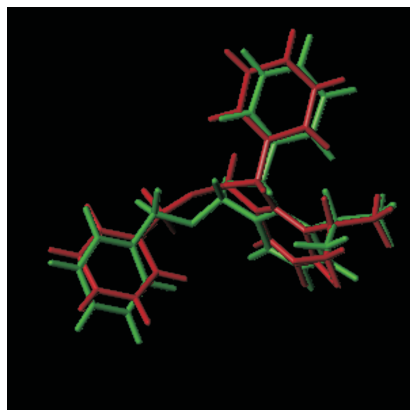
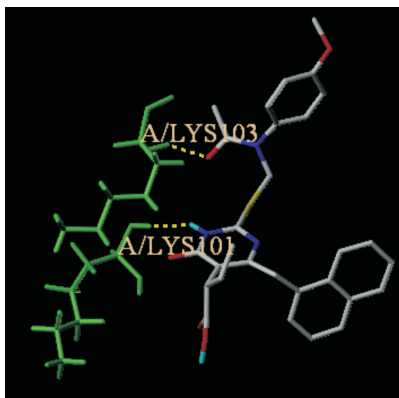
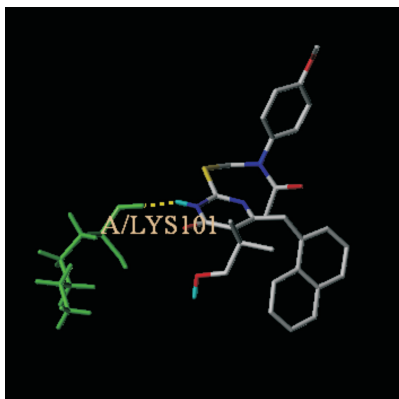


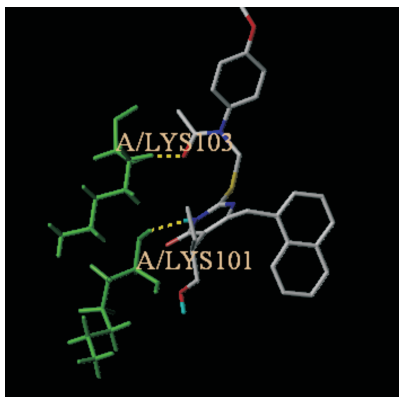
图 5 晶体结构中晶配体构象与对接构象叠合图(绿色棒状表示共晶配体对接构象, 红色棒状表示共晶配体构象)



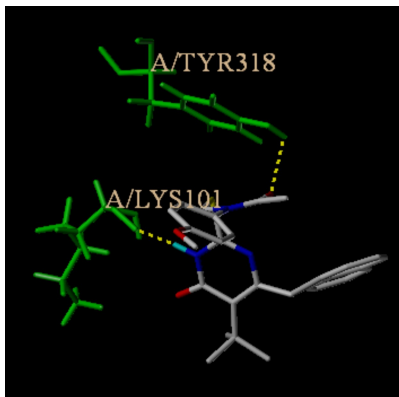
(a)03 号分子与 1RT2 氢键作用



(b)04 号分子与 1RT2 氢键作用



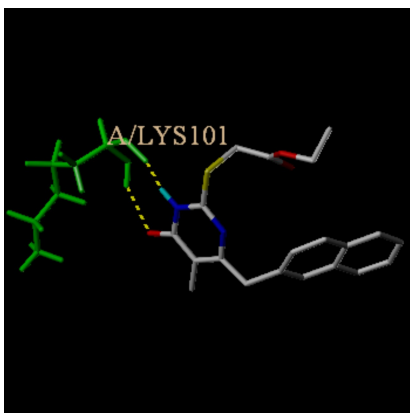
(c)06 号分子与 1RT2 氢键作用



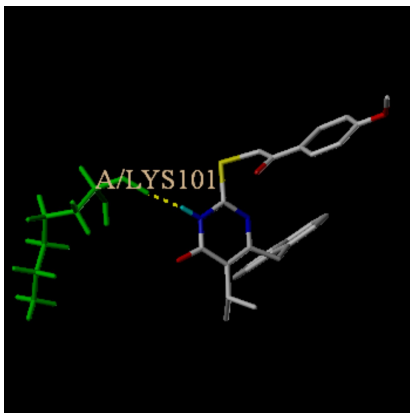
(d)08 号分子与 1RT2 氢键作用

图 6 新设计的分子与 1RT2 氢键作用图
(绿色棒状表示氨基酸残基,黄色虚线表示氢键)

为了进一步说明这个残基的重要性,对原数据集活性中活性最高的 15 号分子与活性最低的 7 号分子分别做分子对接.实验结果表明这两个分子的各项表征函数都符合要求.它们的氢键作用图见图 7,其中 7 号分子中,配体中 sp^3 杂化的 O 原子与 LYS101 中的氢原子形成氢键,其距离为 2.183 Å,配体中 sp^3 杂化的 H 原子与 LYS101 中的氧原子形成氢键,其距离为 1.622 Å.15 号分子中,配体中 sp^3 杂化的 H 原子与 LYS101 中的氧原子形成氢键,其距离为 1.851 Å.这些氢键作用使配体小分子与大分子蛋白结合更加稳定,同时也是药物分子抑制病毒的主要作用.



(a)7 号分子与 1RT2 氢键作用



(b)15 号分子与 1RT2 氢键作用

图 7 数据集分子与 1RT2 氢键作用
(绿色棒状表示氨基酸残基,黄色虚线表示氢键)

3 结论

本实验利用 Topomer CoMFA 方法对 21 个 HIV-1 逆转录酶抑制剂进行了 3D-QSAR 研究,最后得到稳定性及预测值均很好的 3D-QSAR 模型.以训练集化合物的结构片段为提问结构,然后采用虚拟筛选技术从 ZINC 数据库筛选得到有用的结

构片段,并设计出 8 个新的具备较高活性的 S-DA-BO 类抑制剂,使得抗艾滋病药物分子的候选数据库得到了进一步扩充,运用 Surflex-dock 对抑制剂及其受体之间的相互作用模式进行了探索及探究,从而发现配体小分子中的某些原子与大分子蛋白中的一些主要氨基酸残基形成的氢键作用是药物分子发挥作用的主要依据。

参考文献

- [1] 韦金露,谢志春. HIV 与 HCV 混合感染的研究进展[J]. 中国临床新医学,2009,2(7):770-773.
- [2] Kallings L. The first postmodern pandemic: 25 years of HIV/AIDS[J]. Journal of Internal Medicine, 2010, 263(3):218-243.
- [3] 姜大娥. 探讨 ELISA 和化学发光法对血清中 HIV-1/HIV-2 抗体、梅毒抗体和丙肝抗体的检测[J]. 中国卫生检验杂志,2012,22(3):543-544.
- [4] 于国龙,刁丽梅,李杰,等. HIV-1 与 HIV-2 交叉反应毒株的基因亚型分析[J]. 中国皮肤性病学杂志,2008,22(4):198-200.
- [5] Barin F, Denis F, Allan J S, et al. Serological evidence for virus related to simian T-lymphotropic retrovirus III in residents of west Africa[J]. Lancet, 1985, 326(8469):1387-1389.
- [6] 董明辉. 非核苷类 HIV-1 逆转录酶、c-Met 酶和凝血酶抑制剂的定量构效关系及分子对接研究[D]. 上海:上海应用技术大学,2016.
- [7] 全建波,白敏,赵翔,等. R 基团搜索技术用于 HIV-1 逆转录酶抑制剂的分子设计[J]. 分析科学学报,2016,32(1):48-52.
- [8] Mai A, Sbardella G, Artico M, et al. Structure-based design, synthesis, and biological evaluation of conformationally restricted novel 2-alkylthio-6-[1-(2,6-difluorophenyl)alkyl]-3,4-dihydro-5-alkylpyrimidin-4(3H)-ones as non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2001, 44(16):2544-2554.
- [9] 王月平,闫婉露,郭琼,等. S-DABO 类非核苷类 HIV-1 逆转录抑制剂 HQSAR[J]. 科学通报,2013,58(10):916-921.
- [10] He Y P, Long J, Zhang S S, et al. Synthesis and biological evaluation of novel dihydro-aryl/alkylsulfanyl-cyclohexylmethyl-oxypyrimidines (S-DACOs) as high active anti-HIV agents[J]. Cheminform, 2011, 42(21):694-697.
- [11] Xu Z, Ba M, Zhou H, et al. 2,4,5-Trisubstituted thiazole derivatives: A novel and potent class of non-nucleoside inhibitors of wild type and mutant HIV-1 reverse transcriptase[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2014, 85(15):27-42.
- [12] Gayen S, Debnath B, Samanta S, et al. QSAR study on some anti-HIV HEPT analogues using physicochemical and topological parameters[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2004, 12(6):1493-1503.
- [13] De C E. Non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors (NNRTIs): Past, present, and future[J]. Chemistry & Biodiversity, 2010, 1(1):44-64.
- [14] Artico M. Selected non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors (NNRTIs): The DABOs family[J]. Drugs of the Future, 2002, 27(2):159-175.
- [15] Cramer R D, Patterson D E, Bunce J D. Comparative molecular field analysis (CoMFA) part 1. Effect of shape on binding of steroids to carrier proteins[J]. Journal of the American Chemical Society, 1988, 110(18):5959-5967.
- [16] Klebe G. Comparative molecular similarity indices analysis: CoMSIA[J]. Perspectives in Drug Discovery & Design, 1998, 12-14(10):87-104.
- [17] Cramer R D, Cruz P, Stahl G, et al. ChemInform abstract: Virtual screening for R-groups, including predicted pIC₅₀ contributions, within large structural databases, using topomer CoMFA[J]. Journal of Chemical Information & Modeling, 2009, 40(15):2180-2195.
- [18] Cramer R D, Wendt B. Pushing the boundaries of 3D-QSAR[J]. Journal of Computer-aided Molecular Design, 2007, 21(1-3):23-32.
- [19] Wold S, Sjöström M, Eriksson L. PLS-regression: A basic tool of chemometrics[J]. Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems, 2001, 58(2):109-130.
- [20] Cramer R D, Soltanshahi F, Jilek R, et al. AllChem: Generating and searching 10²⁰ synthetically accessible structures[J]. Journal of Computer-aided Molecular Design, 2007, 21(6):341-350.
- [21] 王月平,陆礼和,刘小峰,等. 6-(1-萘甲基)取代 S-DABO 类逆转录酶抑制剂的 3D-QSAR 研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2013, 35(2):208-213.
- [22] Clark M, Cramer R D, Van Opdenbosch N. Validation of the general purpose tripos 5. 2 force field[J]. Journal of Computational Chemistry, 1989, 10(8):982-1012.
- [23] 刘永澜,李月婷,史博智,等. 基于 Topomer CoMFA 和 Surflex-dock 的 GSK-3 β 抑制剂的 3D-QSAR 与作用模式研究[J]. 中国科学:化学, 2013, 43(2):198-208.
- [24] 李月婷,刘永澜,史博智,等. 分子对接技术用于马来酰亚胺类 GSK-3 α 抑制剂的作用特征分析[J]. 分子科学学报, 2013, 29(4):265-275.
- [25] Wold S, Sjöström M, Eriksson L. PLS-regression: A basic tool of chemometrics[J]. Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems, 2001, 58(2):109-130.
- [26] Cramer R D, Bunce J D, Patterson D E, et al. Crossvalidation, bootstrapping, and partial least squares compared with multiple regression in conventional QSAR studies[J]. Quantitative Structure-Activity Relationships Banner, 1988, 7:18-25



* 文章编号:2096-398X(2018)06-0071-05

KH-570 对阳离子丙烯酸树脂/醇酸树脂杂化乳液性能的影响

费贵强¹, 赵华登¹, 李小瑞¹, 罗庆梅², 贾贵玉¹, 王海花¹

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油长庆油田分公司 第一采油厂, 陕西 延安 716000)

摘要:通过乳液相转化聚合法,制备得到阳离子型丙烯酸酯-醇酸树脂纳米复合乳液(WAR-Si),并研究了 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)含量对乳液及其胶膜性能的影响.采用傅里叶红外、粒径分析及原子力显微镜对聚合物的分子和微观结构进行了表征,并研究了 KH-570 含量对胶膜热稳定性、耐水性及其漆膜应用性能的影响.结果表明:复合乳液粒径均为纳米级别,当 $w(\text{KH-570}) = 1.86\%$,粒径最小为 109.5 nm 且分布指数低至 0.07; AFM 图显示漆膜表面平整,粗糙度 Ra 为 2.225;漆膜吸水率减低至 1.5%,并具有最高的热分解稳定性.

关键词:醇酸树脂;丙烯酸树脂;杂化;转相乳液聚合法;水性涂层

中图分类号:TQ630

文献标志码:A

Effect of KH-570 on properties of cationic acrylic resin/alkyd resin hybrid emulsion

FEI Gui-qiang¹, ZHAO Hua-deng¹, LI Xiao-rui¹, LUO Qing-mei²,
JIA Gui-yu¹, WANG Hai-hua¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. The first Oil Production Plant, Changqing Oilfield Branch Company of Petro China, Yan'an 716000, China)

Abstract: The cationic acrylate-alkyd resin nano-composite emulsion (WARSi) was prepared by an emulsion phase conversion polymerization method. The effect of the content of the γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH-570) on the properties of the emulsion and its film was studied. Fourier transform infrared spectroscopy, particle size analysis and atomic force microscopy were used to characterize the molecular and microscopic of the polymer. The effects of KH-570 content on the thermal stability, water resistance and application performance of the film were investigated. The results showed that the composite emulsions were all nano-sized, when $w(\text{KH-570}) = 1.86\%$, the minimum particle size was 109.5 nm

* 收稿日期:2018-06-17

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2017GY-154); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(16JS011)

作者简介:费贵强(1980—),男,江苏盐城人,教授,博士生导师,研究方向:精细高分子化学品

and the distribution index was as low as 0.07. The AFM images showed that the film surface was smooth and the roughness Ra was 2.225. The water absorption rate of the paint film is reduced to 1.5% and has the highest thermal decomposition stability.

Key words: alkyd resin; acrylic resin; heterocompound; solution phase inversion polymerization; water-based coating

0 引言

最近几年,随着人们环保意识的增强,结合水性涂料相对于传统涂料行业的优点,对于水性醇酸树脂相关的研究也变得越来越来多^[1-5].但醇酸树脂自身干燥较慢、涂膜前期硬度和耐水、耐溶剂性较差,因此通常采用丙烯酸树脂来对醇酸树脂进行改性以提高其综合性能^[6-8].

通过在醇酸树脂分子主链上引入亲水基团来使其水性化,使用含氨基的丙烯酸酯单体改性醇酸树脂可以在醇酸主链引入氨基作为亲水基团,加入冰醋酸中和形成盐,从而制备水性丙烯酸树脂/醇酸树脂杂化乳液^[8-13].本研究采用转向乳液聚合法制备杂化乳液,这种方法不使用小分子表面活性剂,利用丙烯酸酯自身具有的亲水基团从而获得乳化能力,同时可以控制丙烯酸树脂和醇酸树脂反应容易凝胶的问题.

本文为改进丙烯酸树脂/醇酸树脂杂化乳液热稳定性和漆膜耐水性能,在体系中引入偶联剂 KH-570 来提高涂膜的耐水、耐热性能.并使用乳液相转化聚合法制备了丙烯酸树脂/醇酸树脂杂化乳液,并考察了加入不同含量的 KH-570 对聚合物粒径、稳定性等性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要试剂

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DM),AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丙烯酸丁酯(BA),CP,天津市河东区红岩试剂厂;甲基丙烯酸甲酯(MMA),AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;醇酸树脂(BTS-SZ),工业级,成都杰晟蜀邦新材料科技有限公司; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570),AR,青岛优索化学科技有限公司;二乙二醇丁醚(DBG),AR,青岛优索化学科技有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),AR,上海麦克林生化科技有限公司;冰醋酸(Ac),AR,天津市河东区红岩试剂厂.

1.2 主要仪器

傅立叶红外光谱仪(FTIR):VECTOR-22 型,德国 Bruker 公司;热失重仪(TGA):TGQ500 型,美国 TA 公司;原子力显微镜(AFM):SPA400-SPI3800N 型,日本精工;

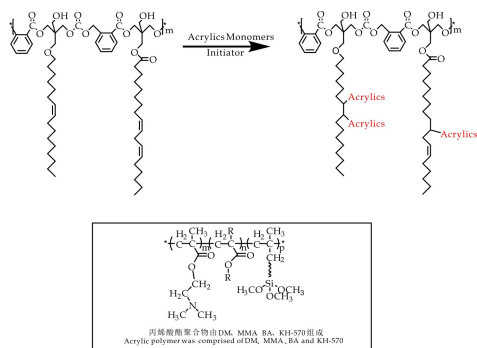
1.3 丙烯酸树脂/醇酸树脂杂化乳液的制备

1.3.1 丙烯酸树脂/醇酸树脂(WAR)杂化乳液制备

取一定量的基体树脂 BTS-SZ、AIBN、溶剂 DBG 加入到洁净干燥的三口烧瓶中,水浴温度 85℃,加热搅拌至树脂充分溶解.将 BA、MMA、DM 等单体和剩余 AIBN 进行混合超声,直至澄清.滴加经超声的混合物,保持滴加时间 2 h,滴加完后保温 4 h.加入一定量 Ac 中和 30 min,在高速搅拌条件下,加水进行分散,之后降温出料,由此制备阳离子丙烯酸树脂/醇酸树脂乳液.

1.3.2 有机硅改性丙烯酸树脂/醇酸树脂(WAR-Si)杂化乳液的制备

取一定量的基体树脂 BTS-SZ、AIBN、溶剂 DBG 加入到洁净干燥的三口烧瓶中,水浴温度 85℃,加热搅拌至树脂充分溶解.将不同含量的 KH-570、丙烯酸酯单体和剩余 AIBN 进行混合超声,直至单体澄清.滴加经超声的混合物到三口烧瓶中,保持滴加时间 2 h,滴加完后保温 4 h.加入一定量的 Ac 中和 30 min,在高速搅拌条件下,加水进行分散,之后降温出料,由此制备有机硅改性阳离子丙烯酸树脂/醇酸树脂乳液.其合成原理如图 1 所示.



WARSi 杂化物的合成

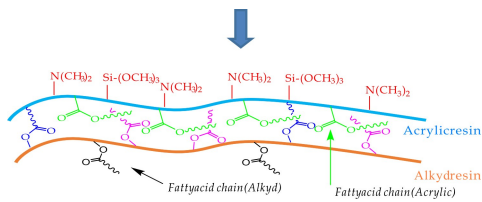


图 1 WARSi 的合成

1.4 聚合物胶膜的制备

取一定量 WARSi 乳液于聚四氟乙烯成膜板中,室温自然干燥 6 d 后置于 50 ℃ 烘箱中干燥 24 h 制备胶膜,然后从成膜板取出胶膜放置于干燥器中以待测试。

1.5 聚合物结构表征与性能测试

1.5.1 FT-IR 分析

在室温条件下,使用溴化钾压片法对乳液制样,利用红外光谱仪测定波数在 4 000~500 cm^{-1} 之间的聚合物的红外光谱。

1.5.2 乳液粒径分析

将杂化乳液配成 1%(质量浓度),并利用激光光散射仪,测定其粒径分布和大小。

1.5.3 聚合物热性能分析

在 N_2 氛围下,升温速率设置为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围控制在 20 $^\circ\text{C}$ ~600 $^\circ\text{C}$,利用热失重仪对聚合物进行性能分析。

1.5.4 胶膜吸水率测定

采用化工标准 HG/T 3344-2012 对干燥之后的漆膜进行吸水率测试。

1.5.5 聚合物表面形貌的测定

取 10 mm×10 mm 的干燥胶膜,采用原子力显微镜对漆膜表面进行形貌分析。

1.5.6 聚合物涂膜性能测定

采用 GB/T 9286-1998 对漆膜附着力进行测试;采用 GB/T 6739-2006 对漆膜铅笔硬度进行测试;采用 GB/T 20624.1-2006 对漆膜抗冲击性进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 2 为聚合物 FT-IR 图。从 BTS-SZ 的 FT-IR 曲线可见,3 525 cm^{-1} 处为基体树脂中 ν_{OH} 峰,1 737 cm^{-1} 处出现酯基的 $\nu_{\text{C=O}}$ 峰,2 923 cm^{-1} 处出现饱和 C-H 的 $\nu_{\text{C-H}}$ 峰,3 007 cm^{-1} 处出现不饱和 C-H 的 $\nu_{\text{C-H}}$ 峰,可以得知在醇酸基体树脂中存在不饱和双键,从而可以利用丙烯酸酯类单体中的不饱和双键对基体树脂进行改性。从

WAR 的 FT-IR 曲线可见,3 546 cm^{-1} 处为 ν_{OH} 峰,1 731 cm^{-1} 处出现酯基的 $\nu_{\text{C=O}}$ 峰,2 929 cm^{-1} 处出现饱和 C-H 的 $\nu_{\text{C-H}}$ 峰,2 769 cm^{-1} 处出现叔胺盐 N^+-H 的特征吸收峰,1 148 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{C-N}}$ 峰,而且在 3 009 cm^{-1} 处不饱和双键的 $\nu_{\text{C-H}}$ 峰强度减弱,说明醇酸分子中的不饱和双键发生反应。

从 WARSi 的 FT-IR 曲线可见,在 3 009 cm^{-1} 处不饱和 $\nu_{\text{C-H}}$ 峰强度减弱,说明醇酸分子中的不饱和双键发生反应,丙烯酸酯和醇酸树脂发生反应。2 771 cm^{-1} 处出现叔胺盐 N^+-H 的特征吸收峰,1 147 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{C-N}}$ 峰,1 068 cm^{-1} 处出现不对称 $\nu_{\text{Si-O}}$ 峰,910 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{Si-C}}$ 峰,由此可以说明有机硅偶联剂 KH-570 参与了反应。

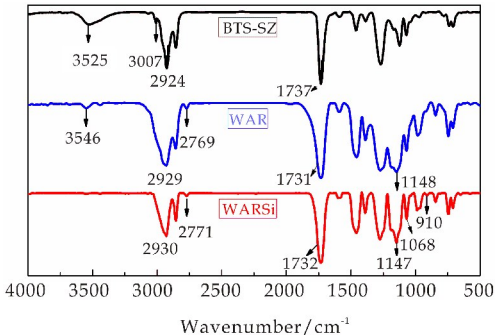


图 2 聚合物红外光谱图

2.2 KH-570 含量对 WARSi 聚合物粒径的影响

图 3 为不同含量 KH-570 对 WARSi 杂化乳液粒径的影响。从该粒径图中可以看出,随着有机硅偶联剂含量的增加,杂化乳液粒径先变小后增大。粒径变化主要原因是在 KH-570 引入到分子中,醇酸树脂和丙烯酸树脂会有更好的相容性,有利于聚合物后期乳化,导致乳液的粒径会减小。随着 KH-570 含量增加,聚合物疏水性逐渐增加,同时乳胶粒之间产生部分黏连,不利于后期乳化,从而使得乳液粒径出现增大。

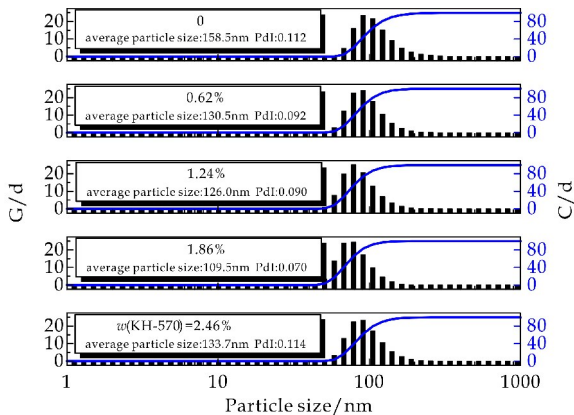


图 3 KH-570 含量对 WARSi 杂化乳液粒径的影响

2.3 KH-570 用量对 WARSi 乳液稳定性的影响

表 1 为不同含量的 KH-570 下 WARSi 乳液稳定性的变化. 从表 1 可知,随着 KH-570 含量的增大,WARSi 的稳定性明显降低. 主要原因是在热储过程中,WARSi 分子中未水解的 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基团开始水解产生了活性 $-\text{Si}(\text{OH})$,活性基团发生缩合出现水不溶 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构,使得乳液中出现絮凝物. 同时乳液在较大剪切力作用下,杂化乳液分子中未水解的 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基团发生水解也会导致分子间出现交联,在这两种作用下从而导致杂化乳液的稳定性出现降低.

表 1 KH-570 用量对 WARSi 乳液稳定性的影响

KH-570 含量/%	稀释稳定性	机 械 稳定性	冻融稳定性 /次	热储稳定性
0	无分层现象	稳定	5	12 d 出现絮凝物
0.62	无分层现象	稳定	5	9 d 出现絮凝物
1.24	无分层现象	稳定	5	7 d 出现絮凝物
1.86	无分层现象	稳定	4	4 d 出现絮凝物
2.46	无分层现象	稳定	4	2 d 出现絮凝物

2.4 KH-570 用量对 WARSi 胶膜吸水率的影响

图 4 为不同含量的 KH-570 对 WARSi 胶膜吸水率的影响. 从图 4 可知,随着 KH-570 用量的增加,聚合物吸水率开始降低,由此可以看出在分子中引入有机硅烷偶联剂后胶膜的耐水性提高. 在引入 KH-570 之后,WARSi 分子在成膜过程中,由于分子中的 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基团会水解,产生 $\text{Si}-\text{OH}$ 结构,使得分子之间相互交联形成了三维网络结构,从而让分子结构更加紧密,不利于水分子进入胶膜内部,从而提高了胶膜的耐水性.

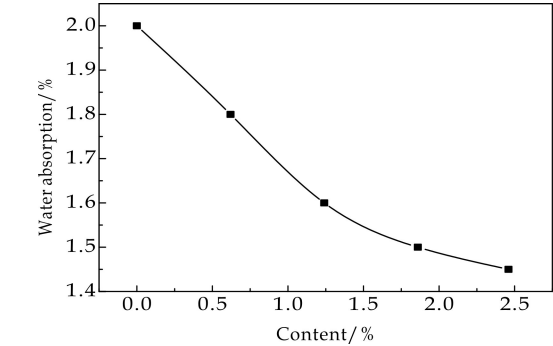


图 4 KH-570 用量对 WARSi 胶膜吸水率的影响

在聚合物分子中引入硅烷偶联剂之后,分子中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 是疏水链段,同时硅氧烷分子具有较低的表面张力,在成膜过程中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 链段会到聚合物的表面从而形成一层疏水结构. 这层疏水层可以阻止水分子进入涂膜的内部,因此在加入

KH-570 的之后,聚合物的吸水率出现降低.

2.5 KH-570 用量对 WARSi 胶膜热性能的影响

图 5、表 2 为 BTS-SZ、WAR 及 $m(\text{KH-570})$ 为 1.86% 时 WARSi 胶膜热性能数据. 从热分解曲线图中可以看到,当 KH-570 加入之后聚合物热性能会得到提高,主要是由于在聚合物分子中引入了 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 结构, $\text{C}-\text{C}$ (340 KJ/mol)键能低于 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ (550 KJ/mol),加入硅氧烷的产物热稳定性得到了增加. 同时由于引入硅氧烷分子之后,在分子中发生相互交联,这会使得改性后的聚合物具有更加紧密的分子结构,这种结构可以有效的阻止热量进入分子内部,从而使得改性后的产物耐热性得到改善.

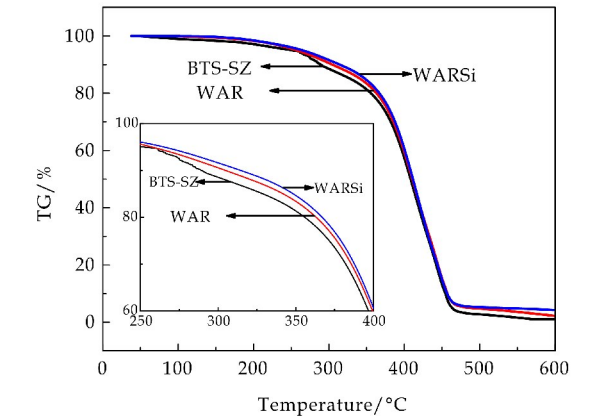


图 5 聚合物热分解曲线图

表 2 聚合物热分解曲线的相关数据

失重(°/°C)	BTS-SZ	WAR	WARSi
5	251.5	257.2	265.0
10	288.8	304.6	314.4
20	355.5	363.2	367.0

2.6 KH-570 用量对涂膜性能的影响

表 3 为不同用量的 KH-570 对漆膜性能影响. 从表 3 可以看到,随着硅氧烷用量的增加,改性后分子中的 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基团发生水解产生了活性基团 $-\text{Si}(\text{OH})$,这会与金属板材表面的水合羟基形成网状结构,从而导致附着力增加. 引入 KH-570 后在分子中间形成致密的网状结构,这会使漆膜得到更高的硬度,但是漆膜的抗冲击性会降低. 对聚合物乳液粒径、热稳定性、涂膜吸水率和漆膜性能考察之后,当 KH-570 用量为 1.86% 时,会有较好的综合性能.

表 3 KH-570 用量对漆膜性能的影响

KH-570/%	附着力/级	铅笔硬度	抗冲击/cm
0	1	H	40
0.62	1	H	45
1.24	1	H	50
1.86	0	2H	50
2.46	0	2H	45

2.7 KH-570 用量对聚合物胶膜表面形貌的影响

图 6 为不同含量 KH-570 下聚合物的 AFM 图,表 4 是其相对应的表面粗糙度数据. 由图 6 和表 4 可知,胶膜表面粗糙度先减小后增大. 主要是由于 KH-570 的引入,使得醇酸树脂和丙烯酸树脂相容性提高,有利于聚合物后期乳化使得乳胶粒具有较小粒径. 从而在分子形成胶膜过程中,当水分和溶剂减少之后,较小粒径的乳胶粒之间相互作用会形成更加光滑的涂膜表面. 随着 KH-570 含量的增加,聚合物疏水性逐渐增加不利于后期乳化,粒径增大,导致胶膜表面粗糙度增加.

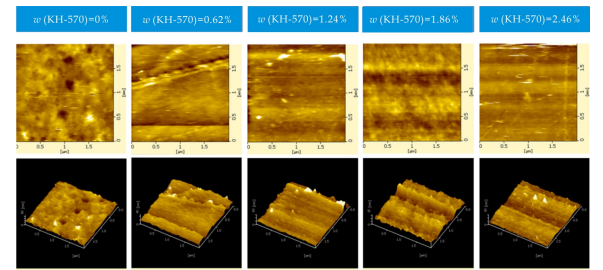


图 6 KH-570 用量对聚合物胶膜表面形貌影响

表 4 不同 KH-570 用量下聚合物胶膜的表面粗糙度参数

KH-570 用量/%	0	0.62	1.24	1.86	2.46
Ra	5.265	4.476	4.239	2.225	3.264
RMS	6.998	5.944	5.756	2.817	5.512

3 结论

(1)随着 KH-570 含量增加,乳液的粒径先减小后增大,热储稳定性降低,胶膜吸水率降低. KH-570 的加入后,热稳定性提高,硬度增加,抗冲击性降低. 聚合物的网状结构交联密度提高和树脂相容性变好使得胶膜表面粗糙度降低.

(2)当 $w(KH-570)=1.86\%$ 时,杂化乳液粒径为 109.5 nm,失重 20% 时温度为 366.9 $^{\circ}C$,表面粗糙度 Ra 为 2.225. 引入 KH-570 后,乳液粒径明显减小,胶膜吸水率大幅降低,热稳定性得到明显改善,达到预期改性效果.

参考文献

[1] 陈 昊,吴梦奇,李杰飞,等. 水性防腐涂料研究进展[J]. 涂料工业,2016,46(2):31-36.

[2] 张育波. 水分散型丙烯酸酯树脂的合成及其水性涂料的制备与性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2013.

[3] M J Deriss, O J Karlsson. Suspension structures and film morphologies of high-solids acrylic-alkyd hybrid binders [J]. Surface Coatings International Part B : Coatings Transactions, 2005, 88(4): 231-316.

[4] Elrebii M, Mabrouk A B, Boufi S. Synthesis and properties of hybrid alkyd-acrylic dispersions and their use in VOC-free waterborne coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(4): 757-764.

[5] Goikoetxea M, Minari R J, Beristain I, et al. A new strategy to improve alkyd/acrylic compatibilization in waterborne hybrid dispersions [J]. Polymer, 2010, 51 (23): 5 313-5 317.

[6] 杨 涛. 水性醇酸树脂的合成及改性研究[D]. 广州:华南理工大学,2014.

[7] 陈敏竹. 水性涂料的优势及面临的问题[J]. 建筑技术开发, 2015, 42(2): 66-68.

[8] Elrebii M, Mabrouk A B, Boufi S. Synthesis and properties of hybrid alkyd-acrylic dispersions and their use in VOC-free waterborne coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(4): 757-764.

[9] P. K. Weissenborn, A. Motiejauskaite. Emulsification, drying and Imformation of alkyd emulsions[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 40(1-4): 253-266.

[10] Heiskanen N, Jämsä S, Paajanen L, et al. Synthesis and performance of alkyd-acrylic hybrid binders[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 67(3): 329-338.

[11] Elrebii M, Boufi S. Surfactant-free waterborne hybrid alkyd-acrylic dispersion: Synthesis, properties and long term stability [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3 631-3 638.

[12] 张敬芳,李雪峰,王夏琴. 核壳型聚氨酯-聚丙烯酸酯复合乳液的合成及流变性能研究[J]. 印染助剂, 2012, 29(6): 22-26.

[13] 李晴龙,沈一丁,费贵强,等. 有机硅烷改性自交联聚丙烯酸酯微乳液的制备与纸张表面施胶性能[J]. 造纸科学与技术, 2014, 33(4): 37-41.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0076-06

稀土铕/聚氨酯转光高分子材料的 制备及发光性能研究

李运涛, 韩振斌, 阮方毅, 邱 硕

(陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以酒石酸,邻菲罗啉作为配体,稀土铕(Eu^{3+})作为中心离子,合成出了铕-酒石酸-邻菲罗啉的三元配合物.利用三元配合物中酒石酸中未配位的一OH作为多元醇的活性基团,与具有活性基团—NCO的IPDI反应制备了具有键合型的聚氨酯高分子发光薄膜.通过EDTA配体滴定分析、傅里叶变换红外光谱分析,紫外、热重分析、元素分析和荧光光谱分析,表征了三元配合物以及所合成的聚氨酯稀土薄膜的组成、热稳定性和发光性能.结果表明,酒石酸中的羧基以桥键的方式与铕发生了配位,phen主要起能量传递作用.配合物的最大吸收波长与phen相比略有红移;在400 nm和401 nm波长光激发下,三元配合物及发光材料在590 nm和610 nm处均能发出较强的特征荧光,合成的稀土高分子聚合物具有无毒、无味、热稳定性高等特点.

关键词:稀土;水性聚氨酯复合材料;三元配合物;荧光性能;热稳定性能

中图分类号:TQ323.8 **文献标志码:**A

Study on preparation and optical properties of rare earth europium modified polyurethane luminescent materials

LI Yun-tao, HAN Zhen-bin, RUAN Fang-yi, QIU Shuo

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: With tartaric acid, phenanthroline as ligand, rare earth europium (Eu^{3+}) as central ion, ternary complexes of terpene-tartaric acid-phenanthroline were synthesized. Using the uncoordinated —OH of tartaric acid in the ternary complex as the active group of the polyol, polyurethane polymer light-emitting film with a bonding type was prepared by reacting with IPDI having active group-NCO. Ligand analysis by EDTA ligands, Fourier transform infrared spectrometry, UV, thermogravimetric analysis, and fluorescence spectroscopy, characterize the composition, thermal stability and luminescent properties of the ternary complexes and the synthesized waterborne polyurethane rare earth films. The results showed that the carboxyl groups in tartaric acid were coordinated with hydrazine by way of bridges, and phens mainly played the role of energy transfer. The maximum absorption of the complex is slightly

red-shifted compared to that of phen. Under the excitation of wavelengths of 400 nm and 401 nm, the ternary complex and the luminescent material can emit strong characteristic fluorescence at both 590 and 610 nm. The synthetic rare earth polymer has the characteristics of non-toxic, odorless, high thermal stability.

Key words: rare earth; waterborne polyurethane composite material; ternary complex; hydroxyl radical fluorescence property; thermal stability

0 引言

我国稀土资源肥沃,为稀土新材料的研究提供了丰富的资源.稀土元素因其具有独特的4f亚层电子结构和丰富的光电、磁、催化等特性^[1],已成为当今稀土功能新材料研究的热点,在无机和有机发光材料领域已有广泛应用.以无机材料作为基质的稀土配合物杂化材料不易加工,使其在新材料领域中受到极大限制.与无机杂化材料相比较,稀土高分子材料既有稀土离子优异的发光性能,又具有高分子材料易加工和较好的光学透明性等优点,因此在新型功能材料领域具有较广泛的应用前景^[2,3].

目前,稀土高分子复合材料的制备方法主要包括掺杂法和键合法^[4-6].与掺杂法比较,键合法具有使配合物在分子中分布相对均一,化学稳定性高等优点,可以提高材料的综合性能.本文采用酒石酸作为配体,合成稀土三元配合物,以酒石酸中未与稀土配位的活泼羟基作为多元醇单体,与异佛尔酮二异氰酸酯反应,制备出键合型稀土聚氨酯高分子发光材料.通过自然晾干获得了Eu-WPU薄膜,对所制得试样的材料的组成、结构、荧光性能和热性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂

氧化铈,国药集团化学试剂有限公司;1,10-邻菲罗啉,国药集团化学试剂有限公司;酒石酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯,工业品,西安蕾铭化工科技有限公司;2,2-二羟甲基丙酸,工业品,上海凌峰化学试剂有限公司;聚酯多元醇PPG,工业品,西安蕾铭化工科技有限公司;三乙胺,水合肼,1,4-二羟基丁烷,乙醇钠无水乙醇溶液.

1.2 仪器

DHG-9240A型台式鼓风干燥箱,上海互道实业有限公司;分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;VERTE70型傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克

Bruker公司,KBr压片,400~4 000 cm^{-1} ;HORT-BA Scientific Fluormax-4P Spectrofluorometer型荧光光谱仪,德国HORTBA公司;Bruke UV-2006A型紫外分光光度计,德国布鲁克Bruker公司;Diamond TG/DTA型热重(TG)分析仪,美国Perkin Elmer公司;JJ-1型精密增力电动搅拌器,常州国华电器有限公司;LDW-1型电子拉力试验机,济南东方实验仪器有限公司;NO.203型透湿性测试仪,北京仕家万联科技有限责任公司.

1.3 配合物的制备

1.3.1 EuCl_3 乙醇溶液的配制

在分析天平上准确称取1 mmol的氧化铈放入50 mL的烧杯中,加入20 mL的浓盐酸,置于水浴槽中加热搅拌,溶液由白色浑浊逐渐变澄清透明.缓慢蒸去过量的酸,直至出现晶膜后停止加热,降温冷却至室温,最终得到相应的白色晶体($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).加20 mL的95%无水乙醇溶解,制得透明的氯化铈乙醇溶液.

1.3.2 铈-酒石酸-邻菲罗啉配合物的合成

按照氯化铈:酒石酸:邻菲罗啉=1:3:2的摩尔比计量,称取3 mmol酒石酸溶于30 mL乙醇中,称取1 mmol的邻菲罗啉溶于30 mL乙醇中.将 EuCl_3 的乙醇溶液加入三口烧瓶中,放入水浴槽中升温至70 $^{\circ}\text{C}$,在搅拌的条件下,分别将酒石酸和邻菲罗啉乙醇溶液滴加至烧瓶中,滴加过程控制在10 min.滴加结束后,用0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液调节其 $\text{pH} \approx 7$,有大量的白色沉淀产生,继续加热搅拌反应5 h,将反应液静置8 h后,抽滤并用乙醇、水洗涤沉淀至氯离子消失,将沉淀物放入50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中烘干至恒重,得到白色粉末状的三元配合物^[7,8].

1.3.3 键合型稀土/聚氨酯高分子发光材料(PU-complex)的合成

将干燥过的聚酯多元醇PPG放入三口烧瓶中,升温至80 $^{\circ}\text{C}$,加入一定量的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),转速调至200 rpm,保温搅拌1 h.称取0.3 g的配合物和1.2 g的DMPA(二羟甲基丙

酸),混合研磨、干燥.称取 1.20 g 的 BDO(1,4-丁二醇),将上述物质迅速加入烧瓶中,继续保温搅拌至反应物变为乳白色.迅速降温至 50 ℃,并调节转速至 500 rpm,加入 0.45 g 的三乙胺,保温搅拌 10 min.降温至 30 ℃,加入 0.625 g 的水合肼和 75.6 g 的蒸馏水,保持转速,保温搅拌 1 h,制得稀土/聚氨酯高分子发光材料(PU-complex)乳液.

1.3.4 发光材料薄膜的制备

用滴管量取适量乳液,均匀涂抹在聚四氟乙烯板上,在室温下自然冷却 2 h 至乳液呈现出粘流体,放入 30 ℃ 的鼓风干燥箱干燥,冷却后即可得到高分子发光材料薄膜.

1.4 表征及测试方法

1.4.1 NCO 含量的测定

采用二正丁胺滴定法^[9],进行测定反应过程中 NCO 的含量,滴定的计算式为:

$$W_{\text{NCO}} = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 42}{1\,000\,m} \times 100\% \quad (1)$$

公式(1)中: V_0 -滴定空白样时消耗盐酸标准溶液的体积,mL; V_1 -滴定样品时消耗盐酸标准溶液的体积,mL; C -盐酸标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; W_{NCO} 基团的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; m -样品的质量,g.

1.4.2 红外光谱分析

采用 Spectrum 22000 型傅里叶红外光谱仪,用溴化钾压片,对样品进行测试分析.

1.4.3 TG 分析

采用 TG Q500 型热重分析仪,分析样品膜的耐热性能.取 15 mg 的样品,在氮气保护下,升温速率为 10.0 ℃/min,升温范围为 25 ℃~500 ℃.

1.4.4 元素分析测定

采用 Carlo Erba1106 型元素分析仪,分析配合物中 C、H、N 含量,稀土离子含量采用 EDTA 容量法测定^[10].

1.4.5 吸水率的测定

称取质量为 W_1 的胶膜,在去离子水中浸泡 12 h 后,将胶膜取出,用滤纸擦去表面水份,称重 W_2 ,吸水率用公式(2)计算:

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

1.4.6 透湿性能测试

根据静态透湿皿法测定薄膜的透水性汽.

1.4.7 耐水性能测试

根据 GB/T-1733-1993 进行薄膜耐水性测试.

1.4.8 膜的机械性能测试

用 LDW-1 型电子拉力试验机,测其拉伸强度和断裂伸长率.拉伸速率为 5 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 稀土铕/聚氨酯的合成路线

通过使用酒石酸和邻菲罗啉作为稀土配体,合成铕的三元配合物,利用酒石酸中未参与的羟基作为多元醇,和少量的 2,2-二羟甲基丙酸混合作为聚氨酯中的亲水扩链剂,合成了稀土配合物键合型的聚氨酯高分子发光材料,其反应路线如图 1 所示.

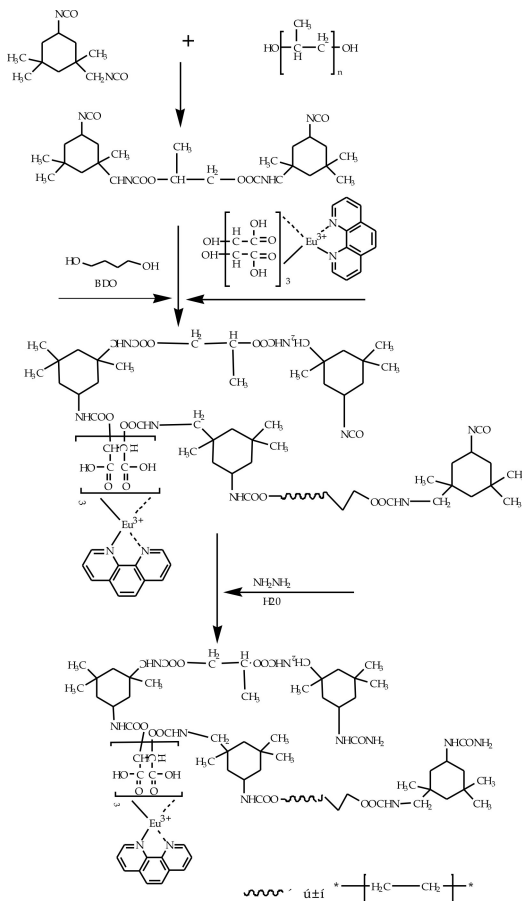


图 1 稀土铕/聚氨酯的合成路线

2.2 元素分析测定

配合物中的 C、H、N 含量采用了 Carlo Erball106 型元素分析仪进行了测定,结果见表 1 所示.从表 1 的分析结果可以推出,实测值和理论值基本相符合,稀土配合物的组成为 $\text{Eu}(\text{H}_2\text{L})_3(\text{phen})$.

表 1 配合物的元素分析

$\text{Eu}(\text{H}_2\text{L})_3(\text{phen})$	Eu	C	H	N
实际值/%	21.01	35.64	3.07	3.78
理论值/%	18.99	35.98	3.25	3.97

2.3 红外吸收光谱分析

分别对聚氨酯和稀土/聚氨酯发光材料薄膜进行了测试比较. 首先对稀土高分子材料进行 FT-IR 表征, 其结果如图 2 所示. 配体酒石酸中 C=O 键的伸缩振动吸收峰位于 $1\,724\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 在形成配合物后移至 $1\,630\text{ cm}^{-1}$, 出现羧酸根 ($-\text{COO}-$) 式的特征反对称伸缩振动峰 ($\nu_{\text{as}} = 1\,630\text{ cm}^{-1}$) 和对称伸缩振动峰 ($\nu_{\text{s}} = 1\,410\text{ cm}^{-1}$), 且吸收的强度增加, 峰宽变大, 且在酒石酸的配合物中出现了 $1\,124\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰, 而在波数为 474 cm^{-1} 处则是 Eu-O 键的对称伸缩振动吸收峰 ($\nu_{\text{Eu-O}}$), 以上表明酒石酸中羧基氧是以桥式配位形成螯合结构, 酒石酸中的羟基氧并没有参与螯合反应, 所以稀土离子只与羧基氧形成螯合键^[11].

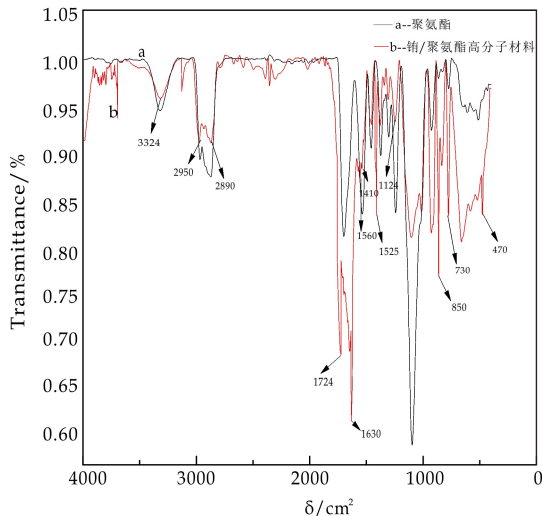


图 2 聚氨酯和键合型铈/聚氨酯复合材料的 FT-IR 光谱

在聚合物中, 作为第二配体的邻菲罗啉其特征振动吸收峰在形成稀土配合物后出现了不同程度向低波数方向移动, C=N 的对称伸缩振动吸收峰 ($\nu_{\text{C=N}}$) 由 $1\,592\text{ cm}^{-1}$ 红移到 $1\,560\text{ cm}^{-1}$, C-H 的面外弯曲振动吸收峰 ($\nu_{\text{C-H}}$) 则由 854 cm^{-1} 和 738 cm^{-1} 分别红移到 850 cm^{-1} 和 730 cm^{-1} , 表明邻菲罗啉分子中两个氮原子也参与了配位^[12]. 在红外谱图中可知: $3\,324\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰为氨基键中 N-H 的伸缩振动吸收峰; $1\,525\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是 N-H 的变形振动吸收峰; 由以上特征表明了聚氨酯中氨基甲酸酯键的生成^[13]. 在 $2\,256\text{ cm}^{-1}$ 的波数处, 没有出现 $-\text{NCO}$ 的特征吸收峰, 表明铈-酒石酸-邻菲罗啉三元稀土配合物中的羟基与异佛尔酮异氰酸酯 (IPDI) 单体反应完全, 且在 $1\,724\text{ cm}^{-1}$

处出现了较强的吸收峰, 其对应于氨基甲酸酯中羰基 (C=O) 的伸缩振动峰, 由此可证明所合成的产物为键合型的稀土高分子聚合物^[14].

2.4 紫外吸收光谱分析

对铈/聚氨酯高分子聚合物进行了紫外-可见光光谱测定, 其结果如图 3 所示. 从谱图中可知, 邻菲罗啉的最大吸收峰为 240 nm , 而形成配合物后最大吸收波长则红移到 262 nm , 370 nm 处为 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的特征吸收峰, 说明聚氨酯聚合物中含有铈-酒石酸-邻菲罗啉链段, 说明合成了含稀土的高分子聚合物. 由于邻菲罗啉中 N 原子和稀土 Eu^{3+} 在形成 σ 键时, N 原子周围的 π 电子云密度偏向 Eu^{3+} 的 5d 空轨道, 使整个体系的 π 电子共轭程度增加, 产生“红移”现象, 所以易合成稳定性能的配合物. 此结果表明, 配体和稀土离子之间已发生配位, 且在配合物中, 邻菲罗啉与稀土离子之间的能量传递是主要过程.

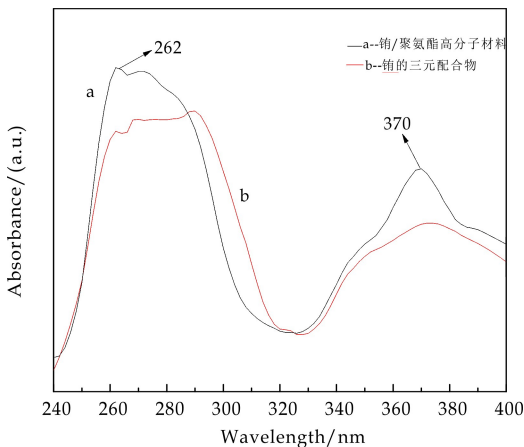


图 3 铈的配合物和铈/聚氨酯高分子发光材料的紫外光谱图

2.5 热重性能研究分析

图 4 为铈-酒石酸-邻菲罗啉三元稀土配合物和铈/聚氨酯高分子材料在氮气保护下的热重曲线, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试的温度范围是从 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. 从图 4 可知, 在 TG 曲线上, 两个谱图基本相近, 还可以看出有 3 个明显的失重台阶, 其中第一个失重台阶为失去的水, 失重率为 9.25% , 配合物在 $223\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始分解, $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分解完全, 失重率为 68.12% (理论为 68.95%), 脱去的是第一配体酒石酸和第二配体邻菲罗啉, 进一步证明了三元配合物的结构. 实验结果表明该配合物具有良好的热稳定性. 高分子聚合物的分解温度相比三元配合物略有提高, 说明合成的高分子聚合物有更好的热稳定性, 推测配合物中酒石酸中自由羟基

(—OH)与异氰酸酯(—NCO)发生了加成反应,从而使聚合物与稀土配合物分子之间作用力加强,导致高分子聚合物热稳定性提高。

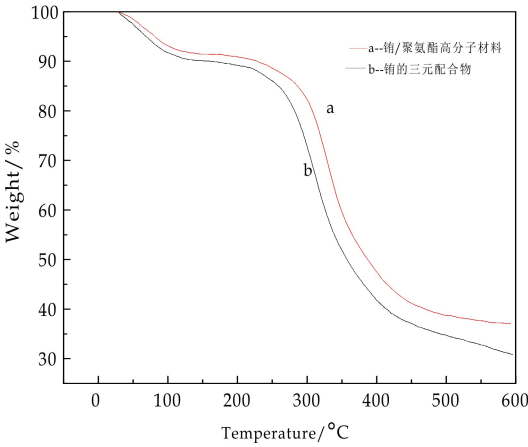


图 4 铈的三元配合物和铈/聚氨酯高分子材料的热重分析图

2.6 荧光光谱分析

称取适量的铈-酒石酸-邻菲罗啉配合物和一定质量的稀土发光材料薄膜进行了荧光测定,在进行检测时,激发光谱和发射光谱的狭缝宽度都为 3 nm. 图 5 和图 6 分别为配合物和聚合物的激发和发射谱图. 由图 5 和图 6 可知,配合物 $\text{Eu}(\text{H}_2\text{L})_3\text{phen}$ 在 400 nm 的紫外光激发下,能够发出铈的两个特征发射峰,具体归属为 589 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 610 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 其中配合物在 610 nm 的相对强度最大,而铈/聚氨酯薄膜材料在 401 nm 的紫外光激发下,也出现了铈的特征发射峰,具体归属为 580 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 590 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 且稀土/聚氨酯薄膜的荧光发射强度在 615 nm 处达到最强^[15,16].

这主要是在稀土配合物中由配体到中心离子存在 Forster 能量传递^[17],配合物中的酒石酸和邻菲罗啉配体吸收紫外光后进行 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,电子由基态 S_0 跃迁到最低激发单重态 S_1 , S_1 经系间穿越到激发三重态 T_1 ,通过键的振动耦合由最低激发三重态 T_1 向铈离子振动态能级进行能量转移,铈离子的基态电子受激发跃迁到激发态,电子由激发态能级返回基态时,从而发射稀土铈离子的特征荧光。

配合物水性聚氨酯发光材料的发射光谱与配合物发射光谱图基本一致,均在跃迁 610 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)处发射最强. 这主要是由于形成聚合结构形体,且能量给体大于能量受体,使由配体第一单重激发态到配体的激发三重态的系间窜跃($S_1 \rightarrow T_1$)

得到增强,提高离子的荧光性能. 荧光测定的结果表明,合成的配合物和聚氨酯发光薄膜材料均具有优良的光致发光性能,而且发光性质基本没有受到高分子基质的影响。

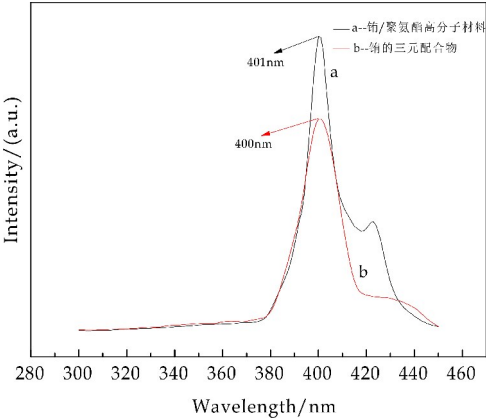


图 5 铈-酒石酸-邻菲罗啉配合物和铈/聚氨酯高分子材料的激发光谱

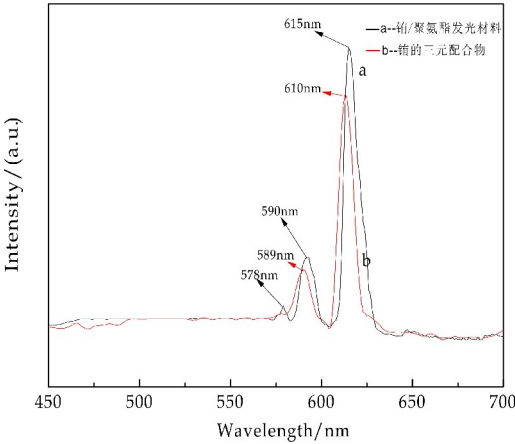


图 6 铈-酒石酸-邻菲罗啉配合物和铈/聚氨酯高分子材料的发射光谱

2.7 稀土/聚氨酯高分子材料薄膜的耐水解性能和力学性能

铈/聚氨酯高分子发光材料薄膜的耐水解性能测试结果和力学性能结果分别如表 2、表 3 所示。

表 2 稀土配合物对聚氨酯膜耐水解性的影响

试样	吸水率 / %	耐水解性 / %	透水汽性 / (mg · (10 cm · 24 h) ⁻¹)
聚氨酯	0.83	4.22	341.2
铈/聚氨酯高分子材料	1.32	5.18	393.5

由表 2 可以得出:水性聚氨酯的吸水率、耐水解率、透水汽性比含有稀土/聚氨酯发光材料薄膜的各项性能低. 吸水率提高的原因为:(1)分子的配合物中亲水基—COOH 与稀土离子产生配位,使高分子中的亲水基团—O—减少,减少了和水分子

的氢键作用;(2)聚合物中—O—比较柔顺,当分子中—O—较多时,分子链容易运动,使分子中的亲水链易与水接触,稀土和亲水基团形成配位,可以限制—O—的运动,阻止和水形成氢键,从而使高分子吸水率减低^[18].

表 3 稀土配合物对聚氨酯膜力学性能的影响

试样	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
聚氨酯	13.04	456.12
铈/聚氨酯 高分子材料	22.86	330.62

由表 3 可以看出:键合型稀土聚氨酯高分子膜比聚氨酯膜的拉伸强度增加,断裂伸长率降低.这是因为稀土/聚氨酯中作为配体的酒石酸,其作为硬段,使得分子链中的脲键、氨基甲酸酯基等刚性链段增加,进而表现在膜的拉伸强度增加,断裂伸长率降低.

3 结论

(1)以酒石酸和邻菲罗啉为配体,合成了对称性较好的平面链组成的铈-酒石酸-邻菲罗啉三元配合物,且酒石酸中的羧基是以桥联方式与铈发生配位,邻菲罗啉与稀土离子之间的能量传递是主要过程,此配合物有很好的热稳定性和荧光性能.

(2)在稀土配合物的合成过程中,酒石酸中两个未参加配位—OH 将作为多元醇单体,同时作为亲水扩链剂与异佛尔酮二异氰酸酯反应制备了键合型含稀土的高分子聚合物发光材料.

参考文献

[1] 徐存进. 键合型强荧光稀土聚合物的设计合成与性能研究[D]. 杭州:浙江大学,2011.

[2] 康 永,柴秀娟. 稀土高分子发光材料的研究进展[J]. 有色金属加工,2011,40(3):15-19.

[3] 姜 奇. 稀土有机高分子材料合成研究及在农膜中的应用[D]. 西安:陕西科技大学,2014.

[4] 田 浩. 硅树脂转化制备高孔隙率 SiOC 多孔陶瓷研究[D]. 长沙:国防科学技术大学,2011.

[5] 刘 力,张立群,金日光. 稀土/高分子复合材料的研究进展[J]. 中国稀土学报,2001,19(3):193-199.

[6] 王永猛. 耐磨耐黄变聚氨酯树脂的研究[D]. 上海:华东理工大学,2012.

[7] 李东平,冯泳兰,陈志敏,等. 2,4,6-三甲基苯甲酸和 1,10-邻菲口罗啉双核铈配合物的合成和晶体结构[J]. 无机化学学报,2006,22(11):2 097-2 100.

[8] 徐存进,施燕琴. 基于邻菲咯啉的反应型三元铈配合物的合成与荧光性质[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(1):116-119.

[9] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2012.

[10] 郭栋才,易立明,舒万良,等. 铈-芳香羧酸-丙烯腈三元配合物的合成及发光性能研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(11):2 003-2 006.

[11] 方少明,周立明,张留城,等. IPDI/HEMA/PEG 大单体的合成及其聚合物的制备[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(5):109-112.

[12] 黄春辉. 稀土配位化学[M]. 北京:科学出版社,1999.

[13] 朱文庆,武耀博,李 扬,等. 稀土 Eu-2,5-二羟基对苯二甲酸三维配合物的合成、结构与表征[J]. 纺织高校基础科学学报,2017,30(3):293-301.

[14] Banks E,Okamoto Y,Ueba Y. Synthesis and characterization of rare earth metal containing polymers I, Fluorescent properties of Ionomers containing Dy³⁺, Er³⁺, Eu³⁺ and Sm³⁺ [J]. J. Appl. Polym. Sci. ,1980,25(3):359.

[15] 解风霞,华 敏,张 丹,等. 新型稀土配合物的合成与结构表征[J]. 西安工程大学学报,2013,27(5):622-625.

[16] 洪广言. 稀土发光材料—基础与应用[M]. 北京:科学出版社,2011.

[17] 潘远凤,郑安呐,胡福增,等. 稀土铈苯甲酸丙烯酸邻菲罗啉四元配合物与苯乙烯共聚物的研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2006,32(1):65-68.

[18] Sundar S. Aqueous dispersions of polyurethane-polyvinyl pyridine cationomers and application as binder in base coat for leather finishing[J]. Organic Coating,2006,24(56):178-184.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0082-05

一种弹性体包覆型滑爽硅微粉的制备与性能研究

安秋凤, 刘 倩, 王笑鸽, 罗 云

(陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以侧链含氢硅油(PHMS)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)以及乙烯基硅油(VSO)为原料通过硅氢加成制得透明状有机硅弹性体(SE);然后进一步制得弹性体凝胶(SEG),将其乳化成弹性体乳液(SEE)并作为表面修饰剂包覆聚甲基倍半硅氧烷(PMSQ)制得滑爽型硅微粉(CPMSQ).分别用傅里叶红外(FT-IR)和扫描电镜(SEM)等对产物结构和形貌进行表征,并讨论了合成工艺条件对SE产率、状态的影响以及不同实验因素对CPMSQ滑爽度的影响.结果表明:当VTES用量为8%,PHMS中硅氢含量为0.18%时,制得的透明弹性固体SE产率较高,且当乙烯基硅油VSO分子量为3 000时得到的弹性体粉末的滑爽度最佳;另外,包覆过程中当定型温度为110℃, $m(\text{SEE}):m(\text{PMSQ})=1:10$ 时,CPMSQ具有优异的滑爽度.

关键词:有机硅弹性体;表面修饰;包覆;滑爽度

中图分类号:TS195.2;TQ324.2⁺1 **文献标志码:**A

Study on preparation and properties of an elastomer coated sliding silicon micropowder

AN Qiu-feng, LIU Qian, WANG Xiao-ge, LUO Yun

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Transparent organosilicon elastomers (SE) are prepared by addition of silicon hydrogen in side chain hydrogen containing silicone oil (PHMS), vinyl triethoxy silane (VTES) and vinyl silicone oil (VSO). Then the elastomer gel (SEG) was further prepared, and it was emulsified into elastomer emulsion (SEE) and coated with polymethylsilsesquioxane (PMSQ) as a surface modifier to produce smooth silicon micro powder (CPMSQ). The structure and morphology of the products were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of synthetic conditions on the yield and state of SE and the effect of different factors on the smoothness of CPMSQ were also discussed. The results show that when the amount of VTES is 8% and the content of silicon hydrogen in PHMS is 0.18%, the SE yield of the transparent elastic solid is higher, and the smoothness of the elastomer powder is the best when the VSO molecular weight of the

* 收稿日期:2018-06-21
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

vinyl silicone oil is 3 000;In addition,when the setting temperature is 110 ℃ and $m(\text{SEE}) : m(\text{PMSQ}) = 1 : 10$ in the coating process,the CPMSQ has excellent smoothness.

Key words:silicone elastomer; surface modification; coating; smooth degree

0 引言

聚甲基倍半硅氧烷(PMSQ)也叫做甲基硅树脂微粉,具有润滑性、憎水性、耐热性、耐候性等优良性能,常常被用作化妆品、橡胶、塑料等的填料和改性添加剂,以改善其手感、光泽、疏水、润滑等性能^[1]. PMSQ^[2]虽具有许多优异的性能,但由于粒子属于纳米级,比表面积较大,很容易发生团聚形成二次粒子进而失去单一粒子的优异特性,导致其实际使用性能不佳^[2,3]. 表面修饰改性可以改善粉体粒子的耐久性、分散性,提高表面活性等,使粒子具有新的物化性质^[4],通过表面改性可以改善PMSQ的缺点,最大化其优异的性能.

例如,有机硅弹性体 SE 具有优异的滑感^[5,6],利用粉体包覆法对 PMSQ 进行表面修饰,可改善PMSQ 滑爽度欠佳的缺点,同时还可提高 SE 的分散性. 其中粉体包覆是表面改性技术中的一种特殊方法^[7],粉体包覆是利用无机物或有机物在粉体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^[8]. Cui 等^[9]用包覆物的前驱体与纳米颗粒混合,充分研磨后得到表面包覆 SiO₂ 的 CeO₂ 颗粒. Ryn 等^[10]采用溶胶-凝胶法,在 SiO₂ 颗粒表面包覆 TiO₂.

本文主要以侧链含氢硅油(PHMS)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)以及乙烯基硅油(VSO)为原料制备透明状固体有机硅弹性体^[11-13](SE),将 SE 粉末分散于七甲基三硅氧烷(SMS)制得弹性体凝胶(SEG),再进一步乳化成弹性体乳液(SEE),与PMSQ 悬浮液共混制得滑爽型硅微(CPMSQ).

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

1.1.1 主要原料

甲基三乙氧基硅烷(MTES),工业级,国泰华荣化工新材料有限公司;NH₃·H₂O (25%),分析纯,天津天力化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,天津天力化学试剂有限公司;侧链含氢硅油(PHMS),工业级,浙江汉邦化工有限公司;端基乙烯基硅油(VSO),实验室自制;铂催化剂(Pt),分析纯,上海医药化学试剂厂;乙酸锌,分析纯,天

津市福晨化学试剂厂;七甲基三硅氧烷(SMS),分析纯,建德市聚合新材料有限公司;溴化钾(KBr),分析纯,天津市福晨化学试剂厂.

1.1.2 主要仪器

热风干燥烘箱(DG-102),成都电烘箱厂;傅里叶红外光谱仪(VECTOR-22),德国 Bruker 公司;电子扫描显微镜(SEM)(Hitachi S-570),日本日立公司;三辊研磨机(S65),常州市东方精达机械厂;X-射线衍射仪(XRD);德国 Bruker 公司;粉碎机,中山荣电电器有限公司.

1.2 合成

1.2.1 PMSQ 的合成

参考文献[14]的合成方法. 在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的三口烧瓶中,按一定摩尔比加入 MTES、乙酸锌、去离子水 and 无水乙醇,搅拌均匀后用 NH₃·H₂O 调节体系 pH 至 10~11,在体系温度为 45 ℃ 的条件下反应 8 h,得乳白色液体,然后分别进行醇洗 3 次、水洗 3 次后抽滤,再于高温下烘干得粒径细小均一的白色蓬松粉末.

1.2.2 有机硅弹性体凝胶(SEG)的制备

首先将 PHMS、VTES 以及 VSO 按一定摩尔比加入烧杯中,搅拌使其混合均匀后放置于烘箱中加热处理. 待体系温度升至 78 ℃~80 ℃时,加入计量的氯铂酸催化剂,继续加热数十分钟后取出,得到透明状有机硅弹性体(SE)固体. 然后将制得的 SE 用粉碎机粉碎至蓬松白色粉末状,之后按一定质量比将 SE 分散于 SMS 中混合均匀,再将混合物用三辊研磨机研磨三次,即可得到半透明或透明状有机硅弹性体凝胶. 其合成路线如图 1 所示.

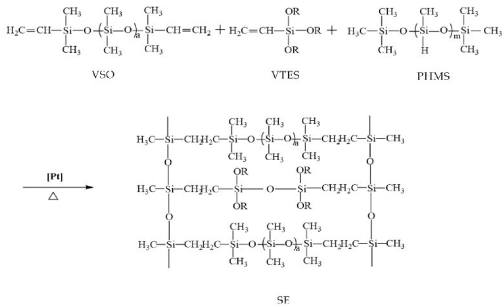


图 1 弹性体 SE 的合成路线

1.2.3 滑爽型硅微粉(CPMSQ)的制备

取少许 SEG 凝胶、计量比的乳化剂、增稠剂置

于烧杯中,搅拌使其混合均匀,缓慢滴加去离子水转相乳化至固体质量分数为 20%,制得白色乳液 SEE. 然后将 PMSQ 悬浮液和制得的 SEE 按一定质量比混合,置于超声波分散机中超声数十分钟后抽滤. 将抽滤所得的产物置于 110 ℃ 烘箱中烘干,便可得到滑爽度较好的硅微粉,即 CPMSQ.

1.3 结构表征与性能测定

1.3.1 结构表征

(1)红外光谱(IR):常温下,将 KBr 与样品混合后压片,得透明状 KBr 片,用傅里叶变换红外光谱仪测 PMSQ 的红外光谱.

(2)扫描电镜(SEM):先将小块单晶硅片粘于导电胶上,再将样品按一定摩尔比分散于无水乙醇中,取其少量于单晶硅片上. 干燥后用扫描电镜观察样品的结构.

1.3.2 性能测定

CPMSQ 滑爽度测试:随机抽取 10 位测试者,对不同滑爽度的 CPMSQ 进行盲测评价,滑爽度最佳记为 5,次之记为 4,以此类推^[15-16].

2 结果与讨论

2.1 SE 的表征及形貌分析

2.1.1 原料 PHMS 和产物 SE 的红外光谱

图 2 为原料 PHMS 和产物 SE 的红外光谱图. 由图 2 可知,1 258 cm⁻¹、1 086 cm⁻¹、793 cm⁻¹ 附近均出现了聚硅氧烷主链(-[Si(CH₃)₂O]_n-)特有的振动吸收峰;在 2 962 cm⁻¹ 处为 -CH₃ 的伸缩振动吸收峰;2 162 cm⁻¹ 为 Si-H 键较强的弯曲振动吸收峰,相比于 PHMS,产物 SE 的红外谱图中 2 162 cm⁻¹ 处 Si-H 键的特征吸收峰基本消失;说明该硅氢加成反应比较完全,即合成了预期目标产物 SE.

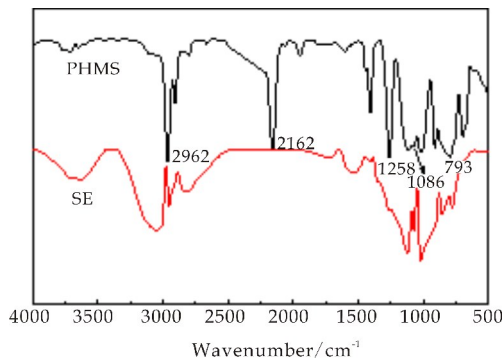
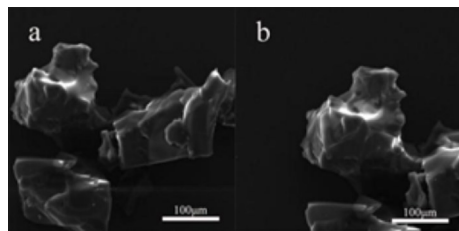


图 2 原料及产物的红外光谱

2.1.2 扫描电镜对 SE 的形貌分析

图 3 为弹性体 SE 的 SEM 图. 图 3(a)为放大

500 倍的 SEM 图,图 3(b)为放大 800 倍的 SEM 图. 微观照片呈现凝胶状且有凹陷,这主要是因为固体弹性体 SE 呈现凝胶状,非流体但具有一定的流动性,在冷却固化的过程有一定的随机性,故有些许凹陷出现. 正因为凹陷的存在,为其与其它油性物质的相容创造了有利条件和空间,易于复配,扩大了其适用范围.



(a)放大 500 倍 (b)放大 800 倍

图 3 弹性体 SE 的 SEM 图

2.2 包覆前后 PMSQ、CPMSQ 的表征及形貌分析

2.2.1 PMSQ、CPMSQ 的红外表征

图 4 为 PMSQ、CPMSQ 的红外表征. 由图 4 可看出,CPMSQ 与 PMSQ 出峰位置基本不变,仅仅是峰的强度有所变化. 相比于 PMSQ,物理包覆后的粉末 CPMSQ 红外图中出峰强度均有所增强. 例如 CPMSQ 在 2 962 cm⁻¹ 处甲基-CH₃ 伸缩振动峰稍有增强,是因为在 PMSQ 外包覆了一层修饰剂——有机硅弹性体凝胶(SEG),SEG 中就有许多甲基-CH₃ 导致峰增强. 在 1 121 cm⁻¹、1 000 cm⁻¹ 两处是 Si-O-Si 的偶合振动吸收峰,可以观察到 PMSQ 两处 Si-O-Si 的偶合振动吸收峰强度大小基本一致;CPMSQ 两处 Si-O-Si 的偶合振动吸收峰强度有所增强且差异变大. 这是由于将 SEG 乳化成乳液时,使用了具有醚键的乳化剂导致的. 结果表明,CPMSQ 较 PMSQ 出峰位置基本未变,只是峰强度强于 PMSQ,说明弹性体已以物理包覆的方式包覆于 PMSQ 表面.

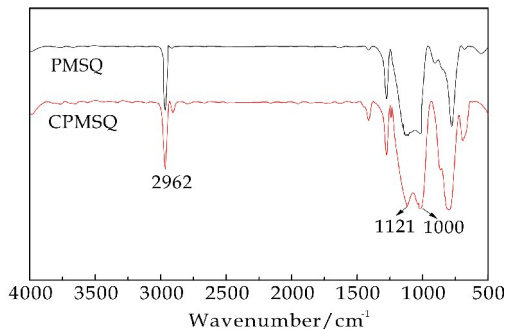
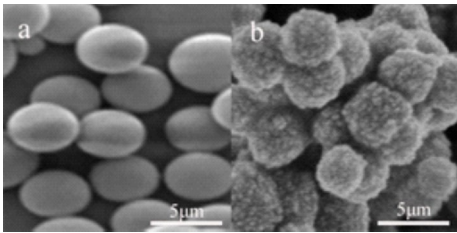


图 4 PMSQ 和 CPMSQ 的红外光谱图

2.2.2 包覆前后形貌对比

图 5 为硅微粉包覆前后形貌对比 SEM 图. 其中图 5(a)为包覆前 PMSQ 的 SEM 照片,图 5(b)为包覆后 CPMSQ 的 SEM 照片,两张图对比来看,包覆前的 PMSQ 是大小均一的光滑微球,通过修饰剂 SEG 对 PMSQ 进行表面修饰后,从图 5(b)可以观察到硅微粉表面有许多修饰剂分子包裹在 PMSQ 的表面,包覆后的 CPMSQ 的滑爽度优于未进行表面处理的 PMSQ.



(a) 包覆前 (b) 包覆后
图 5 PMSQ 和 CPMSQ 的 SEM 图

2.3 弹性体合成的影响因素

2.3.1 Si—H 含量对 SE 产率及状态的影响

硅氢加成反应中,硅氢含量(100 g 含氢硅油中 Si—H 的摩尔量)对反应物转化率有重要影响,采用单因素实验分析法控制其他条件不变,研究 Si—H 含量对 SE 产率和状态的影响,其结果如表 1 所示.从表 1 可以看出,随着 Si—H 含量的增加,SE 的产率呈先增长后下降的现象,这是因为随着 Si—H 含量的增加,PHMS 与 VSO、VTES 发生化学碰撞的机率提升,有助于提高 SE 的产率;但是当 Si—H 含量增加到一定程度时,含氢硅油中硅氢键密度增大,硅氢键进攻双键的位阻增加,在一定程度阻碍了反应的进行,从而使得产率降低^[10].从表 1 中还可以看出,SE 的状态随着 Si—H 含量的增加,由浑浊液体变化到最后的透明弹性固体,这是随着 Si—H 含量的增加,分子量减小,反应交联程度增大导致的结果.综上分析,确定 Si—H 含量为 0.18%.

表 1 硅氢含量对 SE 的状态及产率的影响

Si—H 含量/%	SE 状态	SE 转化率/%
0.12	浑浊液体	80.9
0.14	透明粘状液体	87.87
0.16	透明弹性固体	94.36
0.18	透明弹性固体	98.77
0.20	透明脆性固体	96.52

2.3.2 VTES 用量对 SE 产率的影响

控制其他变量因素恒定,探讨 VTES 用量对 SE 产率的影响其结果如图 6 所示.从图 6 可以看出,当 VTES 用量增加的过程中,SE 的产率呈先增加后减小的趋势,变化范围在 10%.这是因为随

着 VTES 用量的增加,双键的量增加,可以使得加成反应充分进行,SE 产率增加,但是双键过多时,反应物间有效碰撞会减弱,不利于得到反应完全的 SE.此外 VTES 用量对 SE 的状态也有影响,当 VTES 用量为 6%~11%时,所得 SE 为透明弹性固体,当 VTES 用量大于 11%,所得 SE 无法交联成固体,且流动性较大,为了得到较为满意的有机硅弹性体,将反应中 VTES 用量定于 8%处.

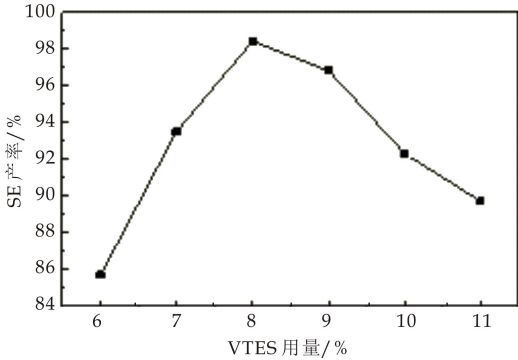


图 6 VTES 用量对 SE 产率的影响

2.3.3 不同分子量的 VSO 对 SE 滑爽度的影响

用不同分子量的 VSO 制备 SE,将制备好的 SE 固体粉碎至蓬松粉末状讨论其滑爽度结果如图 7 所示.由图 7 可看出,随着 VSO 分子量的增大,SE 的滑爽度呈先增长后下降的趋势.这是由于分子量越大分子链节越长,分子链段就越柔软,制成的 SE 也就越滑爽.然而分子量越大 VSO 的黏度也就越大,会导致 SE 产生黏腻感,所以分子量为 3 000 的 VSO 制得的 SE 滑爽度最好.

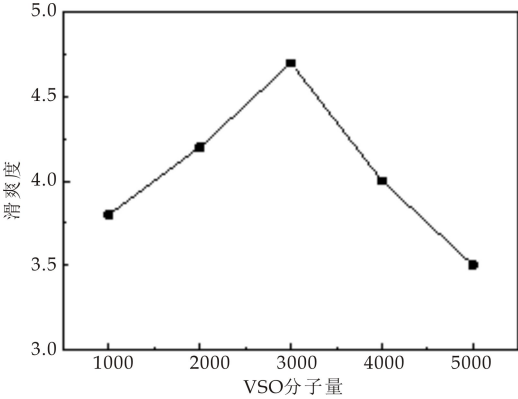


图 7 VSO 的分子量对滑爽度的影响

2.4 包覆硅微粉的影响因素

2.4.1 m(SEE) : m(PMSQ)对 CPMSQ 滑爽度的影响

图 8 为 m(SEE) : m(PMSQ)对 CPMSQ 滑爽度的影响.由图 8 可以看出,随着 m(SEE) : m(PMSQ)值的增大,CPMSQ 的滑爽度先增加后减

小,当比值为 1 : 10 时滑爽度达到最佳. 这是因为 SE 本身具有较好的滑感,其量增加时,包覆后 CPMSQ 的滑感增加;但到达一定数值后若继续增加用量,会产生油腻感影响硅粉的手感. 为了得到手感较佳的包覆型硅微粉,将 $m(\text{SEE}) : m(\text{PMSQ})$ 比值定为 1 : 10.

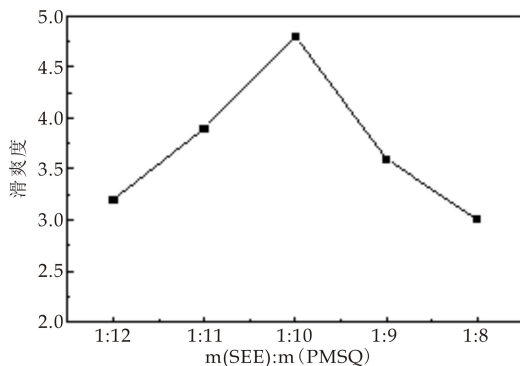


图 8 $m(\text{SEE}) : m(\text{PMSQ})$ 对 CPMSQ 滑爽度的影响

2.4.2 定型温度对 CPMSQ 滑爽度的影响

图 9 为定型温度对 CPMSQ 滑爽度的影响. 从图 9 可看出,随着温度的升高 CPMSQ 滑爽度先增长后下滑,这是因为高温可将 SEG 紧密的包覆于 PMSQ 的表面,从而增加其滑爽度. 当定型温度为 110 ℃ 时,滑爽度达到最佳,但是温度过高会破坏 SEG 的化学键使分子断裂,不利于 CPMSQ 滑爽度的增加.

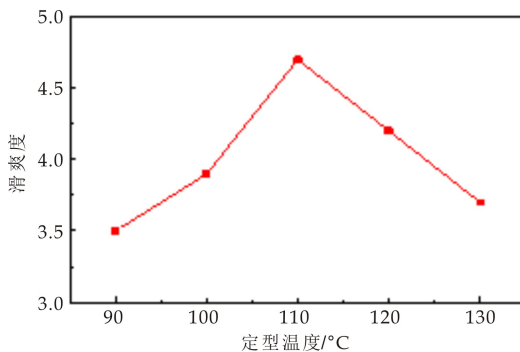


图 9 定型温度对滑爽度的影响

3 结论

(1)以 PHMS、VTES 以及 VSO 为原料制备透明状固体有机硅弹性体 SE. 通过红外表征确定得到了目标产物. 合成弹性体过程中,当 VTES 用量为 8%,PHMS 中硅氢含量为 0.18% 时制得的透明弹性固体 SE 产率较高,且当乙烯基硅油 VSO

分子量为 3 000 时得到的弹性体粉末的滑爽度最佳.

(2)将 SE 粉末分散于 SMS 制得弹性体凝胶 SEG,再进一步乳化成弹性体乳液 SEE,与 PMSQ 悬浮液共混制得滑爽型硅微粉(CPMSQ). 同时研究了最佳包覆工艺,当定型温度为 110 ℃, $m(\text{SEE}) : m(\text{PMSQ}) = 1 : 10$ 时,制得滑爽度较好的 CPMSQ.

参考文献

- [1] 幸松民,王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2000.
- [2] 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(4):288-290.
- [3] 王金敏,高 谦. 纳米 ZnO 的沉淀法制备、表征及影响因素分析[J]. 无机材料学报,2003,18(6):1 357-1 361.
- [4] 徐英明,霍丽华,赵 辉,等. 介稳态氧化钨超微粉体的水热合成与光致变色性质研究[J]. 无机化学学报,2005,21(4):538-542.
- [5] 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.
- [6] 程文静,黄建帮,张湘妮,等. 有机硅交联聚合物在个人护理品中的应用[J]. 有机硅材料,2014(2):109-113.
- [7] 尹丹娜,程文静,张 宇,等. 化妆品用有机硅凝胶的研究进展[J]. 日用化学工业,2013,43(4):309-312.
- [8] 温树林. 固体粒子表面结构设计[J]. 科学通报,1996(9):843-846.
- [9] Cui H, Hong G, Wu X, et al. Silicon dioxide coating of CeO₂ nanoparticles by solid state reaction at room temperature[J]. Materials Research Bulletin,2002,37(13):2 155-2 163.
- [10] Ryn D H, Kim S C, et al. Deposition of titania nanoparticles on spherical silica[J]. J Sol-Gel Sci Techn,2003,26(3):489.
- [11] 李永勃. 高抗撕有机硅弹性体的制备和性能研究[D]. 西安:西安科技大学,2015.
- [12] 杨丽娜,高建峰,周光强. 加成型液体硅橡胶的研究进展[J]. 有机硅材料,2011,25(6):410-413.
- [13] 李韶隆,曹光群,杨 成,等. 烷基改性有机硅弹性体凝胶的合成及表征[J]. 日用化学工业,2014,44(6):324-327.
- [14] 安秋凤,郭晓晓,李晓璐,等. 包覆型滑爽硅微粉的制备与表征[J]. 陕西科技大学学报,2017,35(5):86-91.
- [15] 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.
- [16] 李晓璐. 滑爽型聚甲基倍半硅氧烷微粉的制备与应用研究[D]. 西安:陕西科技大学,2017.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2018)06-0087-06

4-芳硫基吡喃酮类化合物的合成研究

张 金^{1,2}, 庄瑜瑜¹, 马养民^{1,2}, 邹坤岐¹, 王敏祺¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:4-芳硫基吡喃酮类化合物作为有机合成中间体及药物合成中重要的结构单元,广泛应用于药物、染料、功能性材料等领域. 采用 4-羟基吡喃酮和苯硫酚为反应底物,三乙胺(Et_3N)为碱,以二氯甲烷(DCM)为反应溶剂,在 25 °C 下搅拌 6 小时,经过碳氧键断裂,以 65%~88% 的收率获得 10 种 4-芳硫基吡喃酮类化合物. 通过核磁共振氢谱、碳谱,高分辨质谱,X-射线单晶衍射对其结构进行表征. 该合成方法底物适用性好、收率优良、操作简单,具有良好的应用价值.

关键词:4-羟基吡喃酮; 苯硫酚; 4-芳硫基吡喃酮; 碳氧键断裂

中图分类号:O626

文献标志码: A

Study of synthesis of 4-arylthio-2*H*-pyran-2-one derivatives

ZHANG Jin^{1,2}, ZHUANG Yu-yu¹, MA Yang-min^{1,2}, ZOU Kun-qi¹, WANG Min-qi¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: 4-Arylthiopyrone derivatives are widely used in medicine, dyes, functional materials and other fields as organic synthesis intermediates and significant structural units in drug synthesis. In this paper, 4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one and benzenethiol were used as reaction substrates, triethylamine (Et_3N) as base, dichloromethane (DCM) as reaction solvent, stirring at 25 °C for 6 hours, and carbon-oxygen bond was cleaved. 10 of 4-arylthiopyrone compounds were obtained in 65%~88% yield. The structure was characterized by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, HRMS and X-ray single crystal diffraction. The synthetic method was with excellent applicability, favorable yield, simple operation and applied potential.

Key words: 4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one; benzenethiol; 4-arylthiopyrone; carbon-oxygen bond cleaved

* 收稿日期:2018-05-04

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0107); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-26)

作者简介:张 金(1985—),男,黑龙江北安人,副教授,博士,研究方向:反应方法学

0 引言

吡喃酮是一类重要的六元含氧芳香杂环化合物,具有抗凝血、抗菌、抗炎、抗艾滋病毒(HIV)及增强免疫、抗氧化、清除体内过多的氧自由基并保护肝细胞等多种生物活性^[1-3],因此具有良好的临床应用价值,主要原因是它能够抑制钠、钙等离子的通道,从而控制细胞内钠、钙的浓度,调节粘附分子,细胞因子和酶蛋白在人体内的表达,与 DNA 结合从而抑制 DNA 的合成,防止脂质过氧化反应,去除氧自由基。同时,其分子内含有 C=C 双键、C=O 双键,使得该类化合物具有很强的光学性能,可以广泛应用于荧光探针,荧光增白剂,激光染料及非线性光学材料等方面^[4-6]。

近年来,为了提高吡喃酮的应用范围和价值,化学工作者对吡喃酮进行多种官能团修饰,包括硝化^[7]、卤化^[8]、芳甲酰化^[9]、磺酰化^[10]、烷基化^[11]和芳硫化^[12]等。其中吡喃酮化合物经过芳硫化后,生物活性及光学性能都有明显的提高,因此开发一种简洁、高效合成芳硫基吡喃酮类化合物的方法是十分必要的。

通过碳氧键断裂对化合物进行修饰是当前研究的焦点和热点之一。其中,利用过渡金属催化进行交叉偶联反应报道较多,如钌、镍、钯等金属。2008 年, Ackermann 等^[13]提出了一种在钌催化条件下,对甲基苯磺酰氯为磺酰化试剂、碳酸钾为碱,苯酚和苯在高温下反应生成联苯化合物的方法,如图 1 (a)所示;2014 年, Chen 等^[14]采用在磷酸钾的 1,4 二氧六环溶液中,苯酚的惰性碳氧键经过镍催化活化后与苯硼酸偶联生成联苯化合物,如图 1 (b)所示;2015 年, Dikova 等^[15]利用催化剂二氯化钯将 1,3-二羰基化合物的碳氧键活化后与苯硼酸反应,生成烯酮类化合物,如图 1 (c)所示。该类反应具有条件苛刻,底物范围窄,反应收率低等缺点,其中过渡金属催化剂的成本、毒性和对环境的影响等因素严重阻碍了金属催化发展、应用和规模化生产。因此探究出一种无需过渡金属催化,使吡喃酮得到修饰的高效方法是非常重要的,特别是底物适用性强,试剂成本低,反应条件温和,操作简便的合成过程。

基于前期本课题组关于含硫杂环化合物的合成研究^[16,17],提出了一种以 4-羟基吡喃酮和苯硫酚为底物,三乙胺为碱,在二氯甲烷溶剂中 25 ℃ 反应 6 小时,合成 4-芳硫基吡喃酮类化合物简单高效

的方法,如图 1(d)所示。

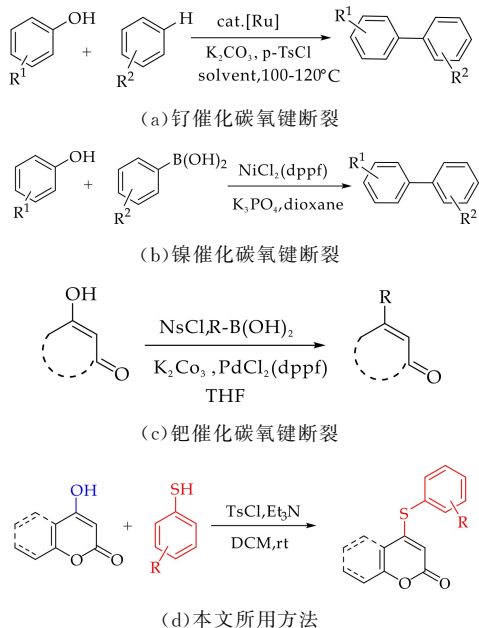


图 1 通过碳氧键断裂合成化合物

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

(1)主要试剂:6-甲基-4-羟基吡喃酮,萨恩化学技术有限公司;4-羟基香豆素,萨恩化学技术有限公司;4-甲基苯磺酰氯,萨恩化学技术有限公司;取代苯硫酚,萨恩化学技术有限公司;二氯甲烷,天津市河东区红岩试剂厂,以上试剂均为分析纯。

(2)主要仪器:旋转蒸发仪,上海亚荣科技有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司;AVANCE III 400 MHz 核磁共振仪(TMS 内标)、Impact HDQ-TOF 高分辨质谱仪、Bruker Smart APEX-II CCD X-射线单晶衍射仪,德国 Bruker 公司。

1.2 4-芳硫基吡喃酮合成与表征

以合成 6-甲基-4-(4-甲基苯硫基)-2H-吡喃-2-酮为例,向 50 mL 的圆底烧瓶依次加入 6-甲基-4-羟基吡喃酮(10.0 mmol),对甲苯磺酰氯(10.4 mmol),三乙胺(11.0 mmol),二氯甲烷(30 mL),室温搅拌,薄层色谱(TLC)监测反应进程,待反应完成,向混合溶液中加入 4-甲基苯硫酚(12.0 mmol),TLC 监测直至原料消失,停止反应。利用柱层析(乙酸乙酯和石油醚不同梯度洗脱)对产物分离纯化,粗品进一步重结晶得到纯净的化合物。

6-甲基-4-(4-甲基苯硫基)-2H-吡喃-2-酮(3a):白色晶体,¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 7.41(d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.28(d, J = 8.0 Hz,

2H), 5.87(s, 1H), 5.45(s, 1H), 2.42(s, 3H), 2.21(s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.2, 162.4, 159.6, 155.4, 136.7, 126.2, 120.8, 120.2, 111.7, 103.7, 96.0, 21.8, 20.5; HRMS calcd for: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 233.0631$, found = 233.0629.

6-甲基-4-(4-甲氧基苯硫基)-2H-吡喃-2-酮(**3b**): 白色晶体, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45(d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 6.99(d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 5.86(s, 1H), 5.42(s, 1H), 3.87(s, 3H), 2.21(s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.0, 161.7, 159.6, 159.2, 156.1, 121.5, 115.9, 113.0, 103.8, 96.8, 95.9, 55.8, 20.5; HRMS calcd for: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 249.0508$, found = 249.0502.

6-甲基-4-(4-氟苯硫基)-2H-吡喃-2-酮(**3c**): 白色晶体, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34-7.18(m, 4H), 5.87(s, 1H), 5.60(s, 1H), 2.19(s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.5, 162.6, 160.8, 160.6(d, $J_{\text{C-F}} = 246.2$ Hz), 148.8(d, $J_{\text{C-F}} = 3.3$ Hz), 122.6(d, $J_{\text{C-F}} = 9.5$ Hz), 117.2(d, $J_{\text{C-F}} = 24.0$ Hz), 97.5, 91.1, 20.4; HRMS calcd for: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{FO}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 237.0380$, found = 237.0375.

6-甲基-4-(4-氯苯硫基)-2H-吡喃-2-酮(**3d**): 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45-7.36(m, 2H), 7.07-7.02(m, 2H), 5.82(s, 1H), 5.61(s, 1H), 2.18(s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ : 162.5, 160.7, 151.4, 132.0, 130.4, 122.2, 97.4, 91.4, 20.0; HRMS calcd for: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 253.0085$, found = 253.0082.

6-甲基-4-(4-溴苯硫基)-2H-吡喃-2-酮(**3e**): 白色晶体, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48-7.42(m, 2H), 7.11-7.07(m, 2H), 5.75(s, 1H), 5.64(s, 1H), 2.17(s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ : 161.2, 160.3, 152.4, 133.4, 130.5, 123.2, 98.4, 92.4, 20.8; HRMS calcd for: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 296.9579$, found = 296.9574.

6-甲基-4-(2-氟苯硫基)-2H-吡喃-2-酮(**3f**): 白色晶体, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47(m, 2H), 7.20(m, 2H), 5.87(s, 1H), 5.39(s, 1H), 2.12(s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.2, 162.5, 160.8, 154.0(d, $J_{\text{C-F}} = 251.0$ Hz),

140.1(d, $J_{\text{C-F}} = 12.3$ Hz), 128.0(d, $J_{\text{C-F}} = 7.6$ Hz), 125.3(d, $J_{\text{C-F}} = 4.2$ Hz), 123.3, 117.6(d, $J_{\text{C-F}} = 18.3$ Hz), 96.7, 90.6, 20.0; HRMS calcd for: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{FO}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 237.0380$, found = 237.0374.

6-甲基-4-(2-氯苯硫基)-2H-吡喃-2-酮(**3g**): 白色晶体, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.36-7.18(m, 4H), 5.78(s, 1H), 5.59(s, 1H), 2.18(s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ : 160.7, 153.2, 152.5, 151.4, 145.1, 132.0, 130.4, 127.3, 122.2, 97.4, 91.4, 20.0; HRMS calcd for: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClO}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 253.0085$, found = 253.0082.

6-甲基-4-(2-溴苯硫基)-2H-吡喃-2-酮(**3h**): 白色晶体, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.39-7.35(m, 4H), 5.83(s, 1H), 5.56(s, 1H), 2.23(s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ : 163.25, 159.57, 152.37, 150.56, 136.93, 133.76, 128.32, 127.85, 120.96, 116.25, 114.82, 98.79, 21.4; HRMS calcd for: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 296.9579$, found = 296.9574.

4-(4-甲氧基苯硫基)-2H-苯并吡喃-2-酮(**3i**): 白色晶体, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.87(d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.59(t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.51(d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.35(t, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.05(d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 5.63(s, 1H), 3.87(s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ : 160.2, 157.9, 153.3, 150.8, 150.5, 136.9, 132.8, 125.0, 116.2, 113.1, 103.1, 101.5, 55.4; HRMS calcd for: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 285.0580$, found = 285.0575.

4-(4-氟苯硫基)-2H-苯并吡喃-2-酮(**3j**): 白色晶体, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67(d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.57(dd, $J = 12.4, 5.3$ Hz, 1H), 7.55(q, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.43-7.36(m, 2H), 5.76(s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ : 163.6(d, $J_{\text{C-F}} = 249.2$ Hz), 160.4(d, $J_{\text{C-F}} = 2.3$ Hz), 157.8, 155.6(d, $J_{\text{C-F}} = 14.3$ Hz), 132.0, 153.5, 124.8, 122.4(d, $J_{\text{C-F}} = 10.0$ Hz), 121.7, 119.7(d, $J_{\text{C-F}} = 2.3$ Hz), 117.5, 113.5(d, $J_{\text{C-F}} = 25.0$ Hz), 112.5, 105.7, 100.0(d, $J_{\text{C-F}} = 26.5$ Hz); HRMS calcd for: $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{FO}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 273.0380$, found = 273.0376.

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

为了得到最佳反应条件,首先选用 6-甲基-4-羟基吡喃酮和 4-甲基苯硫酚为模型反应进行探索,主要考察不同溶剂、添加碱、反应时间对该反应的影响,实验结果如表 1 所示。

表 1 反应条件优化

序号	溶剂	添加碱	时间/h	温度/℃	产率/%
1	乙醇	K ₂ CO ₃	3	25	5
2	乙腈	K ₂ CO ₃	3	25	7
3	DMF	K ₂ CO ₃	3	25	16
4	EtOAc	K ₂ CO ₃	3	25	34
5	DCM	K ₂ CO ₃	3	25	45
6	DCM	DBU	3	25	23
7	DCM	<i>i</i> -Pr ₂ EtN	3	25	69
8	DCM	Et ₃ N	3	25	68
9	DCM	Et ₃ N	6	25	85
10	DCM	Et ₃ N	9	25	67
11	DCM	无	6	25	25
12	DCM	Et ₃ N	6	35	88

首先选择极性质子溶剂乙醇作为溶剂,产物收率仅有 5%(序号 1),之后尝试乙腈, N,N-二甲基酰胺(DMF),乙酸乙酯(EtOAc)和二氯甲烷(DCM)溶剂进行反应(序号 2~5),其中在二氯甲烷中,产物收率达到 45%,主要原因是反应底物在二氯甲烷中溶解性比较好,使得反应顺利进行;以二氯甲烷为溶剂,进一步考察添加碱,实验结果表明,当加入无机碱 K₂CO₃ 和有机强碱 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)时,反应结果不理想,而 N,N-二异丙基乙胺(*i*-Pr₂EtN)和三乙胺(Et₃N)对反应的促进作用较好(序号 5-8),这主要由于无机碱在有机溶剂中溶解性较差,有机碱的溶解度较好且碱性较为合适,因此选择更为廉价 Et₃N 作为反应的添加碱;随后,考察反应时间对反应的影响.在相同条件下,反应时间从 3 小时依次增加到 6 小时、9 小时(序号 8~10).实验结果表明,反应搅拌 3 小时,通过薄层色谱分析发现原料没有消耗完全,当反应时间增加到 9 小时,时间过长,所得目标产物较少,所以 6 小时为最佳反应时间,得到 85% 的 6-甲基-4-(4-甲基苯硫基)吡喃酮;当反应体系不加碱时,收率明显下降(序号 11),说明添加碱对反应起着不可或缺的作用.将反应温度升至 35℃,反应产率并无大幅度增加(序号 12)。

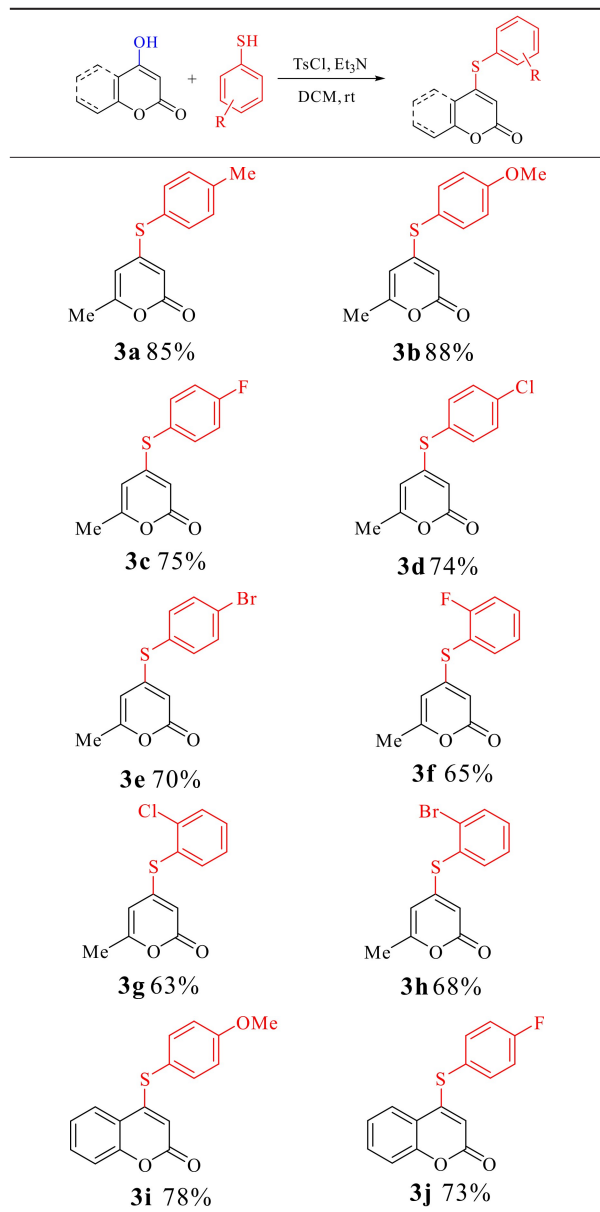
综上所述,确定最佳反应条件是以三乙胺为碱,二氯甲烷为溶剂,在 25℃ 下反应 6 小时。

2.2 底物范围研究

在最佳条件基础上,为进一步考察反应底物的适用范围,选择以 4-羟基吡喃酮与含有不同取代基的苯硫酚进行反应,以中等优良的收率合成了

10 种 4-芳硫基吡喃酮类化合物 **3a~3j**,如表 2 所示。

表 2 底物范围



当苯硫酚的 4 位分别引入给电子基团(-Me, -OMe)和吸电子基团(-F, -Cl, -Br)时,实验结果表明,连有给电子基团比吸电子基团能获得更高的收率(**3a~3e**),说明反应受电子效应的影响.同时,在苯硫酚的 2 号位分别引入氟、氯、溴基团(**3f~3h**),与 4 号位相比,收率有所下降,这可能是空间位阻的原因.进一步考察反应底物的适用性,以 4-羟基香豆素与苯硫酚反应,均获得高收率产物(**3i~3j**).结果表明,在一定反应条件下,反应底物具有较好的普适性。

2.3 机理猜想

在反应实验结果与相关文献报道基础上^[18,19],提出了一种可能的反应机理,如图 2 所

示,6-甲基-4-羟基吡喃酮在三乙胺的作用下,脱去质子,之后与对甲苯磺酰氯形成中间体 6-甲基-4-对甲苯磺酰吡喃酮酯(经过分离提纯,利用 X-射线单晶衍射对其结构表征,其结构如图 3 所示),进而与硫酚反应生成 4-芳硫基吡喃酮。猜测反应过程中硫酚对 α,β 的共轭体系进行 1,4-共轭加成后,之后发生 1,4-消除反应,最终得到 4-芳硫基吡喃酮类衍生物。

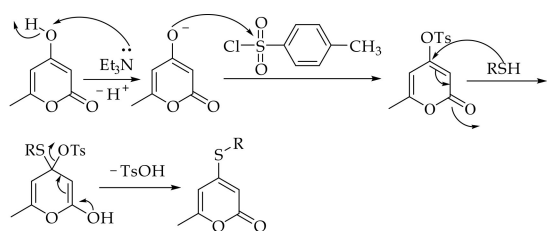


图 2 可能的反应机理

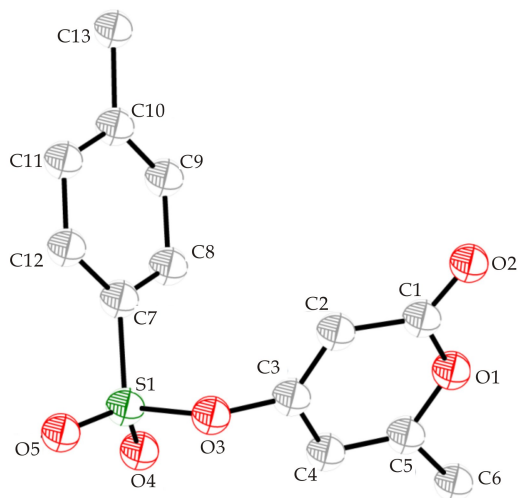


图 3 中间体 6-甲基-4-对甲苯磺酰吡喃酮酯结构图

3 结论

本文发展了一种操作简单,原子利用率高的合成 4-芳硫基吡喃酮类衍生物的方法。研究结果表明,通过以廉价的 4-羟基吡喃酮和苯硫酚为反应原料,三乙胺作为碱,在二氯甲烷溶剂中,25℃下搅拌反应 6 小时,经过碳氧键断裂,以 65%~88% 的收率获得一系列 4-芳硫基吡喃酮类化合物。该方法具有广泛的底物适用性、较高的原子经济性等优点,为高效合成含有芳硫基杂环类化合物提供一条新的途径。

参考文献

[1] Fairlamb I J S, Marrison L R, Dickinson J M, et al. 2-Pyrones possessing antimicrobial and cytotoxic activities[J].

Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2004, 12(15): 4 285-4 299.

- [2] 林红卫,李志良. 抗艾滋病新药吡喃酮类化合物的结构表征及其生物活性的定量预测[J]. 有机化学, 2003, 23(12): 1 370-1 374.
- [3] Ma Y M, Shi Q H, Kong Y. Chemical constituents of stem bark from periploca sepium[J]. Chemistry of Natural Compounds, 2007, 43(4): 497-498.
- [4] Du L P, Ni N T, Li M Y, et al. A fluorescent hydrogen peroxide probe based on a 'click' modified coumarin fluorophore[J]. Tetrahedron Letters, 2010, 51(8): 1 152-1 154.
- [5] Bailly C, Bal C, Barbier P, et al. Synthesis and biological evaluation of 4-arylcoumarin analogues of combretastatins[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2003, 46(25): 5 437-5 444.
- [6] Yuan J W, Li Y Z, Yang L R, et al. Silver-catalyzed direct Csp²-H radical phosphorylation of coumarins with H-phosphites[J]. Tetrahedron, 2015, 71(42): 8 178-8 186.
- [7] Ganguly N, Sukai A K, De S. Cerium(IV) ammonium nitrate mediated nitration of coumarins[J]. Synthetic Communications, 2001, 31(2): 301-309.
- [8] Gavara L, Boisse T, Rigo B, et al. A new method of bromination of aromatic rings by an iso-amyl nitrite/HBr system[J]. Tetrahedron, 2008, 64(22): 4 999-5 004.
- [9] Yuan J W, Yin Q Y, Yang L R, et al. Iron-catalyzed regioselective direct coupling of aromatic aldehydes with coumarins leading to 3-aryl coumarins[J]. RSC Advances, 2015, 5(107): 88 258-88 265.
- [10] Jafarpour F, Abbasnia M. A regioselective metal-free construction of 3-aryl coumarins by Csp²-H functionalization[J]. Journal of Organic Chemistry, 2016, 81(23): 11 982-11 986.
- [11] Dian L Y, Zhao H, Zhang-Negrerie D N, et al. Cobalt-catalyzed twofold direct C(sp²)-C(sp³) bond coupling: Regioselective C-3 alkylation of coumarins with (cyclo)alkyl ethers[J]. Advanced Synthesis Catalysis, 2016, 358(15): 2 422-2 426.
- [12] Wu J. Facile synthesis of 4-arylsulfanylcoumarin library through reaction of 4-tosyloxycoumarins with thiols on solid phase[J]. Chemistry Letters, 2006, 35(6): 562-566.
- [13] Ackermann L, Mulzer M. Dehydrative direct arylations of arenes with phenols via Ruthenium-catalyzed C-H and C-OH bond functionalizations[J]. Organic Letters, 2008, 10(21): 5 043-5 047.
- [14] Chen L, Lang H, Fang L, et al. Nickel-catalyzed one-pot Suzuki-Miyaura cross-coupling of phenols and arylboronic acids mediated by N, N-ditosylaniline[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2014, 2014(23): 4 953-4 957.
- [15] Dikova A, Cheval N P, Blanc A, et al. Handy protocols using vinyl nosylates in Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2015, 357(18): 4 093-4 100.

- [16] 张 金,程 佩,马养民,等. 超声辐射法合成 2-巯亚基喹唑啉-4(1H)-酮类化合物及其抗植物病原菌活性研究[J]. 有机化学, 2016, 36(6): 1 368-1 374.
- [17] Zhang J, Cheng P, Ma Y M, et al. An efficient nano CuO-catalyzed synthesis and biological evaluation of quinazolinone Schiff base derivatives and bis-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones as potent antibacterial agents against *Streptococcus lactis* [J]. Tetrahedron Letters, 2016, 57(47): 5 271-5 277.
- [18] Wang W Z, Ding Q P, Fan R H, et al. A general and efficient route to 3-amino-4-sulfanyl-coumarins via substitu-

tion and palladium-catalyzed amination of 3-bromo-4-tosyloxycoumarins[J]. Tetrahedron Letters, 2007, 48(21): 3 647-3 649.

- [19] Zhang L, Meng T H, Fan R, et al. General and efficient route for the synthesis of 3,4-disubstituted coumarins via Pd-catalyzed site-selective cross-coupling reactions [J]. Journal of Organic Chemistry, 2007, 72(19): 7 279-7 286.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 55 页)

- [10] 杨盛茹,姚喜梅,丁长河,等. 采用分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鹌鹑蛋及肉中多种喹诺酮类药物残留[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2017, 38(4): 57-63.
- [11] 王 飞,宓捷波,李淑静,等. 改良的 QuEChERS 样本前处理/高效液相色谱-串联质谱法检测猪肉中四环素类兽药的残留[J]. 分析测试学报, 2017, 36(2): 272-275.
- [12] 董祥芝,张慧芬,同 帆. 基质分散固相萃取-高效液相色谱检测黄瓜中涕灭威和异丙威的农药残留[J]. 食品工业科技, 2013, 34(11): 310-312.
- [13] 王敏娟,胡佳薇,田 丽,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡蛋中 21 种喹诺酮及四环素类抗生素残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(4): 473-476.
- [14] 朱万燕,徐文远,张 伟. 超高效液相色谱-四级杆-飞行

时间质谱法同时快速检测水产品中 37 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(2): 614-619.

- [15] 王威利,吴维辉,何绮霞,等. 高效液相-串联质谱法同时检测鸡蛋中金刚烷胺与四种氟喹诺酮类药物残留的研究[J]. 中国家禽, 2016, 38(2): 29-32.
- [16] 宓捷波,许迪明,李淑静,等. 奶粉中残留兽药的 QuEChERS 方法应用研究[J]. 食品研究与开发, 2015, 32(2): 121-125.
- [17] 吴剑平,张 婧,李丹妮,等. 分散固相萃取法结合液相色谱串联质谱法检测鸡可食性组织中泰万菌素及 3-乙酰泰万菌素残留量[J]. 中国兽药杂志, 2017, 51(8): 30-39.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 70 页)

- [27] Irwin J J, Sterling T, Mysinger M M, et al. ZINC: A free tool to discover chemistry for biology [J]. Journal of Chemical Information & Modeling, 2012, 52(7): 1 757-1 768.
- [28] Clark R D, Strizhev A, Leonard J M, et al. Consensus scoring for ligand/protein interactions [J]. Journal of Molecular Graphics & Modelling, 2002, 20(4): 281-295.
- [29] 全建波,占 培,吴英纪. HIV-1 逆转录酶抑制剂的 3D-QSAR 研究及分子设计[J]. 分析测试学报, 2016, 35(11): 1 397-1 402.
- [30] Yu S, Yuan J, Shi J, et al. HQSAR and topomer CoMFA for predicting melanocortin-4 receptor binding affinities of trans-4-(4-chlorophenyl) pyrrolidine-3-carboxamides [J]. Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems, 2015, 146: 34-41.
- [31] Yu M, Fan E, Wu J, et al. Recent advances in the DABOs family as potent HIV-1 non-nucleoside reverse tran-

scriptase inhibitors [J]. Current Medicinal Chemistry, 2011, 18(16): 2 376-2 385.

- [32] Tong J B, Zhan P, Bai M, et al. Molecular modeling studies of human immunodeficiency virus type 1 protease inhibitors using three-dimensional quantitative structure-activity relationship, virtual screening, and docking simulations [J]. Journal of Chemometrics, 2016, 30(9): 523-536.
- [33] Ragno R, Mai A, Sbardella G, et al. Computer-aided design, synthesis, and anti-HIV-1 activity in vitro of 2-alkylamino-6-[1-(2,6-difluorophenyl)alkyl]-3,4-dihydro-5-alkylpyrimidin-4(3H)-ones as novel potent non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors, also active against the Y181C variant [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2004, 47(4): 928-934.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)06-0093-05

一种基于联苯四羧酸配体的 Co 配合物的合成、表征及磁性研究

马养民, 徐 历, 康祎璠, 李远峰, 张 岭

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

摘 要:以合成具有优良性能的 3D 框架配合物为目的,选用四羧酸类 6-硝基-[1,1'-联苯]-2,2',4,4'-四羧酸(H_4L)和 1,2-双(4-吡啶基)(bpa)乙烷作为配体,与过渡金属 Co 在水热条件下合成一例具有新颖结构的配位聚合物.通过 SXRD、TGA、FTIR、PXRD 对其结构和性能进行了表征.分析表明配合物具有一维链结构,通过 6-硝基-[1,1'-联苯]-2,2',4,4'-四羧酸配体连接形成 3D 框架.配合物表现出良好的热稳定性和反铁磁性.

关键词:6-硝基-[1,1'-联苯]-2,2',4,4'-四羧酸; 1,2-双(4-吡啶基)乙烷; 聚合物

中图分类号:O611.4

文献标志码:A

Synthesis, structure and magnetic property of Co complex based on tetracarboxylic-biphenyl ligand

MA Yang-min, XU Li, KANG Yi-fan, LI Yuan-feng, ZHANG Ling

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

Abstract:In order to synthesize complex with 3D frameworks, tetrakisocarboxylic acid 6-nitro-[1,1'-biphenyl]-2,2',4,4'-tetracarboxylic acid (H_4L) and 1,2-bis(4-pyridyl) ethane (bpa) as ligand, and transition metal Co under hydrothermal conditions to synthesize a novel and unique structure. The structure and properties of the complex was characterized by SXRD, TGA, FTIR and PXRD. The analysis shows that the complexes have a one-dimensional chain structure and the 3D framework is formed through the linkage of 6-nitro-[1,1'-biphenyl]-2,2',4,4'-tetracarboxylic acid ligands. The complexes show good thermal stability and antiferromagnetic properties.

Key words:6-nitro-[1,1'-biphenyl]-2,2',4,4'-tetracarboxylic acid; 1,2-bis(4-pyridyl) ethane; polymer

* 收稿日期:2018-08-23

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JQ2041); 陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1084); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-35)

作者简介:马养民(1963—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:天然产物化学及有机合成

0 引言

金属有机框架(Metal organic frameworks)是一类由金属离子或金属簇与有机配体通过桥连形式形成的具有零维、一维、二维、三维的类沸石材料. 与传统的分子筛材料相比, MOFs 不仅结构丰富, 而且具有高孔隙率、大的比表面积以及骨架孔径尺寸可调的优异特性. 近十年来, 由于其结构多样性, MOFs 在气体吸附分离、催化、水净化、手性分子的分离、生物传感等方面有极高的应用的前景. MOFs 涉及无机化学、配位化学、有机化学、材料化学、生命科学以及计算科学等学科, 受到广大科学工作者的关注. 因此, MOFs 有望在其他领域和应用上展开新的突破^[1-11].

获得这种具有多功能的 MOF 的有效方法是自组合法, 其中金属盐和有机间隔物如羧酸类在反应釜中一锅混合. 然而这种方法存在最大的问题就是如何预测最终化合物的结构, 因为在反应过程中有诸多因素影响最后的结果, 例如金属盐与配体的比例、温度、溶剂的类型与量^[12-15].

近年来, 羧酸类配体在配位聚合物的设计合成中被作为基本构件而大量应用, 其作为构筑配位聚合物的主要有机配体具有以下优势: 羧基具有较强的配位能力, 能与各种金属配位, 形成维数不同、结构多变的配位超分子化合物; 多羧酸是构筑金属有机配位聚合物的理想构件, 因为该配体本身含有多个羧基, 当羧基去质子化后, 可自动补偿电荷, 因而避免了外来阴离子对结构的影响, 同时羧基具有多变的配位模式, 为组装结构复杂的聚合物奠定了基础.

为了制造更为复杂有趣的超分子网络, 使用不同种类有机配体和金属离子逐渐成为一种有效的策略^[16, 17]. 然而, 目前没有观察到 6-硝基-[1, 1'-联苯]-2, 2', 4, 4'-四羧酸(H_4L)作为配体与其它有机配体一起构建的框架, 选择 H_4L 作为配体有以下特点: 第一, 多羧酸有利于形成金属簇核物; 第二, 6位上的硝基基团的引入, 由于其吸电子和空间位阻效应, 对最终的结构和性质进行调控^[18].

本研究中通过使用配体 H_4L 和 1, 2-双(4-吡啶基)乙烷(bpa)构筑了一例新配合物, 对配合物进行了 SXRD、红外、热重、PXRD 分析, 对其磁性进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂: 6-硝基-[1, 1'-联苯]-2, 2', 4, 4'-四羧酸, 化学纯, 天津富宇精细化工有限公司; 1, 2-双(4-吡啶基)乙烷, 化学纯, 天津富宇精细化工有限公司; 四水合醋酸钴, 分析纯, 国药集团试剂有限公司; 蒸馏水, 分析纯, 自制.

(2)主要仪器: Bruker Smart APEX-II CCD X-射线单晶衍射仪, 德国布鲁克公司, Mo-K α 射线, $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$; VarioEL III 元素分析仪, 德国艾尔曼公司; VECTOR-22 傅立叶红外光谱仪, 德国布鲁克公司, KBr 压片, $4\ 000 \sim 5\ 00\ \text{cm}^{-1}$; MPMS-XL-7 超导量子干涉磁测量系统, 美国 Quantum Design 公司, $1.8\ \text{K} \sim 400\ \text{K}$, $-7\ \text{T} \sim +7\ \text{T}$; NETZSCH STA 449C 热重分析仪, 德国耐驰公司, 氮气保护, 升温速率 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$; Rigaku RU200 X-射线粉末衍射仪, 日本理学公司, Cu-K α 射线, $\lambda = 1.541\ 8\ \text{\AA}$, 测试角度 $5^\circ \sim 50^\circ$.

1.2 配合物 $\{[\text{Co}_2(\text{L})(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成

室温下, 称取 H_4L ($0.05\ \text{mmol}$, $0.037\ 5\ \text{g}$), bpa ($0.1\ \text{mmol}$, $0.018\ 4\ \text{g}$) 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0.1\ \text{mmol}$, $0.029\ 1\ \text{g}$), 将其置于 $25\ \text{mL}$ 的聚四氟乙烯内胆中, 加入 $10\ \text{mL}$ 的水, 搅拌混合液, 直至完全溶解, 将内胆装入反应釜, 将反应釜置于烘箱中 $130\ ^\circ\text{C}$ 反应 $48\ \text{h}$, 反应结束后, 将反应釜留在烘箱内自然降至室温, 降温结束后得到红色块状晶体, 自然条件下放干, 得到产率为 40% (基于 H_4L). 分子式为 $\text{C}_{37.33}\ \text{H}_{25.33}\ \text{Co}_{2.67}\ \text{N}_4\text{O}_{14.67}$ (921.76), 元素分析(%): 理论计算值: C: 48.64 ; H: 2.70 ; N: 6.08 . 实验值: C: 48.51 ; H: 2.88 ; N: 5.98 .

1.3 配合物晶体结构的测定

室温下将所合成的配合物晶体样品置于显微镜下, 选择大小适中无裂纹的单颗晶体. 用凡士林包裹粘贴于特制的毛细管顶端, 置于德国生产的 Bruker Smart APEX-II CCD X-射线单晶衍射仪上, 用经过石墨单色器单色纯化的 Mo-K α 射线 ($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$), 以 $\omega\ 2\theta$ 扫描方式收集衍射数据, 全部强度数据经 L_p 校正和吸收校正 (MULTI-SCAN 程序 SADABS). 最后, 晶体结构通过 SHELXTL 软件由直接法解得. 晶体的全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子等经过全矩阵最小二乘法修正至收敛, 所有的计算均由 SHELXL-97 程序包完成^[19, 20]. 配合物的晶体学数据如表 1 所示, 主要的键长键角分别如表 2 和表 3 所示.

表 1 配合物的晶体学数据表

Compound	晶体学数据
化学式	C _{37.33} H _{25.33} Co _{2.67} N ₄ O _{14.67}
分子量	921.76
晶系	Monoclinic
空间群	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	13.298(3)
<i>b</i> /Å	13.722(3)
<i>c</i> /Å	15.264(3)
β/°	115.117(3)
<i>V</i> /Å ³	2 522.0(9)
<i>Z</i>	3
ρ/(Mg/m ³)	1.821
μ/mm ⁻¹	1.391
<i>F</i> (000)	1 400
Reflections	13 241
<i>T</i> /K	296(2)
Goof	1.056
<i>R</i> [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.066 7
	<i>wR</i> ₂ =0.196 4
	<i>R</i> ₁ =0.099 0
<i>R</i> (all data)	<i>wR</i> ₂ =0.229 8
θ range for data collection	3.0 to 26.0 °
Independent reflections	4 987 [<i>R</i> _{int} =0.054]
Largest diff. peak and hole	1.218 and -1.227 e. Å ⁻³

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

表 2 配合物的主要键长数据表

主要键长数据/Å	
Co(1)-O(2) # 1	1.985(4)
Co(1)-O(3)	1.937(4)
Co(1)-O(1)	1.949(4)
Co(1)-O(8) # 2	1.928(4)
Co(2)-O(5) # 3	2.087(4)
Co(2)-O(6) # 4	2.112(4)
Co(2)-O(11)	2.126(4)
Co(2)-N(2)	2.156(5)
Co(2)-N(1)	2.171(5)
Co(2)-O(4)	2.181(4)

表 3 配合物的主要键角数据表

主要键角数据/°	
O(8) # 2-Co(1)-O(3)	107.4(2)
O(8) # 2-Co(1)-O(1)	104.04(19)
O(3)-Co(1)-O(1)	108.78(19)
O(8) # 2-Co(1)-O(2) # 1	107.7(2)
O(3)-Co(1)-O(2) # 1	106.28(19)
O(1)-Co(1)-O(2) # 1	121.95(18)
O(5) # 3-Co(2)-O(6) # 4	87.31(17)
O(5) # 3-Co(2)-O(11)	172.86(16)
O(6) # 4-Co(2)-O(11)	89.60(17)
O(5) # 3-Co(2)-N(2)	96.54(18)
O(6) # 4-Co(2)-N(2)	94.89(18)
O(11)-Co(2)-N(2)	90.13(18)
O(5) # 3-Co(2)-N(1)	86.11(18)
O(6) # 4-Co(2)-N(1)	86.36(18)
O(11)-Co(2)-N(1)	87.28(18)
N(2)-Co(2)-N(1)	177.1(2)
O(5) # 3-Co(2)-O(4)	100.30(16)
O(6) # 4-Co(2)-O(4)	172.10(17)
O(11)-Co(2)-O(4)	82.61(16)
N(2)-Co(2)-O(4)	86.41(17)
N(1)-Co(2)-O(4)	91.99(17)

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

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

单晶 X 射线衍射表明配合物是一个三维的网状结构,单斜晶系,*P*2₁/*c* 空间群.如图 1 所示,其不对称结构单元包含两个晶体学独立的 Co²⁺,一个完全脱质子的 L⁴⁻ 配体,一个 bpa 配体. Co(1)离子与四个 L⁴⁻ 配体中四个氧原子配位,形成了四面体几何构型. Co(2)采用了六配位的八面体的配位构型,其中两个氮原子来自两个 bpa 配体,三个氧原子来自三个 L⁴⁻ 配体上的羧基基团,另外的一个氧原子来自配位水分子. 其中 Co—O 键长范围为 1.928(4)~2.181(4) Å, Co—N 键长范围为 2.156(5)~2.171(5) Å,两个 Co 原子间的距离为 4.725 6(13) Å.

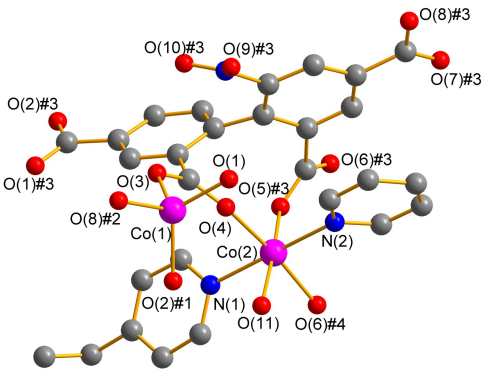


图 1 Co²⁺ 的配位环境图(对称代码: # 1 -*x*, 2-*y*, -*z*; # 2 *x*, 1+*y*, *z*; # 3 -*x*, 1/2+*y*, 1/2-*z*; # 4 1+*x*, 3/2-*y*, -1/2+*z*)

在配合物中,bpa 配体的 N 原子与 Co(2)配位形成一维链(如图 2 所示),Co(1)和 Co(2)通过两个双齿桥连的羧基连接形成了 Co₂(COO)₂ 次级构筑单元,每个 SBUs 通过配体 L⁴⁻ 的羧基与周围的 SBUs 连接形成了一维链. 如图 3 所示,两种互相垂直的一维链通过 Co(2)作为节点交叉组合成二维层状结构如图 4 所示. 从 *b* 轴来看,配体 L⁴⁻ 上的羧酸氧不仅形成 Co₂(COO)₂ 次级构筑单元,而且将相邻的层连接起来,形成三维网状结构,如图 5 所示. 图 6 为配合物的拓扑结构图,每个 L⁴⁻ 配体连接 6 个 Co²⁺,Co(1)与 4 个 L⁴⁻ 配体连接,Co(2)与 2 个 L⁴⁻ 配体和 2 个 bpa 配体连接,如果将金属离子和配体 L⁴⁻ 作为节点,三维结构可以简化成(4,4,6)连接的拓朴网,点符号为 {4;5⁻⁴;8} {4⁻⁴;5;6} {4⁻⁵;5⁻⁴;6⁻²;7⁻⁴}.

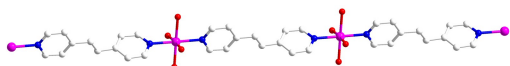


图 2 配体 bpa 形成的一维链

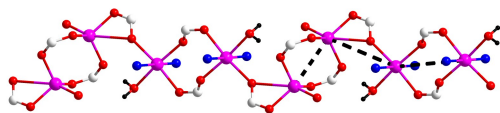


图 3 次级构筑单元形成的一维链

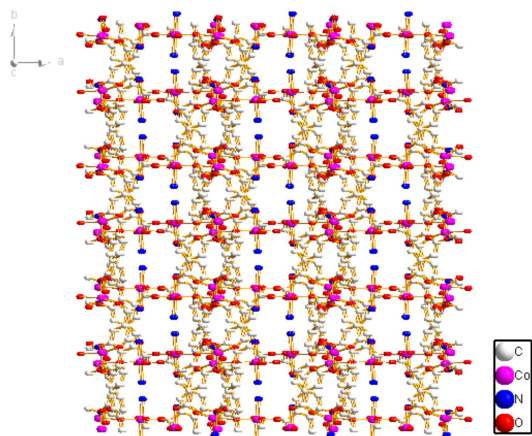


图 4 配合物二维层状图

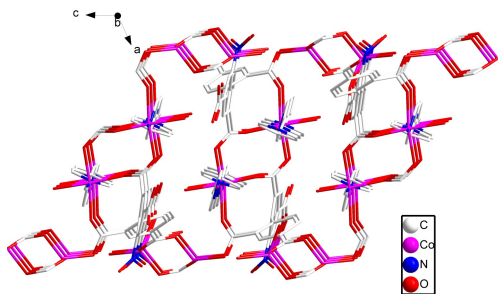


图 5 配合物三维网状图

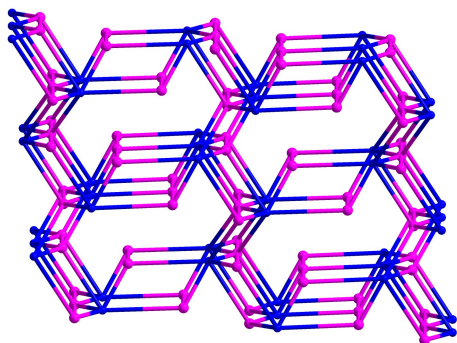


图 6 配合物拓扑结构图

2.2 配合物的红外分析

以 KBr 为基质, 4 000~500 cm^{-1} 范围内测定了配合物的红外光谱, 结果如图 7 所示. 谱图主要数据为: 3 494 cm^{-1} , 1 609 cm^{-1} , 1 359 cm^{-1} , 820 cm^{-1} , 794 cm^{-1} , 713 cm^{-1} . 其中 3 494 cm^{-1} 处的吸收峰为水分子的羟基伸缩振动峰; 质子化的羧酸酯基团没

有预期的 1 730~1 690 cm^{-1} , 说明 H_4L 在与 Co^{2+} 反应中完全去质子化^[21]. 1 609 cm^{-1} 和 1 359 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于羧酸根的不对称伸缩振动和对称伸缩振动. 820~713 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环上的 C—H 以及 bpa 的 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动.

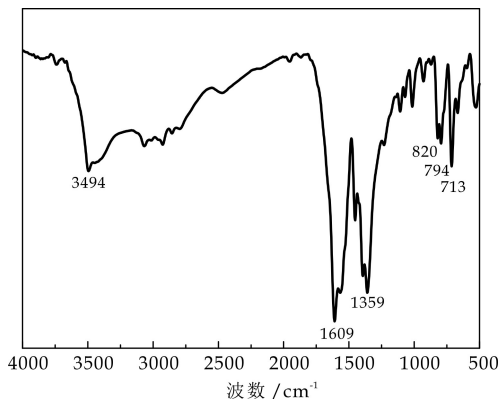


图 7 配合物的红外光谱图

2.3 配合物的 PXRD

为了保证性质测试的准确性, 在进行性质测试前对所合成的配位聚合物的纯度进行了表征. 在常温下用 Cu-K α 射线 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) 在 5 °~50 °范围对配合物的晶体粉末样品进行 X-射线粉末衍射分析, 收集配合物的粉末衍射数据与单晶模拟的理论 X-射线进行对比分析, 结果如图 8 所示. 从图 8 可以看出, 二者的峰位置基本吻合, 这说明了合成的配合物是单一的晶相, 所合成产物纯度较高, 可用于后续性质测试研究.

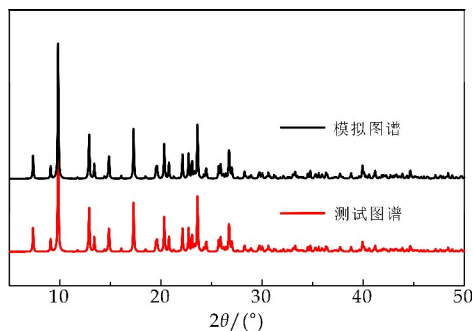


图 8 配合物的 PXRD 图

2.4 配合物的热稳定性分析

为了研究配合物的热稳定性, 在氮气的保护下对其固态样品进行了热分析 (TGA), 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为 30 $^{\circ}\text{C}$ ~800 $^{\circ}\text{C}$, 如图 9 所示. 配合物从室温到 300 $^{\circ}\text{C}$ 出现了一个失重平台, 失重百分比为 5.25% (理论值为 5.08%), 对应于水分子的失去. 当温度超过 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 可以观察到重量快速地下降, 这主要是配体有机骨架的迅速坍塌和分解.

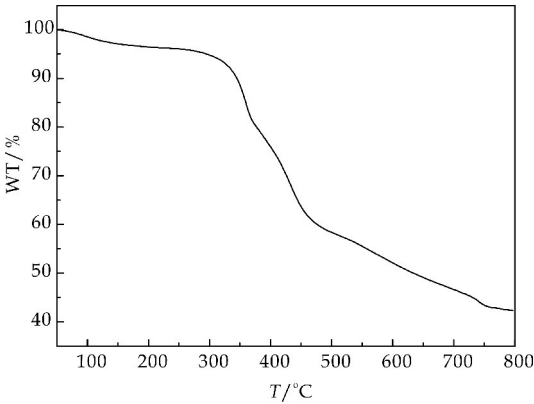


图 9 配合物的热重曲线图

2.5 配合物的磁性分析

在 2 K 和 0~5 T 磁场范围内测试了配位聚合物的 $M\sim H$ 曲线,如图 10 所示.随着磁场强度的增大,配合物的磁矩也逐渐增大,到 5 T 时为 $2.71\text{ N}\beta$,没有达到磁化饱和.

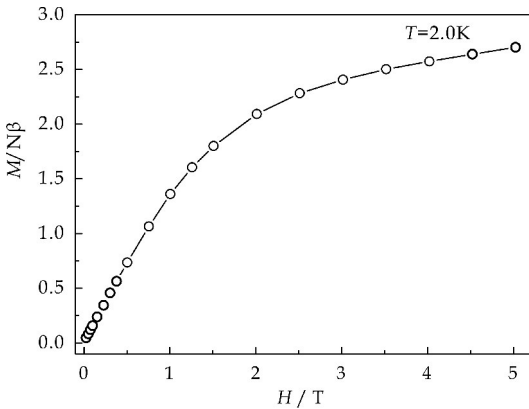


图 10 配合物的 $M\sim H$ 图

在 0~20 K,2 000 Oe 磁场强度下测试了配位聚合物的变温磁化率.如图 11 所示,配位聚物的 $\chi_M T$ 值逐渐下降,这种下降趋势可能是 Co^{2+} 之间的反铁磁相互作用造成的.

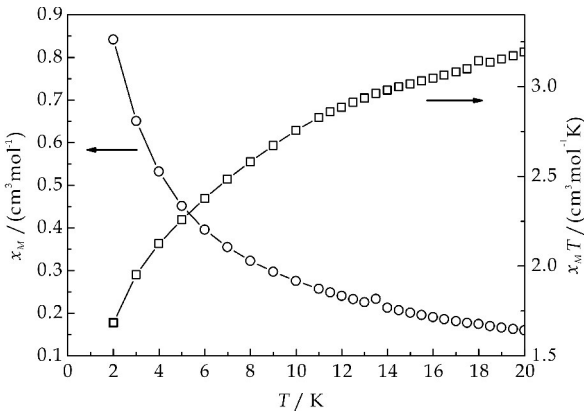


图 11 配位聚合物的 $\chi_M T$ 图

3 结论

以 6-硝基-[1,1'-联苯]-2,2',4,4'-四羧酸和 1,2-双(4-吡啶基)乙烷作为配体与过渡金属 Co 在水热条件下合成了具有独特结构配合物,结构分析表明两种配体分别与 Co 形成一维链,再由 6-硝基-[1,1'-联苯]-2,2',4,4'-四羧酸将链接成层,该羧酸配体继续将层连接成三维网状结构,加强了配合物的热稳定性,磁性测试表明该配合物具有反铁磁性.

参考文献

[1] Zhou H C, Jeffrey R L, Oma M Yaghi. Introduction to metal-organic frameworks[J]. Chem. Rev, 2012, 112(2): 673-674.

[2] Zhai R, Jiao F L, Lin H J, et al. Progress in metal-organic frameworks[J]. Chin. J. Chromatogr, 2014, 32(2): 107-116.

[3] Myunghyun P S, Hye J P, Thazhe K P, et al. Hydrogen storage in metal-organic frameworks [J]. Chem. Rev, 2012, 112(2): 782-835.

[4] Marc P T. Porous inorganic membranes for CO₂ capture: Present and prospects [J]. Chem. Rev, 2014, 114(2): 1 413-1 492.

[5] Jared B D, Gregory W P. Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals[J]. Chem. Rev, 2014, 114(11): 5 695-5 727.

[6] Yoon M, Srirambalaji R, Kimoon K. Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis [J]. Chem. Rev, 2012, 112(2): 1 196-1 231.

[7] Yao H, Christopher S, Omar M Yaghi, et al. A combined experimental-computational investigation of methane adsorption and selectivity in a series of isorecticular zeolitic imidazolate frameworks [J]. J. Chem. Phys, 2013, 117(20): 10 326-10 335.

[8] Li D S, Ke X J, Zhao J, et al. Unusual 3D ZnII coordination networks with mixed tetrahedral and square-planar building units; From 2-fold interpenetrating bbf architecture to self-penetrating 86 topological frameworks[J]. CrystEng-Comm, 2011, 13(10): 3 355-3 359.

[9] Chen S Y, Yang E, Xie C L, et al. Synthesis, structure and luminescent property of a new Zn (II) coordination polymer based on 1,3,5-benzenetricarboxylate and 4,4'-bipyridine ligands[J]. Chin. J. Struct. Chem, 2015, 34(2): 235-240.

[10] Liu K, Zhou J M, Li H M, et al. Cheng, P A series of CuII-LnIII metal-organic frameworks based on 2,2'-bipyridine-3, 3'-dicarboxylic acid: syntheses, structures, and magnetic prSoperties[J]. Cryst. Growth Des, 2014, 14(12): 6 409-6 420.

(下转第 115 页)

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0098-05

渤海稠油油田聚合物驱阶段注采特征研究

敖文君¹, 阚 亮¹, 田津杰¹, 王成胜^{1,2}, 陈 斌¹, 吴雅丽¹, 吴彬彬¹

(1. 中海油能源发展股份有限公司 工程技术分公司, 天津 300452; 2. 海洋石油高效开发国家重点实验室, 北京 100028)

摘 要:渤海某一油田为普通稠油油田,在注聚过程中出现了产液下降过快,含水率高,产能释放困难等问题,本文利用室内物理模拟与数值模拟方法,并结合理论分析,根据目标油田的油藏特征,研究了在直接注聚,含水率分别为 42%、58%以及 75%时转聚时机下,聚合物驱过程中的含水率、产液指数以及采油量的变化规律,同时研究了适合目标油田最佳的开采方式. 结果表明:四个注聚阶段的最终采收率分别为 61.75%、59.24%、57.12%、56.44%,注聚越早采收率越高,且最低含水率值越小,水驱不同时刻转聚驱后,产液指数均下降,但注聚时机越晚,产液指数降低范围越大,且产液指数上升越晚,提早注聚,有利于降低注聚过程中产液下降过快的问题. 数值模拟结果表明,注聚后,原油在油层内富集成油墙,向边井、角井运移,使生产压差增大,产液指数降低. 通过对比不同聚合注入方式,表明聚合物梯次降浓度注入,其最终的采收率比单一段塞及梯次增浓度注入分别提高 4.58%、3.21%,聚合物梯次降浓度注入,对高渗层封堵效率更高,中低渗透层可以得到更好的动用.

关键词:稠油油田; 聚合物驱; 注聚时机; 产液指数; 注采特征
中图分类号:TE357 **文献标志码:**A

Study of the performance characteristics of injection and production on different stages in polymer flooding of Bohai heavy oil field

AO Wen-jun¹, KAN Liang¹, TIAN Jin-jie¹, WANG Cheng-sheng^{1,2},
CHEN Bin¹, WU Ya-li¹, WU Bin-bin¹

(1. CNOOC Enertech-Drilling & Production Co., Tianjin 300452, China; 2. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Beijing 100028, China)

Abstract: During the process of polymer flooding, problems such as excessive liquid production, high moisture content and difficult release of production capacity were encountered in Bohai heavy oil field. In this paper, based on the reservoir characteristics of the target oil-field, the variation law of water cut, liquid production index and oil recovery are studied, under the conditions of direct polymer flooding, or polymer flooding with water cut of 42%, 58% and 75% respectively, through indoor physical simulation and numerical simulation method. The results showed that the final recovery rates of the four polymer injection stages

* 收稿日期:2018-07-26
基金项目: 国家科技重大专项项目(2016ZX05025-001-003); 中国海洋石油总公司科研项目(CNOOC-KJ 135 KJXM NFGJ 2016-04)
作者简介:敖文君(1989—),男,天津人,工程师,研究方向:提高采收率与油气田开发

were 61.75%,59.24%,57.12% and 56.44% respectively. The earlier the polymer injection, the higher the recovery and the smaller the minimum water cut. After polymer flooding at different times,the index of liquid production decreases,but the later the injection time is,the larger the decreasing range of the index of liquid production is,and the later the index of liquid production rises,the earlier the injection is,which is helpful to reduce the problem of rapid decline of liquid production in the process of polymer flooding. The numerical simulation results show that after polymer injection,crude oil enriches in the reservoir and forms oil wall,migrates to side wells and angle wells,which increases the production pressure difference and decreases the liquid production index. By comparing different polymer injection modes,it is shown that the best polymer injection mode is step-down concentration injection, and the ultimate recovery is 4.58% and 3.21% higher than that of single slug and step-up concentration injection, respectively. The polymer step-down concentration injection has higher plugging efficiency for high permeability layer and better utilization for medium and low permeability layer.

Key words:heavy oil field; polymer flooding; polymer injection time; liquid production index; injection production characteristics

0 引言

聚合物驱是渤海稠油油田高效开发的方式之一,聚合物驱通过增加水相的粘度,改善流度比,从而可以有效的提高波及效率,降低残余油饱和度,提高原油采收率^[1-3].影响聚合物采出程度的因素有很多,如注入时机、注入参数、储层非均质性、聚合物溶液性能、地层流体性质等,不同的因素会对聚合物驱开采效果不同^[4-6].但与陆地油田不同,海上油田因受到开发时间和空间的限制,海上平台空间小,且开发寿命有限、开发投资风险也高^[7,8].因此,相比于陆地油田一般在水驱 98%以后才开始转注聚合物,海上油田为了在较短的时间内取得最大的经济效益,其注聚时机更早,注聚时机是影响海上聚合物驱较重要的一个因素.

本文以渤海某一注聚普通稠油油田为基础,该油田具有密度大,粘度高、胶质沥青含量高等特点,属于重质稠油,地层原油粘度在 37.5~154.2 mPa·s之间,平均地层原油粘度为95.2 mPa·s,同时,该油田区块非均质性严重,孔隙度在 28%~35%之间,平均孔隙度 31%,渗透率主要分布在 250~6 500×10⁻³μm²之间,具体可分为低、中、高三个区间,渗透率变异系数范围为 0.2~1.0,平均变异系数为 0.62,主要渗透率级差范围为 3~13,平均渗透率级差为 6.该油田在早期(含水率<75%)开始注聚,注聚后产液下降 20%~34%,含水平稳,产油下降 36%~48%,严重影响了聚驱的效果.同时在聚合物驱的过程中,因油层非均质性强,聚合物的注入使渗

流阻力增加,注聚井压力升高,油井产能释放困难,因此有必要针对该目标油田的特征,开展聚合物驱阶段产液变化特征,为海上注聚油田产液下降以及含水上升等问题提供指导意见.本文以该油田为基础,通过室内物理模拟实验与数值模拟方法,研究了不同注聚时机下,聚合物驱过程中含水率、压力、产液指数以及驱油效果的变化特征.

1 实验部分

1.1 实验装置及参数

物理模拟驱油实验装置主要由驱替系统(ISCO 高压高精度柱塞泵)、加热保温系统(FY-3 型恒温箱)、压力采集系统(精密压力传感器,精度 0.0001MPa)、以及液量采集系统组成,驱替系统、加热保温系统以及压力控制系统通过计算机实时监测注入液量、温度以及压力等数据的变化,减少误差,保证测量精度.实验参数主要如表 1 所示.

表 1 实验参数

实验材料	规格物性
岩心尺寸/cm	4.5 * 4.5 * 30
岩心渗透率/md	4 000/1 500/600
孔隙度/%	30~32
初始含油饱和度/%	77~78
聚合物浓度/(mg/L)	2 000
聚合物剪切后粘度/(mPa·s)	55~58
模拟油粘度/(mPa·s)	70
模拟水矿化度/(mg/L)	6 072.18
注入速度/(mL/min)	0.87
实验温度/℃	65

1.2 实验方案

岩心饱和油后进行驱油实验,方案一,直接注 0.3 PV 聚合物后转后续水驱实验,至含水率为 98%;方案二、三、四,当产出端含水率分别为 42%、58%、75%时,转注聚合物溶液 0.3 PV,然后再后续水驱至含水率 98%,记录整个驱替过程中压力、产液量、产油量的变化,并计算得到含水率、产液指数的变化规律以及驱油效率。

1.3 实验结果与分析

1.3.1 不同注聚时机下,含水率的变化特征

从图 1 的含水率变化曲线可以看出,饱和油后直接注聚时,注入聚合物 0.28 PV 后油井才开始见水,而在含水 42%、58%、75%时转注聚合物方案下,油井在注水 0.08 PV 左右时就见水,采用直接注聚方式,油井见水时间得到很大推迟,这也保证了直接注聚采收率更高,其原因是,直接注聚时,聚合物体系直接进入高渗透率层,对高渗透率层进行了有效的封堵,转水驱后,因发生剖面反转^[9],使中、低渗透率层在水驱初始阶段就得到了有效的动用。

在直接注聚条件下,油井见水后,含水率迅速单调上升,没有出现含水率曲线的下降漏斗现象。随着注聚合物前水驱注入量的逐渐增加,含水率曲线具有下降漏斗现象。同时可以看出,转注聚时间越早,含水率曲线下降漏斗最低值越下,水驱含水率 42%、58%、75%条件下,下降漏斗的最低含水率分别为 27.27%、38.75%以及 44.72%。由此可见,越早注聚,越有利于含水率的降低,对于海上油田,在油藏条件与经济条件允许的情况下,应尽可能的采取早期注聚。

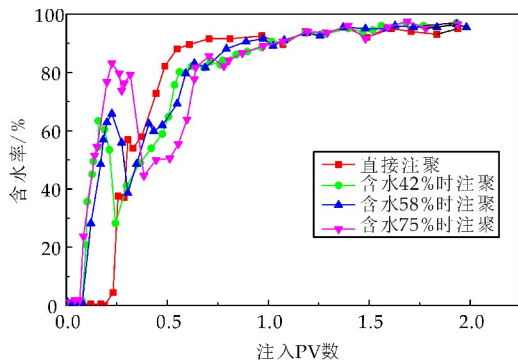


图 1 不同注聚时机下含水率的变化曲线

1.3.2 不同注聚时机下,采出程度与产油量的变化特征

图 2、图 3 为不同注聚时机条件下,驱油效率与产油量的对比曲线。由图 2 可知,转注聚时机越早,采收率越高,且达到同一采收率所需要的注入

体系 PV 数越少。结合图 3 的产油量变化曲线也可以看出,注聚时机越早,产油量的高产期越早,这是因为注聚时机越早,高渗透率层得到有效封堵,中、低渗透率层动用程度越早,聚合物段塞在高渗透率层吸附滞留时间更长,中、低渗透率层中更多原油被驱替^[10,11],油井见水更晚,使得低含水以及无水的稳定产油期得到延长。这与含水率变化曲线中的下降漏斗具有相对应的关系,也说明了对于海上油田,由于平台寿命比陆地油田短,从加快开采速度、日产油量以及无水与低水产油期考虑,在较低含水期转注聚合物,在保证经济效益的同时,还可以明显的提高原油采收率。

但提早转注聚的时机还要根据目标油田的实际特征进行,虽然注聚时机越早,油田最终的采收率越高,但同时,注聚时机越早,所造成的井底压力会越高,早期投入的设备与设施成本也会更高,因此,油田在早期注聚时,一般都会先进行注水开采一段时间,以此来防止早期注聚井底压力过高的问题。针对渤海稠油油藏出现的产液下降,产能释放困难等问题,在采取提早转注聚时机时,应同时考虑油藏现阶段开采特征及经济效益进行选择。

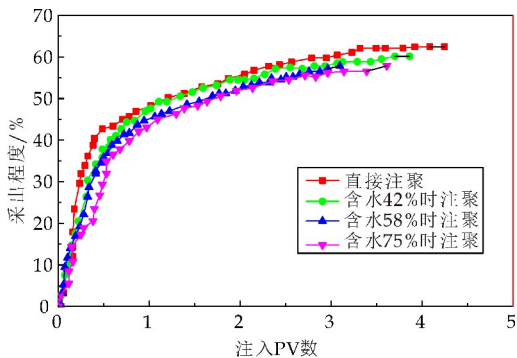


图 2 不同注聚时机下采出程度的变化曲线

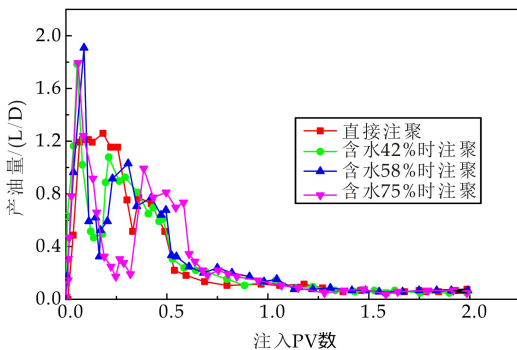


图 3 不同注聚时机下产油量的变化曲线

1.3.3 不同注聚时机下,产液指数的变化特征

对于注聚油田,聚合物驱过程中的产液变化规律一般通过油田开发过程中的产液指数的变化来判断,针对渤海注聚油田产液下降问题,对比分析了不同注聚时机下,注聚合物过程中产液指数的变

化规律(如图 4 所示). 结果表明,在水驱阶段,产液指数随体系注入 PV 数的增加,而迅速上升,注入聚合物后,产液指数快速下降,在注聚结束进行后续水驱时,产液指数又立刻增大. 产生这种变化的主要原因是,注入聚合物后,因体系粘度增加,聚合物体系对原有的高渗层进行封堵,注入压力升高,原油在储层内聚集,并形成了油墙^[12],受到聚合物的挤压,缓慢向生产井运移,导致生产井产液量降低,而注入井压力升高,所以产液指数较低.

同时还可以看出,产液指数随注聚时机的延后,下降延后,从注入聚合物开始,在体系注入 PV 数小于 2.0 PV 时,转注时机越早,产液指数越高,体系注入 PV 数大于 2.0 PV 后,转注时机越早,产液指数越低,这与含水率的以及采出程度变化曲线具有相似的关系. 因此针对产液量下降问题,可以根据目标油田的实际生产特征,选择合理的转注时机进行提早注聚,避免产液下降太低,影响最终的开采效果.

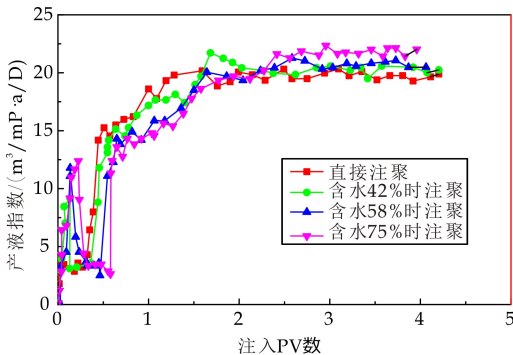


图 4 不同注聚时机下产液指数的变化曲线

2 数值模拟

结合油田的实际生产状况,选取注聚时机为含水率 70% 时,利用 Eclipse 数值模拟软件建立数值模拟模型进行产液特征研究,并对比了不同注采方式对开采效果的影响.

2.1 模型参数

数值模型为三层非均质平面模型,网格数 $71 \times 71 \times 3$ (井距 350 m),渗透率分别为 3 700 mPa·s、1 600 mPa·s、600 mPa·s,注聚主要开发参数为注聚浓度 2 000 mg/L、粘度 12 mPa·s,残余阻力系数 1.5,注采比 1:1,不可及孔隙体积 0.18.

2.2 数值模拟结果

图 5、图 6 为通过数值模拟得到的注入过程中,不同井压力、含水率以及产液指数的变化规律. 从图 5 可以看出,注入 0.3 PV 聚合物后,注入井压力快速上升,但生产井含水率并不是随聚合物的

注入立刻就降低,而是有一定的延迟时间,而生产井的井底压力在注入聚合物后出现了下降的现象,产生这种变化的原因是,在注入聚合物后,因聚合物溶液粘度高,并不像注入水一样,已经在油藏内形成了优势通道,而是在注入井附近聚集,并向注入井周围波及,扩大了注入体系的波及范围. 产生的结果是原油在油层内富集聚并,逐渐形成油墙,在聚合物的作用下,油墙被推向生产井方向移动,生产井的能量得不到补充,这样当油墙推至边井角井附近时,边井、脚井含水率开始下降,同时井底压力也下降.

结合图 6 产液指数的变化规律也可以看出,产液指数与含水率的变化具有同步的关系,注一定量聚合物后产液指数才开始下降,聚驱结束后转后续水驱后,产液指数开始快速上升. 而只水驱,不注聚合物时,并不会出现产液指数下降的现象^[13,14],由此也可以说明,聚合物驱过程中的产液下降是一个正常的现象,但产液下降有一个合理的下降范围. 超过或者低于这个范围都有可能是产液下降异常,因此,有待进一步研究聚合物驱异常的影响因素,确定产液下降的合理幅度,才能更好的解决海上聚驱油田产液下降的问题.

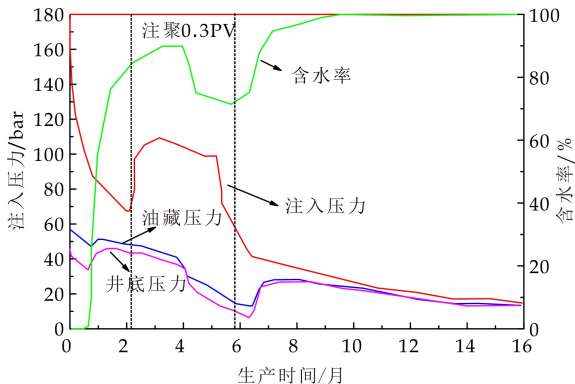


图 5 注入压力与含水率的关系曲线

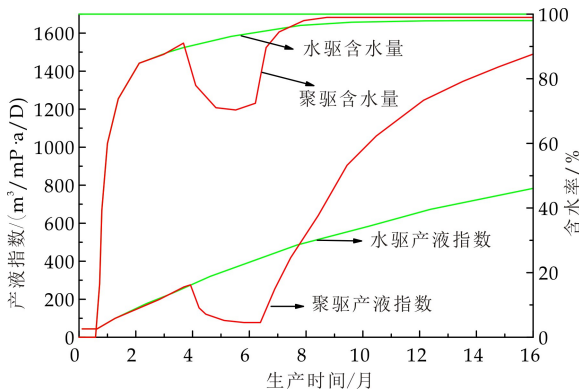


图 6 产液指数与含水率的关系曲线

3 注采方式对开采效果的影响

目前渤海该目标油田的注聚时机为含水率 70%时转注聚,针对该目标油田注聚注采特征的变化,在此基础上,研究了不同的段塞组合方式对开采效果的影响。注采方式为以下三种:

方案一:水驱至含水 70%+注 0.3 PV 聚合物(浓度 1 750 mg/L)+后续水驱至含水 98%;

方案二:水驱至含水 70%+注 0.1 PV 聚合物(浓度 2 250 mg/L)+ 0.1 PV 聚合物(浓度 1 750 mg/L)+ 0.1 PV 聚合物(浓度 1 000 mg/L)+后续水驱至含水 98%;

方案三:水驱至含水 70%+注 0.1 PV 聚合物(浓度 1 000 mg/L)+ 0.1 PV 聚合物(浓度 1 750 mg/L)+ 0.1 PV 聚合物(浓度 2 250 mg/L)+后续水驱至含水 98%。

不同段塞组合方式对采收率的影响见表 2 所示。由表 2 可知,三种段注入方式下,最终的采收率分别为 49.69%、54.24%、51.06%,变黏度多段塞注入提高采收的程度均比单一段塞高,但驱油效果最好的是段塞组合方式是先高黏度,再阶梯低粘度驱,其最终采收率比其余两种方式分别提高 4.58%、3.21%,其原因是先高浓度驱,可以优选对高渗透率层进行有效封堵,低浓度聚合物可以顺利进入中、低渗透率层,极大提高了中、低渗透率层的驱油效率,如果先低浓度、再高浓度,则低浓度的聚合物对高渗透率层难以形成有效封堵,会沿高渗层突出,导致低渗透率层的原油难以采出。

表 2 不同注采方式的开采效果

方案	水驱	聚合物驱	后续水驱	最终采收率/%
1		0.3 PV 聚合物(浓度 1 750 mg/L)		49.69
2	70%	0.1 PV 2 250 mg/L 聚合物+ 0.1 PV 1 750 mg/L 聚合物+ 0.1 PV 1 000 mg/L 聚合物	98%	54.27
3		0.1 PV 1 000 mg/L 聚合物+ 0.1 PV 1 750 mg/L 聚合物+ 0.1 PV 2 250 mg/L 聚合物		51.06

4 结论

(1)直接注聚,含水率曲线不会出现下降漏斗。水驱后转注聚合物,注聚时机越早,最终的采收率程度越高,产油量的高产期越早,且生产井见水更晚,含水率下降漏斗值越低。但不同油藏地质条件有差异,应根据不同油藏的特征选取合适的转注时机。

(2)物理实验与数值模拟表明,注聚合物后都会出现产液指数下降的现象,且产液指数随注聚时机的延后,下降延后,在一定量的注入体系范围内,转注时机越早,产液指数越高,注入体系超过该范围后,转注时机越早,产液指数越低。

(3)对于目标油藏,最佳的开采注入方式是聚合物梯次降浓度注入,其最终的采收率比单元段塞及梯次增浓度注入分别提高 4.58%、3.21%,聚合物梯次降浓度注入,对高渗层封堵效率更高,中低渗透层可以得到更好的动用。

参考文献

[1] 王智林,杨胜来,雷 浩,等. 海上厚油层注聚时机对波及效率及前缘的影响研究[J]. 科学技术与工程,2017,17(2):197-202.

[2] 沈 非,程林松,黄世军,等. 不同注聚时机聚合物驱含水率变化规律研究[J]. 科学技术与工程,2016,16(17):149-152,161.

[3] Wang D M, Seright R S, Shao Z B, et al. Key aspects of project design for polymer flooding at the Daqing oilfield[J]. SPE reservoir Evaluation & Engineering, 2008, 11: 117-124.

[4] 高文君,李 宁,侯程程,等. 2 种无因次采液指数与含水率关系式的建立及优选[J]. 新疆石油地质,2015,36(1):70-74.

[5] 赵长久,赵 群,么世椿. 三元复合驱吸水指数和产液指数计算方法[J]. 复杂油气藏,2014,7(3):72-75.

[6] 于 群. 不同时机聚驱剩余油分布规律研究[J]. 精细石油化工进展,2014,15(2):1-4.

[7] 张贤松,唐恩高,谢晓庆,等. 海上油田早期注聚开发特征及注入方式研究[J]. 石油天然气学报,2013,35(7):123-126.

[8] 李宜强,苏伟明,王争进,等. 二类油层不同注采类型井组聚驱最佳调整时机[J]. 石油学报,2012,33(4):647-652.

[9] 刘雄志,张立娟,岳湘安,等. 一类典型油藏注聚时机研究[J]. 石油天然气学报,2012,34(2):136-138,143.

[10] 陈华兴,高建崇,唐晓旭,等. 绥中 36-1 油田注聚井注入压力高原因分析及增注措施[J]. 中国海上油气,2011,23(3):189-192.

[11] 谢晓庆,冯国智,张贤松. 海上油田早期注聚提液技术政策界限研究——以渤海 A 油田为例[J]. 中国海上油气,2011,23(1):36-39.

[12] Wang D M, Xia H F, Liu Z C, et al. Study of the mechanism of polymer solution with visco-elastic behavior increasing microscopic oil displacement efficiency[J]. Acta Petrolei Sinica, 2001, 22(4):60-65.

[13] 林 江,李志芬,张 琪. 不同含水条件下采液指数的预测方法研究[J]. 石油钻探技术,2003,31(4):43-45.

[14] 陈福明,张立有,李瑞章. 聚合物驱产液指数变化及影响因素分析[J]. 大庆石油地质与开发,1996,15(1):44-46,79.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0103-07

碳封存过程中溶蚀作用对岩石渗透性的影响

田巍^{1,2,3}, 邓瑞健¹, 李中超², 朱维耀³,
许寻², 赵良金¹, 郭立强²

(1. 中国石化中原油田分公司, 河南 濮阳 457001; 2. 中国石化中原油田分公司 勘探开发研究院, 河南 濮阳 457001; 3. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘要:为研究注入深层低渗油藏储层中的 CO₂ 对储层渗透性的影响,采用先进的室内试验手段,分别研究了目标储层的物性及 CO₂ 溶蚀作用特征等.研究表明:目标储层矿物种类以石英、铁白云石、斜长石和方解石为主,粘土矿物主要有伊利石、绿泥石等,平均喉道半径为 1.2 μm,储层物性一般;注气过程中,方解石逐渐被溶蚀,并且溶蚀程度逐渐加深,Ca²⁺ 的含量也明显增加;而长石溶蚀过程中在其表面有次生矿物生成,但生成次生矿物的量不及长石溶蚀量,K⁺ 浓度逐渐增加;粘土矿物在溶蚀过程中生成了大量的次生矿物;岩石矿物的溶蚀与次生矿物生成的综合作用导致岩石渗透率先是略微降低而后缓慢增加.并通过该研究进一步揭示了油水井转注气吸气能力差异的产生机理.研究成果为深入了解注入地下的 CO₂ 的赋存状态提供依据,同时也为深层低渗油藏 CO₂ 驱开发提供重要参考.

关键词:封存; 深层低渗; 渗透性; 溶蚀; 吸气能力

中图分类号:TE37 **文献标志码:** A

The influence of dissolution on rock permeability during carbon dioxide geological storage

TIAN Wei^{1,2,3}, DENG Rui-jian¹, LI Zhong-chao², ZHU Wei-yao³,
XU Xun², ZHAO Liang-jin¹, GUO Li-qiang²

(1. Zhongyuan Oil Field Company of SINOPEC, Puyang 457001, China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration & Production, Zhongyuan Oilfield Company of SINOPEC, Puyang 457001, China; 3. School of Civil and Resources Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The paper is about soft measurement of pH in pulp bleaching process. In order to study the influence of dissolution on rock permeability during carbon dioxide geological storage for deep-buried low permeability reservoirs, advanced means of experiments were used to study the target reservoir physical property and CO₂ dissolution features. Study shows that: four major minerals of the target reservoir are mainly, quartz, iron dolomite, plagioclase and calcite. mineral composition mainly consists of illite, chlorite, etc., the average throat radius is around 1.2 μm, and reservoir physical properties in general. Calcite dissolution gradually

* 收稿日期:2018-09-17

基金项目:河南省博士后科研基金项目(2018)

作者简介:田巍(1981—),男,河南太康人,助理研究员,博士,研究方向:油气田开发、三次采油技术、二氧化碳利用与封存

during gas injection, and its dissolution degree deepened gradually, while the Ca^{2+} concentration also increasing gradually in solution. However, secondary mineral formation is produced on the surface of feldspar during feldspar dissolution, but the amount of the new producer is less of the amount of feldspar dissolution. Therefore, and the K^{2+} concentration also increasing gradually in solution. More secondary mineral formation is produced on the surface of the clay mineral during clay mineral dissolution. Just due to the combination results between mineral rock dissolution and secondary mineral formation, the rock permeability is first slightly decrease and then increases slowly. And the study further reveals the mechanism of the gas suction capacity difference between the oil wells and water wells gas. Research results provide the basis of deepened understanding of the CO_2 occurrence state injected underground, as well as provide important reference for CO_2 flooding development of deep-buried low permeability reservoirs.

Key words: storage; deep-buried low permeability reservoirs; permeability; dissolution; gas suction capacity

0 引言

近年来, CO_2 的捕集利用与封存(以下简称 CCUS) 成为了世界各国广泛关注的话题, 该技术的有效实施成为各国在联合国气候大会上增强话语权的重要筹码^[1-3], 相关研究逐步展开^[4-10], 也取得了一些成功的经验, 将捕集的 CO_2 封存在接近废弃的油气藏中, 同时进一步提高油气采收率^[11-16], 也是目前低渗油藏高效开发的可行的方法, 有不少学者对注入咸水层的 CO_2 引起岩石的物理化学变化进行了研究^[17-19], 也取得了可喜的成绩, 但是关于深层低渗高温、高矿化度、高含水油藏中 CO_2 对岩石渗透性影响的研究的相关报道较少, 尤其是对于深层低渗油藏油水井转注气出现的水井吸气能力低的问题, 一直都没有确切的解释, 相关机理也一直没有明确。为此, 本课题以中原油田某深层低渗储层为例, 系统深入研究注入深层地下的 CO_2 引起岩石渗透性变化机理及注入气体的赋存状态, 进一步明确深层低渗油藏注气开发油水井转注气吸气能力差异机理, 同时也为油藏开发提供重要参考。

1 储层岩性及微观结构特征

1.1 储层岩性分析

目标储层含量最多的矿物为石英, 占到 44.43%, 其次是铁白云石, 相对含量为 22%, 然后是斜长石和方解石类, 相对含量分别为 17.18% 和 12.50%, 钾长石、白云石、石膏、黄铁矿等矿物的相对含量较小, 均低于 5%, 因此, 研究储层矿物种类

以石英、铁白云石、斜长石和方解石为主。目标储层含量最多的粘土矿物成分为伊利石, 相对含量平均为 47.5%, 其次是绿泥石和伊/蒙间层, 含量平均分别为 11% 和 37.25%, 伊/蒙间层间层比为 15%, 高岭石含量较少, 为 4.25%。据此分析可知, 该储层容易发生速敏、水敏和酸敏。

1.2 微观结构分析

岩心平均喉道半径在 $1.2\ \mu\text{m}$ 左右, 相对分选系数平均为 0.35, 中值半径平均为 $0.557\ \mu\text{m}$, 退汞效率平均为 21.67%, 排驱压力较低, 平均为 0.18 MPa, 从特性参数来看, 储层物性中等, 不宜采用注水开发。

图 1 为目标储层岩心的毛管压力曲线。从图 1 可以看出, 曲线形态分为三段: 第一段, 不进汞段, 毛管压力低于 0.2 MPa, 随着注入压力的增加, 进汞量没有明显变化, 可见这时候的毛管力大小不足以使汞突破相应的毛管, 亦即较大半径的毛管数量较少或者没有; 第二段进汞剧增段, 当毛管压力高于 0.2 MPa 后, 进汞量急剧增加, 随着毛管压力的增加, 进汞量出现了一个平台, 表明存在着一段毛管半径分布较为集中的毛管半径区间, 渗透率大的岩心, 平台的位置比较靠下, 表明毛管半径在增加; 第三段尾部上翘段, 随着毛管压力的增加, 曲线段尾部缓慢上翘, 毛管半径又变得分散了, 而且进汞饱和度的区间也较大, 可见该类毛管分布的区间较大、数量也较多。因此, 整体来说, 岩心中较大的毛管极少或者没有, 相对稍大的毛管分布较多也较为集中, 微细毛管数量也占据较大的比重, 这类毛管分为三段式的储层, 通常物性相对较好, 若排除粘土的影响, 通常会具有较高的驱油效率。

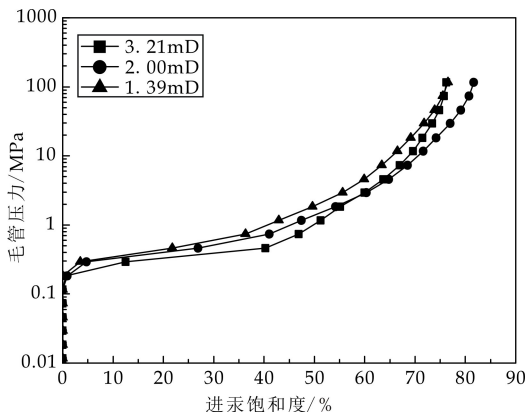


图 1 岩心毛管压力曲线

图 2 为毛管压力分布及其对渗透率的贡献率关系曲线,可以看出毛管主要分布在 $6.3\ \mu\text{m}$ 以下,毛管分布随渗透率的变化而差别不大,渗透率越高,峰值对应的毛管半径越大,毛管分布越集中,毛管半径主要集中分布在 $0.006\sim 6.3\ \mu\text{m}$ 的范围内,在 $0.006\sim 0.063\ \mu\text{m}$ 的范围内分布频率较低,而在 $0.063\sim 4\ \mu\text{m}$ 的范围分布频率较高,存在峰值,可见,毛管半径分部相对也较为集中,其中,渗透率为 $3.21\ \text{mD}$ 的岩样毛管半径分布区间为 $0.006\sim 6.3\ \mu\text{m}$,分布峰值对应毛管半径为 $1.6\ \mu\text{m}$,对应分布频率为 27.7% ;渗透率为 $1.39\ \text{mD}$ 的岩样毛管半径分布区间为 $0.006\sim 2.5\ \mu\text{m}$,分布峰值对应毛管半径为 $1.6\ \mu\text{m}$,对应分布频率为 18.3% ;综上可以看出,三块岩心的毛管分布范围较宽,存在较高毛管分布范围的集中段,但是, $0.63\ \mu\text{m}$ 以下的毛管分布也较多,微细毛管过多分布对进一步提高采收率是不利的,毛管分布越分散,毛管微观非均质性越强,对开采不利。

从毛管半径对渗透率的贡献率上来看,对渗透率有贡献的毛管主要分布在 $0.1\sim 6.3\ \mu\text{m}$ 之间,不同渗透率岩心差别较大,对渗透率有贡献的毛管主要是一些半径较大的毛管,而分布范围较宽的半径较小的毛管对渗透率几乎是没有贡献的。随着渗透率的增加,对渗透率有贡献的毛管对应的毛管半径分布逐渐增大,峰值对应的毛管半径增加。渗透率为 $3.21\ \text{mD}$ 的岩样有贡献的毛管半径主要分布区间为 $0.4\sim 6.3\ \mu\text{m}$,分布峰值对应毛管半径为 $4\ \mu\text{m}$,对应贡献率为 60.1% ;有贡献的毛管与毛管分布的矛盾,分布较多的毛管对渗透率的贡献却不是最多的,渗透率为 $3.21\ \text{mD}$ 的岩心,分布较多的毛管主要集中在 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ 之间,而对渗透率贡献最多的毛管主要分布在 $1.6\sim 6.3\ \mu\text{m}$ 之间,亦即 $1.6\ \mu\text{m}$ 以上的毛管对渗透率有贡献,渗透率为 $1.39\ \text{mD}$ 的岩心,分布较多的毛管主要集中在 0.63

$\sim 4\ \mu\text{m}$ 之间,而对渗透率贡献最多的毛管主要分布在 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ 之间,亦即 $1\ \mu\text{m}$ 以上的毛管对渗透率有贡献,峰值右侧低于峰值对应的毛管对渗透率的贡献极小,三块岩心对渗透率有贡献的毛管占据的体积分别占孔隙体积的 40.2% 、 41.1% 、 36.4% ,可见,占据较多体积的峰值右侧的毛管对渗透率的贡献却不是最多的,说明无效毛管占据较大体积,即这部分毛管占据较大的储集空间,而这部分空间注水开发是不能够被波及到的,结合超临界 CO_2 良好的注入特性和超强的洗油能力,这就为注 CO_2 开发提供了可能,为实现 CCUS 提供场所。

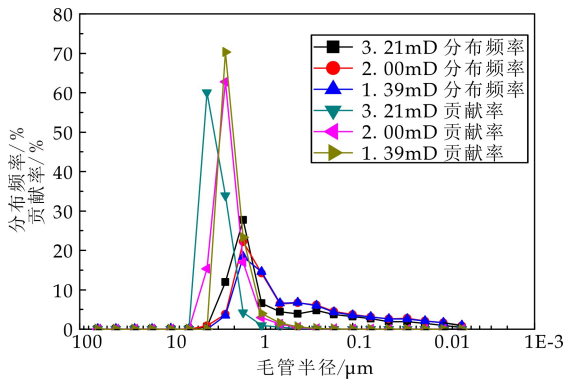


图 2 毛管分布及对渗透率贡献情况

由于储层上述微观结构特征,油田现场注水开发效果越来越差,而且注水压力越来越高。因此,为节约成本,利用现有井网中油水井进行转注 CO_2 开发,转注过程中出现的一系列问题需要深入研究,其中油水井转注气吸气能力的差异的产生机理就是其关键问题之一。

2 溶蚀作用

实验在高压反应釜内,实验温度为 $85\ ^\circ\text{C}$,按照实际地层的盐水矿化度配置模拟水,矿化度为 $20\times 10^4\ \text{mg/L}$,实验所用岩心取自中原油田某深层低渗储层。选取规则的圆柱形岩心置于高压反应釜内,浸泡在配制的地层水中,并向高压反应釜中注入高压 CO_2 ,使气体充分溶解到模拟地层水中,每隔一段时间取出岩心测定液相渗透率,每次测定渗透率后需要将岩心同时进行电镜图像分析和溶蚀液成分分析,而后将所有测定数据进行统计分析。

2.1 岩石渗透性变化

图 3 为岩心在不同时间段的渗透率变化结果。由图 3 可以看出,整个渗透率变化曲线的变化趋势呈现出先略微降低而后逐渐升高,即出现渗透率的

数值先减小后增大的过程. 初期渗透率保持率为原始值, 即为 1, 而后 100 h 时降低到 0.7, 即渗透率只有初期渗透率的 70%; 在约 280 h 时, 渗透率保持率为 0.6, 即渗透率只有初期渗透率的 60%; 在 600 h 时, 渗透率保持率为 1.6, 即渗透率比初期增加了 60%, 为初始渗透率的 1.6 倍. 可见, 岩心在碳酸水作用下, 岩石成分发生了变化, 反映在宏观上就是渗透率的变化, 这可能是伴随着新物质的生成和岩石原物质成分的溶解以及其他物理化学作用等综合作用的结果.

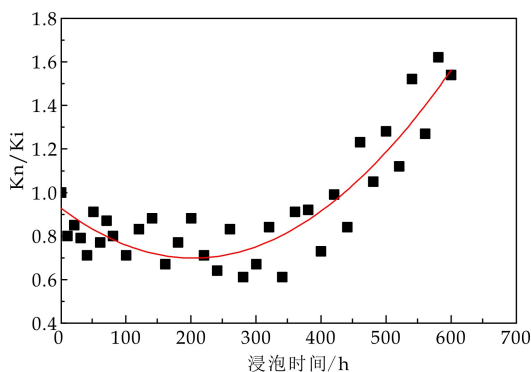


图 3 岩心不同时段渗透率变化

注气浸泡后, 孔隙半径分布更加集中, 而且峰值对应的孔道半径增加了, 可见, 溶蚀作用确实引起了储层结构的变化, 增加了大孔道半径的分布, 进一步增加岩石的储集空间. 通过将碳酸水溶蚀前后的岩石孔隙度进行对比分析, 发现充分溶蚀后的岩石孔隙度为 11.397%, 比反应前的岩心孔隙度 10.433% 增加了 0.964%, 增加幅度为 9.24%.

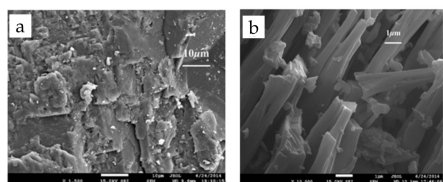
碳酸水与岩石作用的过程就是岩石被溶蚀与新物质生成的过程, 两者此消彼长, 直到溶蚀与新物质生成达到动态平衡, 对于已经注水的储层, 连续气驱并不利于提高采收率, 可以采取注气后适当延长关井时间(或焖井), 注入井间歇注气或周期注气, 增加近井附近碳酸水与岩石的反应时间, 使充分溶解气体的碳酸水与储层充分作用, 对于后续的注气开发将是有利的.

2.2 CO₂ 与方解石相互作用

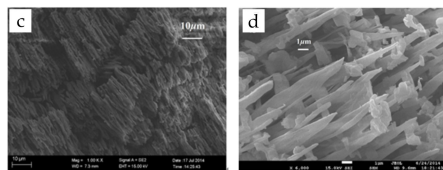
通过全岩定量分析可知, 方解石是在储层岩石矿物中占据重要比例的矿物. 方解石(CaCO₃)与地层水溶液、CO₂ 反应后, 方解石会参与反应, 表面出现各种溶蚀现象. 因此, 实验前后, 对方解石表面进行扫描电子显微镜测试, 观察对比反应前后方解石表面的微区形貌特征, 分析方解石表面的溶蚀现象.

从图 4 可以看出, 未反应的方解石表面较为平

整致密, 图 4(a) 几乎没有任何孔隙和裂隙, 可以观察到方解石表面被破碎时造成参差不齐的现象. 而反应后样品的表面明显被溶蚀, 有大量且较为明显的溶蚀坑出现, 进而形成了大量的溶蚀晶锥, 并出现了较多的溶蚀带, 溶蚀带沿着方解石的解理面发育, 见图 4(b)、(c)、(d). 单个的溶蚀晶锥呈锥状, 大量的溶蚀晶锥平行排列构成溶蚀阵列. 随着反应时间的增加, 方解石表面均发育大量的溶蚀沟和溶蚀晶锥, 溶蚀晶锥的宽度大约都是 0.5~1.5 μm, 方解石表面的溶蚀晶锥较粗, 表面溶蚀现象随时间的变化并不大. 但在反应 300 h 之后, 溶蚀晶锥的尺寸比之前的较粗较厚, 如图 4(d) 所示, 这种现象可能是由于之前的溶蚀晶锥被全部溶解而使得其下层的晶体表面露出进一步反应.



(a) 未反应, ×1 500 (b) 反应 50 h, CO₂, ×10 000

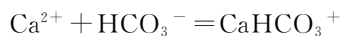
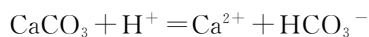
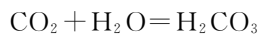


(c) 反应 150 h, CO₂, ×1 000 (d) 反应 300 h, CO₂, ×6 000

图 4 方解石溶蚀 SEM 对比图

从图 4(b) 可以看到, 在与 CO₂ 反应 50 h 后, 在扫描电子显微镜下观察到方解石表面的溶蚀晶锥有被折断的现象, 说明在反应过程中碳酸水热液不断溶蚀方解石. 首先沿解理能最小的解理边缘将方解石表面溶蚀, 形成条柱状的溶蚀晶锥, 然后酸性溶液再不断破坏晶锥, 促使晶锥断裂破碎, 进一步被溶蚀消失. 在反应 300 h 后, 条柱状的晶锥的前端被进一步溶蚀成尖锥状, 说明随着反应时间的增加, 溶蚀程度逐渐加深.

CO₂ 与方解石反应所发生的一系列反应:



高温高压条件下, 反应后溶液均较清澈. 冷却放置半小时后溶液底部有沉淀产生, 说明在高压条件下, 气-水-岩三相发生了反应, 并有矿物的溶解. 取出后, 随着温度和压力的降低, 新矿物重新结晶

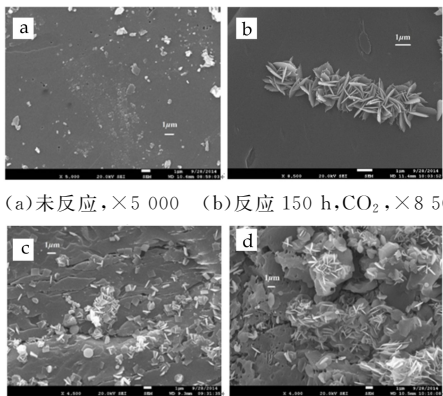
出现. 与 CO_2 反应后, 随着反应时间的增加, Ca^{2+} 的离子浓度也随之增加. 在反应前 100 h 中, Ca^{2+} 浓度持续增加, 且在前 50 h 内增加速度最快, 到反应 100 h 时, 达到 891.51 mg/L. 但随后, 在反应 100~150 h 之间, Ca^{2+} 浓度却急剧降低, 到反应 150 h 降低到 682.49 mg/L, 在 100 h 出现一个极值, 此时 Ca^{2+} 浓度达到最高, 说明在前 100 h 里方解石一直发生剧烈的溶解反应. 推测在反应 100~150 h 时之间, 由于方解石溶解造成溶液中 Ca^{2+} 过饱和而发生了逆反应, 这一逆反应持续到 150 h 左右, 然后方解石继续溶解. 从 150 h 之后, Ca^{2+} 浓度随反应时间而继续增长, 但增长速度较之前更缓慢, 大概在反应约 300 h 之后反应达到平衡.

2.3 CO_2 与长石相互作用

通过全岩定量分析可知长石是主要的矿物, 长石样品与 CO_2 -NaCl 溶液反应不同时间后的 SEM 图如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 未反应的长石表面十分致密平坦, 如图 5(a), 几乎没有任何矿物附着, 并且没有任何孔隙和裂隙. 但反应后长石表面出现较多的溶蚀坑洞, 且出现大量的次生矿物附着在表面上. 从图中发现, 次生矿物一般优先发育在溶蚀坑洞附近, 围绕溶蚀坑不断叠加. 这些表面沉淀主要是由结晶良好的板片状晶体所形成, 单个晶体呈薄片层片状, 大小约为 $1\text{ }\mu\text{m}$, 厚度约为 $0.2\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$, 薄片部分边缘呈弧状且向内卷起, 图 5(b) 中, 部分呈六边形附着在长石表面. 此外, 随着时间增加, 近似六角形的鳞片体呈叠加的形式在长石表面堆叠丛生, 呈玫瑰状集合体, 这一形态特征符合粘土矿物片状绿泥石的镜下特征.

反应 50 h 后, 样品表面形成大量溶蚀坑洞, 同时出现少量片状次生矿物, 长度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$, 从图中观察到这些次生矿物均插入长石表面, 此外还发现次生矿物有叠加现象. 在反应发生 100 h 后, 次生矿物在数量上明显增多, 大约占据了长石表面的 $1/4$, 在尺寸上未发生变化, 可明显观察到后生成的层片状次生矿物不断叠加在早生成的次生矿物之上, 形成类似玫瑰花簇的形状. 反应 150 h 后, 长石表面的这些结晶良好的层片状次生矿物不断增加 (为粘土矿物类物质, 如绿泥石、高岭石等), 大量叠加斜插在早生成的次生矿物上, 使得表面的玫瑰花簇越来越多, 越来越密, 最终形成一个薄而不连续的似网状多孔层附着在长石表面, 见图 5(d). 这种花瓣状次生矿物为高岭石和绿泥石, 在绿泥石之上的絮状矿物为蒙脱石和水铝英石. 随着反应时间的

增加, 长石质量的减少量逐渐变大, 从 50 h 的 0.34% 到 250 h 的 0.90% , 说明在反应过程中, 长石被溶蚀的质量大于次生矿物生成的质量.

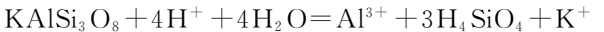


(a)未反应, $\times 5\ 000$ (b)反应 150 h, CO_2 , $\times 8\ 500$

(c)反应 250 h, CO_2 , $\times 4\ 500$ (d)反应 350 h, CO_2 , $\times 5\ 500$

图 5 长石溶蚀 SEM 对比图

一般地, 长石的溶蚀过程是: CO_2 溶解于水中形成弱碳酸, 弱碳酸水解形成 H^+ , H^+ 与长石矿物表面碱性阳离子 (如 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+) 发生离子交换, 长石矿物的阴离子在水解作用下形成偏铝酸, 进而形成富 Si 络合物, 脱离岩石表面进入溶液.



反应后溶液均较清澈, 冷却放置半小时后溶液底部有沉淀产生. 取出后, 随着温度和压力的降低, 新矿物重新结晶出现. 反应后溶液中出现少量 K^+ 和极少量的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} . K^+ 浓度随反应时间的增加而逐渐增加, 且增大速率随反应时间的增加缓慢变低, 到反应 300 h 时, K^+ 浓度为 98.603 mg/L, Mg^{2+} 浓度相对较低, 最高不超过 6 mg/L; Al^{3+} 浓度很小, 为 1 mg/L 左右.

2.4 CO_2 与岩石矿物相互作用

通过天然岩心 X-衍射成分分析, 岩石中主要粘土矿物为伊利石、绿泥石, 其次是高岭石, 未反应的岩石表面十分致密平坦, 无任何次生附着物. 随着反应的进行, 地层水中大量的盐类结晶颗粒附着于岩石表面上, 对反应起到阻碍作用. 图 6(a) 中, 反应 6 天左右可以看到 NaCl 晶体呈平行六面体的典型晶形附着于岩石表面. 其余并未发现明显的次生矿物形成. 反应 12 天左右可以看到长石的明显晶形出现, 见图 6(b) 中. 说明此过程中主要以长石发育为主. 反应 12 天左右可以看到 NaCl 晶体融化, 晶形不明显, 且可以观察到次生的粘土矿物. 经 EDS 测试初步测定为绿泥石. 从图 6(c) 可观察到, 反应 18 天岩石溶蚀过程更为显著, 与 XRD 结果吻合. 反应达到 24 天和 30 天时, 主要呈现次生矿物集中生长的特征, 反应进行到 30 天时现象极

为明显,见图 6(d),次生矿物多为长石类,大量的次生石英,少量的黏土类矿物.由以上结果可以看出,矿物部分石英总体规律呈现先溶蚀少量,而后大量生成的特征.

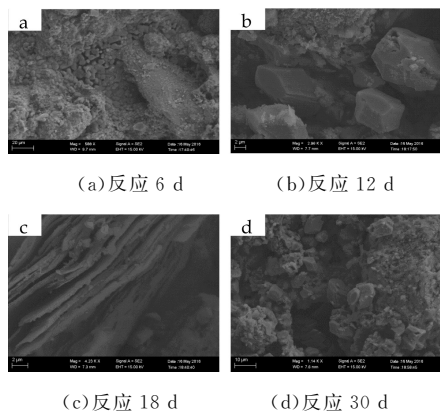


图 6 砂岩块体溶蚀 SEM 图

综合以上分析可知,方解石在整个溶蚀过程中,质量一直在减小,溶蚀作用导致储层渗透性在变好;而长石发生溶蚀作用初期表面形成大量溶蚀坑洞,但同时有次生矿物片状绿泥石的生成,附着在长石表面,并在表面逐渐生成大量层叠状的粘土矿物,但溶蚀的量大于次生矿物的量,总体渗透性变好;而粘土矿物与碳酸水接触后在其表面先是生成晶形附着物,而后生长长石,之后反应生成绿泥石,整个溶蚀过程次生矿物多为长石类,大量的次生石英,少量的黏土类矿物,该过程中生产物质的量大于溶蚀的粘土矿物的量,渗透率一直在降低.通过以上分析可知,注气初期渗透性变差主要是粘土中的酸敏颗粒物质脱落及其引起其他颗粒物质脱落运移堵塞造成的,而后渗透性变好是方解石和长石的溶蚀发挥了主要作用,是渗透率增加主要贡献者,部分富含阳离子的溶蚀液被排出,因此,后期总体渗透性变好,方解石和长石的溶蚀使得岩石孔隙度变大,储层在溶蚀作用下得到改善.

3 水井与油井转注气近井吸气能力差异分析

中原油田油水井基本都经过了人工压裂,裂缝的存在提高了导流能力,但是由于储层渗透率较低,地层压力较高,注水压力达到 40 MPa,注水依然非常困难,为此采用了 CO_2 驱,考虑到经济性,尽量利用现有井网中的油水井转注气. CO_2 注入过程中,由于 CO_2 处于超临界状态,注入压力与注水相比都有所降低,转注初期阶段水井转注气的注入压力为 30.3 MPa,油井转注气的注入压力为 16.2 MPa,前者比后者注入压力高了将近一倍,但注气量却比后者低了 30%,可见,前者的吸气能力要远低于后者.

油水井转注 CO_2 注气的过程,首先是气体溶于水,形成弱碳酸水,进一步驱替地层流体,为此按照渗流方向由近及远沿水平向将储层分为三个地带:气相带、碳酸水带、油水带.整个气驱的过程就是气相带推动碳酸水带驱动油水带向采出井移动的过程,问题的关键是液相区液体能否顺利流动,只要裂缝中的液相带能够顺利流动,后续气相带注入与渗流就会非常容易.因此,分析认为主要存在三方面因素导致水井转注气近井吸气能力远低于油井转注气近井吸气能力:

(1) 裂缝内表面润湿性差异.对于油水井来说,油井中的流体是从远处径向流向井筒集中,而水井的注入流体是径向向远处扩散,离井越远,裂缝的宽度相对变窄,就会引起油井和水井近井相同渗流距离上流体渗流速度的差异^[20],这就使得裂缝内表面受到的剪切力也存在差异,即油井周围的裂缝内表面形成的油膜面积要远比水井近井裂缝中的油膜面积大,油膜阻隔了岩石与水相的接触,使得有油膜的区域疏水,也就相当于改变了裂缝内表面的整体的润湿性程度,使得油井近井水相渗流附加阻力降低,更利于水相流动;而水井近井裂缝中冲刷剪切作用较强,裂缝内表面油膜很少甚至没有,亲水岩石的水相渗流阻力就相对较大,因此水井转注气就比油井转注气注入阻力要大很多.

(2) 裂缝内表面溶蚀作用面不同.水井近井裂缝内表面由于油膜较少甚至没有,形成的碳酸水可以与岩石内表面充分接触,大量的酸敏物质颗粒短期内很快脱落,粘土物质脱落后进一步引起较大的矿物颗粒迅速失稳脱落,这些脱落颗粒随液体向远处渗流,颗粒较小的流动较快首先堵塞微细孔道,而后颗粒较大的达到裂缝末端半径较大的孔道中,堵塞较大的孔道,因此形成的是复杂的多级别孔道堵塞,这种堵塞通常作用时间较长,短期内很难解堵;而油井近井裂缝内表面油膜的存在阻隔了碳酸水与岩石的接触,导致碳酸水与岩石发生的溶蚀作用相对较弱,只有裸露的地方能够发生溶蚀作用,因此发生的是不完全溶蚀作用,随着注气的进行,油井近井液体冲刷作用增强,导致部分油膜脱落,裸露面积会逐渐增加,但由于油膜的存在阻隔了碳酸水与岩石的接触,延缓了溶蚀过程,即相当于将水井近井裂缝内溶蚀的过程拉长了,同时颗粒在流动过程中溶蚀变小,达到裂缝末端只能堵塞微细孔道,而前面研究已经表明微细孔道对渗透率几乎没有贡献的,因此就导致水井转注的注入难度比油井转注难度大,转注压力高.

(3) 近井裂缝基质双重介质中液体渗流流通

道的差异。与水井转注相比,油井转注的过程是油井近井液体返排的过程,流通通道已经建立,压力传播快,压力损耗小,这是引起油井转注吸气能力高于水井转注吸气能力的一个重要原因。

以上三方面因素是在近井带同时发生的,一方面,由于近井裂缝内表面油膜的存在,导致岩石表面润湿性与不含油膜的相比存在差异性,油膜的存在阻隔了与碳酸水的接触,从而使得发生的溶蚀堵塞与不存在油膜的情况存在较大差异;另一方面就是流通通道的差异,这些因素的综合作用导致油井转注气近井吸气能力高于水井转注气的吸气能力。搞清了油水井转注吸气能力差异的机理,为进一步研究提高吸气能力措施提供基础依据和技术支撑。

注水后注气开发,使在储层中以注入井为中心形成了三地带,由于溶蚀作用导致从注入井到生产井之间的压力分布不同于常规注天然气、氮气等的开发,近井附近(气相带)高速非达西流,冲刷作用明显,碳酸水与岩石接触时间短,碳酸水作用使得接触初期渗透率降低,渗流阻力增加,压力消耗变大,压降增加,压降曲线更陡峭,离注入井稍远的碳酸水带,流速变慢,碳酸水与岩石作用时间长,使储层渗透率变大,压降降低,压力变化曲线变得平缓,在油水带,同样是高速非达西流,岩石与碳酸水作用时间变短,因此压降曲线变的陡峭。由于通常注采井距较大,因此渗透率增加的区域较为宽阔,注入井和采出井近井的范围相对较小,因此,整体来说,压力主要消耗在注入井附近和采出井周围,中间地段渗透率得到改善,压降幅度较小,总体渗透率是增加的,为此,采用CO₂驱开发,可以适当提高生产井的压力,降低注采生产压差,节约成本。

4 结论

通过本文研究,为利用CO₂进一步提高油气采收率提供了重要参考,为更好地实施CCUS项目提供技术支撑,主要得到以下认识:

(1)目标储层矿物种类以石英、铁白云石、斜长石和方解石为主,粘土矿物主要有伊利石、绿泥石等,平均喉道半径1.2 μm,储层物性中等;

(2)注气初期渗透性变化是酸敏颗粒物质脱落以及由其引起的其他颗粒物质脱落运移堵塞造成的,注气后期以方解石和长石的溶蚀作用为主,高含阳离子的溶蚀液被排出,溶蚀使得岩石孔隙度变大,储层得以改善;

(3)溶蚀对油水井转注气吸气能力差异起主导作用,同时近井裂缝内表面润湿性差异以及流通通道差异的影响也是引起油井吸气能力偏高的重

因素。

参考文献

- [1] 崔振东,刘大安,曾荣树,等. 中国CO₂地质封存与可持续发展[J]. 中国人口·资源与环境,2010,20(3):9-13.
- [2] 孙 枢.CO₂地下封存的地质学问题及其对减缓气候变化的意义[J]. 中国基础科学,2006(3):17-22.
- [3] 张丽君.减少温室气体的重要手段:二氧化碳的地质储存[J]. 国土资源情报,2001(12):6-14.
- [4] 许志刚,陈代钊,曾荣树,等.CO₂地下地质埋存原理和条件[J]. 西南石油大学学报(自然科学版),2009,31(1):91-97.
- [5] Andreas Kopp,P J Binning,K Johannsen,et al. A contribution to risk analysis for leakage through abandoned wells in geological CO₂ storage[J]. Advances in Water Resource,2010,33(8): 867-879.
- [6] 曲希玉,刘 立.含片钠铝石砂岩-地层水相互作用实验研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2007,37(4):691-698.
- [7] 李汶国,张晓鹏,钟玉梅.长石砂岩次生溶孔的形成机理[J]. 石油与天然气地质,2005,39(3):220-223,229.
- [8] 朱焕来,曲希玉,刘 立,等.CO₂流体-长石相互作用实验研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2011,41(3):697-706.
- [9] 曲希玉.CO₂流体-砂岩相互作用的实验研究及其在CO₂气储层中的应用[D]. 长春:吉林大学,2007.
- [10] 周琳琳.CO₂驱水-气-岩反应对疏松砂岩储层物性影响的研究[D]. 成都:西南石油大学,2014.
- [11] 秦积舜,韩海水,刘晓蕾.美国CO₂驱油技术应用及启示[J]. 石油勘探与开发,2015,42(2):209-216.
- [12] 刘淑霞.特低渗透油藏CO₂驱室内实验研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版),2011,33(2):133-136.
- [13] 周 拓,刘学伟,杨正明,等.二氧化碳驱集层堵塞机理实验分析[J]. 石油勘探与开发,2015,42(4):502-506.
- [14] 高云丛,赵密福,王建波,等.特低渗油藏CO₂非混相驱生产特征与气窜规律[J]. 石油勘探与开发,2014,41(1):79-85.
- [15] 汤 勇,张 超,杜志敏,等.CO₂驱提高气藏采收率及埋存实验[J]. 油气藏评价与开发,2015,5(5):34-40.
- [16] 郭 龙.渤海油田义34块特低渗透油藏CO₂混相驱实验[J]. 油气地质与采收率,2011,18(1):38-40.
- [17] 王 涛.盐水层CO₂埋存潜力及影响因素分析[J]. 岩性油气藏,2010,22(12):85-88.
- [18] Bachu S, Adams J J. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change:Capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution[J]. Energy Convers Manage,2003,44(20):3 151-3 175.
- [19] 李小春,刘延锋,白 冰,等.中国深部咸水含水层CO₂储存优先区域选择[J]. 岩石力学与工程学报,2006,25(5):963-968.
- [20] 杨悦平,张文鹏,徐 海,等.热水喷泉的理论实验研究[J]. 大学物理,2018,37(7):57-62.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0110-06

铈掺量对羟基磷灰石结构及吸附性能的影响

殷海荣, 张 森, 白建光, 王翠翠, 王 飞, 陈 平, 汪枫帆

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:羟基磷灰石(HAp)由于其良好的生物相容性和生物活性,而在生物医学方面具有广泛的应用. 为了寻找更好的生物载体材料,采用湿化学沉淀法制备出了不同剂量(0 mol%、2 mol%、4 mol%、6 mol%、8 mol%、10 mol%)铈掺杂的羟基磷灰石材料(CeHAp),并通过XRD、FTIR、HRTEM、XPS 等对样品进行结构和化学分析. 同时,还研究了 CeHAp 对牛血清蛋白(BSA)的吸附性能. 研究表明,随着铈掺量的增加,样品的结晶度降低、晶粒尺寸减小;当 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 被掺入 HAp 中时,BSA 吸附性随着铈掺量的增加而增加.
关键词:铈掺杂; 羟基磷灰石; 结构; 蛋白吸附
中图分类号:R318.08 **文献标志码:**A

Effect of cerium content on hydroxyapatite structure and adsorption property

YIN Hai-rong, ZHANG Sen, BAI Jian-guang, WANG Cui-cui,
WANG Fei, CHEN Ping, WANG Feng-fan

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

Abstract: Hydroxyapatite is widely used in biomedicine because of its good biocompatibility and biological activity. In order to find better biomaterials, different doping amounts (0 mol%, 2 mol%, 4 mol%, 6 mol%, 8 mol%, 10 mol%) of cerium (Ce) were doped into HAp by wet chemical method. The structure and chemical analysis of the samples were characterized by XRD, FTIR, HRTEM, XPS and so on. Moreover, the bovine serum albumin (BSA) adsorption of the samples was evaluated. The results indicated that the crystallinity and crystallite size of the samples decreased with the increase doping amount of cerium. Ce^{3+} and Ce^{4+} have been incorporated into the HAp lattice, and the BSA adsorption properties of Ce-HAp particles were found to increase with increasing cerium content.
Key words: Ce doped; hydroxyapatite; structure; BSA absorption

* 收稿日期:2018-06-21
基金项目:国家自然科学基金项目(51472151); 陕西省科技厅重点研发计划项目(2017TSCXL-GY-08-03); 陕西省西安市未央区科技计划项目(201706)
作者简介:殷海荣(1962—),男,陕西合阳人,教授,博士,研究方向:羟基磷灰石及其复合材料、特种玻璃、生物陶瓷材料

0 引言

随着时代的发展和医学技术的进步,越来越多的绿色生物材料被用于临床试验. 羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{Hydroxyapatite, HAp}]$ 作为脊椎动物矿物组织中的重要组成, 受到越来越多研究者的青睐. 据调查, HAp 约占其骨骼和牙齿无机物含量的 60%, 具有良好的生物相容性和生物活性^[1]. HAp 能吸附葡萄糖、蛋白质、氨基酸等, 所以还被用于牙膏添加剂, 有利于牙周炎的防治. HAp 良好的生物活性使其能与骨质、牙齿完美的结合, 植入人体后能在界面上和骨形成很强的化学性键合, 能诱导和促进骨组织生长; 在穿皮器械和软组织的功能恢复治疗中 HAp 也有一定的应用, HAp 材料已广泛地应用于临床领域^[2,3].

相比天然的 HAp, 人工合成的 HAp 纳米颗粒不仅具有良好的促进成骨分化的效应, 还可以作为药物载体, 既可以单独用于药物负载, 也可以和 CS、PLGA 等高分子制成复合药物控释/缓释体系^[4,5]. 人工合成的纳米 HAp 材料克服了传统 HAp 材料脆性大、难降解等的缺点, 能够显著提高其生物相容性和生物活性, 具有促进新生骨的生成并且不发生免疫排斥的作用.

由于 HAp 具有良好的离子交换性能^[6,7], 故近些年来, 关于离子掺杂 HAp 的研究越来越多, 如 ZnHAp、MgHAp、EuHAp、AgHAp 等. 合成的离子掺杂型 HAp 拓宽了其在生物医学、牙科和净化系统等各个领域的应用. 不同离子掺杂 HAp 能够赋予其不同的性质. 例如, A. Bootchanont 等^[8]研究了溶胶-凝胶法合成 Sr-HA 材料, 发现 Sr 替代 HAp 中 Ca1 位置, 靠近能与活骨组织结合的磷酸基团 ($-\text{PO}_4$); Stipniece L 等^[9]通过喷雾干燥法合成了 Mg 取代的 HAp 生物陶瓷微球, 并研究了蛋白质在 MgHAp 生物陶瓷微球上的吸附能力.

铈(Ce)是一种具有抗龋性能的稀土元素, Ce 的生物医学性能早已被发现并应用于各种临床条件. 此外, 人体骨骼中的少量 Ce 离子可以加速生物体的新陈代谢^[10,11]. 铈有较强抑制变形链球菌葡萄糖基转移酶活性的作用, 也用于抗菌剂^[12]. 铈局部应用时可置换牙齿 HAp 中的钙, 并在牙面吸附, 形成膜状沉积物, 提高牙齿的抗酸蚀能力. Kanchana P 等^[13]以 CeHA 和玻璃碳电极为原料, 制备了一种新型生物传感器; Yuan Q 等^[11]使用 CeHAp 与聚乳酸制备了复合涂层, 研究了 Ce 在 HAp 及其复合涂层的存在形式; 黄勇等^[14]用微弧氧化法在纯钛金属表面原位生成了多孔含 Ce 羟基磷灰石生物涂层, 并对膜层的厚度、物相、成分组

成及生物相容性进行了研究; Priyadarshini B 等^[15]通过溶胶-凝胶回流技术合成了铈(Ce^{4+})掺杂的羟基磷灰石 (CeHAp), 并进行了体外生物学研究, 如血液相容性、抗菌活性和生物相容性等.

本文以化学沉淀法制备了不同掺铈比的羟基磷灰石材料, 研究了铈掺杂对羟基磷灰石结构和性能的影响. 以牛血清蛋白 (BSA) 为标准蛋白, 考察了 CeHAp 对蛋白质的吸附性能, 以期找到更好的生物载体材料.

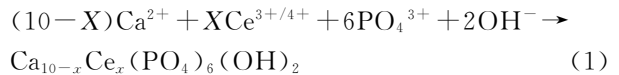
1 实验部分

1.1 实验原料

四水硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (纯度 $\geq 99\%$), 六水硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (纯度 $\geq 99\%$), 六水硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (纯度 $\geq 99\%$), 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ (纯度 $\geq 99\%$), 氢氧化钠 (NaOH) (纯度 $\geq 96\%$), 牛血清白蛋白 (BSA) (纯度 $\geq 98\%$) 和 1 M 磷酸盐缓冲液 (PBS). 实验中所用的水为超纯水, 所有化学试剂均购自国药集团上海化学试剂有限公司.

1.2 CeHAp 的制备

采用化学沉淀法制备不同铈掺比的羟基磷灰石材料, 分别配制 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液. 将一定体积的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液充分混合均匀, 其中控制 $\text{Ce}/(\text{Ce} + \text{Ca})$ 的物质的量分别为 0 mol%, 2 mol%, 4 mol%, 6 mol%, 8 mol%, 10 mol%. 向混合溶液中缓慢逐滴滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液, 调节溶液中的 $(\text{Ce} + \text{Ca})/\text{P}$ 的物质的量之比为 1.67, 使用磁力搅拌器持续搅拌混合溶液; 用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节混合溶液的 pH 值到 12, 直到该混合溶液的 pH 值在半个小时之内不会有比较大的变动, 继续搅拌 4 个小时. 搅拌结束后再在 80°C 条件下陈化 24 小时, 陈化结束后进行洗涤 (10 次以上)、抽滤、干燥, 然后研磨即得到不同铈掺比的羟基磷灰石样品. 其中, $\text{Ce}/(\text{Ce} + \text{Ca}) = 2 \text{ mol}\%$ 的 CeHAp 记为 $\text{Ce}_{0.02} \text{HAp}$, 其他都依此标记. 反应方程式如下:



1.3 主要表征方法

使用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX2200PC, 日本) 对 CeHAp 进行物相分析. 使用傅立叶红外

光谱仪 (FTIR, Bruker VECTOR-22) 在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 的扫描范围内分析样品的表面官能团. 使用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, JEOL-JEM2010, 日本) 对样品进行形貌分析. 使用 XPS 分析样品的化学组成及元素结合状态. 通过 N_2 吸附脱附等温线来获得比表面积. 孔径分布由 Barrett- Joiner- Halenda (BJH) 方法根据等温线的脱附曲线获得. 使用紫外可见分光光度计测量吸光度.

1.4 蛋白吸附实验

1.4.1 牛血清蛋白(BSA)吸附标准曲线的绘制

分别配制浓度为 $0.1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.3\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.5\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.7\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.9\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 BSA 标准溶液, 用紫外-可见分光光度计测量各标准液在 280 nm 处的吸光度 A 值, BSA 的浓度为横坐标, 吸光度 A 值为纵坐标, 绘制 BSA 浓度- A 标准曲线, 如图 1 所示.

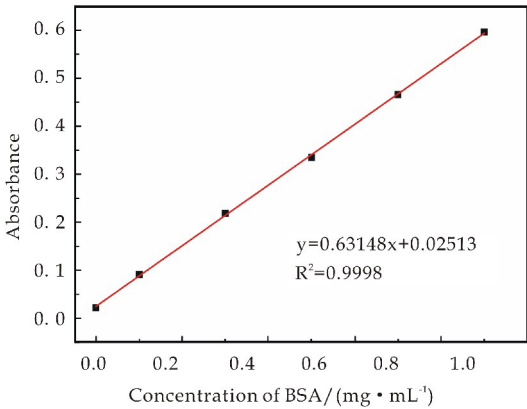


图 1 BSA 浓度- A 标准曲线

1.4.2 CeHAp 样品蛋白吸附量的测定

将 40 mg CeHAp 加入 20 mL 浓度为 $0.5\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 BSA 标准溶液中, 充分混合后, 放入 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温摇床, 振荡 2 h , 进行吸附实验, 振荡结束的混悬液在离心机上以转速为 $3\,000\text{ r/min}$ 离心 10 min , 使用紫外-可见分光光度计测量上清液的吸光度 A 值, 根据上述 BSA 浓度- A 标准曲线测得上清液的浓度 $C_{\text{上清}}$. 所有吸附实验重复三次取平均值. 由下述公式计算 BSA 的吸附量 Q :

$$Q = (C_{\text{标准}} - C_{\text{上清}})V/W \tag{2}$$

式(2)中: Q - BSA 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $C_{\text{标准}}$ - BSA 标准溶液的浓度, ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); $C_{\text{上清}}$ - 上清液的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); V - 加入的 BSA 的体积 (mL); W - 吸附材料的质量 (g).

2 结果与讨论

2.1 结构及形貌分析

图 2 是不同铈掺杂羟基磷灰石样品的 XRD

图. 从图 2 可以看出, CeHAp 主要衍射峰和 HAp (JCPDS 09-432) 完全一致, 没有 β -TCP 或者氧化铈等次生相的生成, 说明制备的铈掺杂羟基磷灰石具有较高的纯度^[15]; 随着铈掺杂量的增加, 主要衍射峰强度减弱, 衍射峰变宽, 导致这一现象的原因是 Ce^{3+} 的半径 (0.102 nm) 大于 Ca^{2+} 的半径 (0.099 nm), 从而当 Ce^{3+} 取代替换 Ca^{2+} 后, Ce^{3+} 取代羟基磷灰石晶体结构中 Ca^{2+} 的位置, 致使衍射峰弱化和扩大, 样品的结晶性下降^[13].

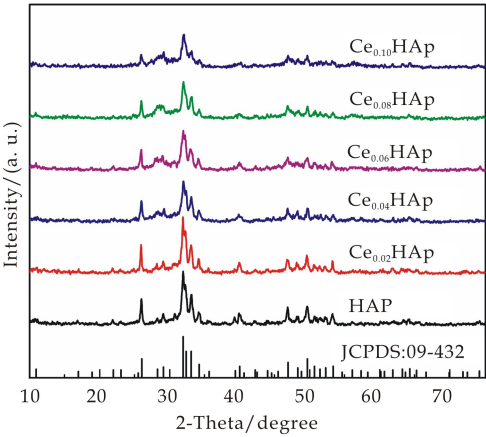


图 2 HAp 和 CeHAp 样品的 XRD 图谱

图 3 显示了 HAp 和 CeHAp 样品的 FTIR 图谱. 从图 3 观察到, 不同铈浓度的掺杂羟基磷灰石试样的特征峰大致相同, 与纯羟基磷灰石试样的特征峰一致. 对于羟基磷灰石的特征峰在六个谱图中都有显示, 其中, 位于 $1\,098\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,036\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是属于 $\text{P}-\text{O}$ 键的 ν_3 伸缩振动吸收峰, 位于 962 cm^{-1} 处的吸收峰是属于 $\text{P}-\text{O}$ 键的 ν_1 伸缩振动吸收峰, 而位于 468 cm^{-1} 、 566 cm^{-1} 以及 604 cm^{-1} 处的吸收峰则是属于 PO_4^{3-} 离子中 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 键的 ν_4 伸缩振动峰^[14, 16]; $3\,569\text{ cm}^{-1}$ 是一 OH 的特征振动峰, 分子水和吸附水也在 $1\,645\text{ cm}^{-1}$ 处出现; 在 $1\,468\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,419\text{ cm}^{-1}$ 处是碳酸根基团的振动峰. 结果表明, 铈掺杂对羟基磷灰石的结构无显著的影响, 该结果与 XRD 结果一致.

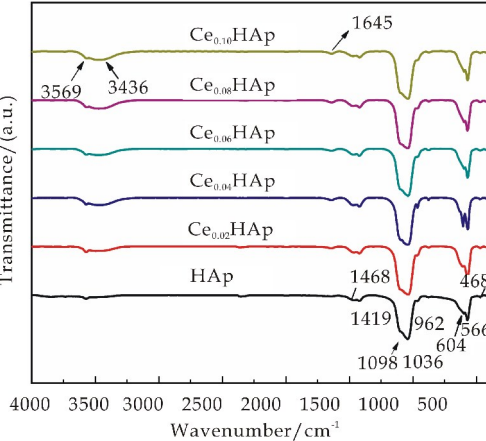
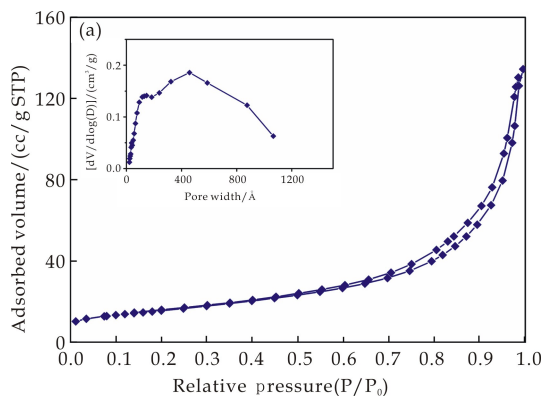
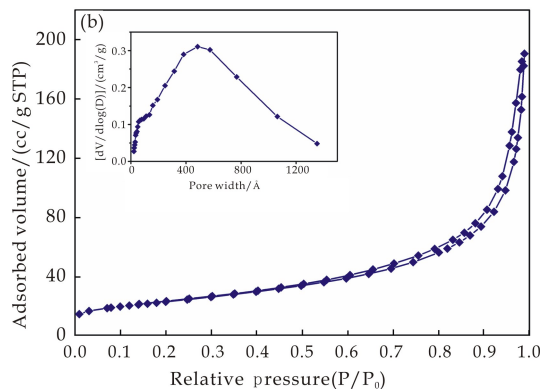


图 3 HAp 和 CeHAp 样品的 FTIR 图谱



(a) HAp 的 N_2 吸附等温线和孔径分布



(b) $Ce_{0.06}HAp$ 的 N_2 吸附等温线和孔径分布

图 6 样品的 N_2 吸附等温线和孔径分布

2.3 牛血清白蛋白吸附分析

图 7 是 HAp 和 CeHAp 样品的 BSA 吸附图。由图 7 可知,样品的吸附容量随着铈掺杂量的增加而增加。HAp 和蛋白质分子之间有两种类型的吸附:通过 HAp 多孔结构表面弱物理吸附和 HAp 与 BSA 之间的强静电相互作用吸附^[21]。由于样品的尺寸逐渐变小,比表面积逐渐增加,因此在颗粒之间形成了积聚的孔隙,CeHAp 的活性吸附位点更多地暴露出来,由于物理吸附,样品的吸附能力得到有效的提高。

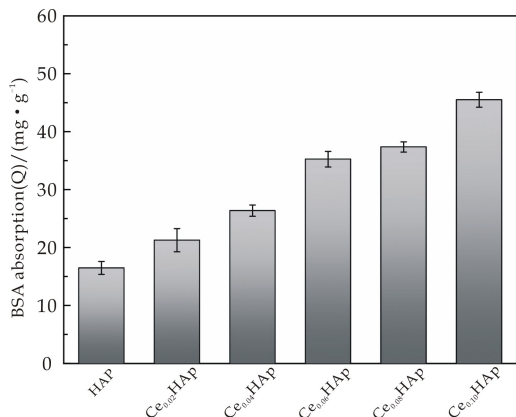


图 7 HAp 和 CeHAp 样品的 BSA 吸附图

在 HAp 中有两种不同的吸附位点与蛋白质结合,分别为 C 位点和 P 位点。具有正电荷的 C 位点(主要是 Ca^{2+})将与蛋白质中的酸性基团(主要是 $-COO^-$)结合,而带负电荷的 P 位点(主要是 PO_4^{3-} 和 OH^-)将与碱性基团(主要是 NH_3^+)结合。由于 BSA 在 PBS 中带负电荷,所以主要吸附在 C 位点^[22]。Ce 在合成过程中替代 Ca 离子,有助于铈在 HAp 晶格中的结合。Ce 离子所带电荷大于 Ca 离子所带电荷。因此,随着铈掺量增加,CeHAp 的正表面电荷增加,样品的静电吸附也增加。

3 结论

(1)采用化学沉淀法合成了 CeHAp 颗粒,通过调节 Ca 和 Ce 的投料比来制备不同铈掺量的羟基磷灰石材料。

(2)结构表征揭示了 CeHAp 的形成,CeHAp 为棒状结构,随着铈掺量的增加,样品晶粒尺寸减小、结晶度降低;CeHAp 中存在两种价态的 Ce,即 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 。

(3)随着 Ce 掺量的增加,CeHAp 比表面积增加,蛋白吸附性能提高,Ce 成功掺入 HAp 基质中可以提高其在生物医学骨结合和抗菌活性等方面的应用。

参考文献

- [1] Kumari M C, Jaisankar V. Synthesis and characterisation of poly (glycerol-co-citrate)/n-HAp composite for biomedical applications[J]. 2018,5(2):8 824-8 831.
- [2] 马正先,李 兵,逢鲁峰,等. 离子掺杂羟基磷灰石光催化抗菌材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2016,35(2):474-477.
- [3] 程 瑶,王 铭,王星星,等. 仿骨成分多元掺杂羟基磷灰石体外成骨性能研究[J]. 无机材料学报,2016,31(12):1 341-1 346.
- [4] Ruphuy G, Saralegi A, Lopes J C, et al. Spray drying as a viable process to produce nano-hydroxyapatite / chitosan (n-HAp/CS) hybrid microparticles mimicking bone composition[J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27(2): 575-583.
- [5] You B, Li Q, Dong H, et al. Bilayered HA/CS/PEGDA hydrogel with good biocompatibility and self-healing property for potential application in osteochondral defect repair [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(6):1 016-1 025.
- [6] Fihri A, Len C, Varma R S, et al. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 347:48-76.
- [7] Fakharzadeh A, Ebrahimi Kahrizsangi R, Nasiri Tabrizi B, et al. Effect of dopant loading on the structural features of silver-doped hydroxyapatite obtained by mechanochemical method[J]. Ceramics International, 2017, 43(15):12 588-12 598.
- [8] A. Bootchanont, W. Sailuam, S. Sutikulsoom, et al. Syn-

- chrotron X-ray absorption spectroscopy study of local structure in strontium-doped hydroxyapatite[J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (14): 11 023-11 027.
- [9] Stipnice L, Stepanova V, Narkevica I, et al. Comparative study of surface properties of Mg-substituted hydroxyapatite bioceramic microspheres[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 38(2): 761-768.
- [10] Alili L, Sack M, Karakoti A S, et al. Combined cytotoxic and anti-invasive properties of redox-active nanoparticles in tumor-stroma interactions[J]. *Biomaterials*, 2011, 32 (11): 2 918-2 929.
- [11] Yuan Q, Qin C, Wu J, et al. Synthesis and characterization of Cerium-doped hydroxyapatite/poly(lactic acid) composite coatings on metal substrates[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2016, 182: 365-371.
- [12] Y. Lin, Z. Yang, J. Cheng. Preparation, characterization and antibacterial property of cerium substituted hydroxyapatite nanoparticles[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(4): 452-456.
- [13] Kanchana P, Navaneethan M, Sekar C. Fabrication of Ce doped hydroxyapatite nanoparticles based non-enzymatic electrochemical sensor for the simultaneous determination of norepinephrine, uric acid and tyrosine[J]. *Materials Science & Engineering: B*, 2017, 226: 132-140.
- [14] 黄 勇, 王迎军, 宁成云, 等. 微弧氧化法制备含铈羟基磷灰石生物活性膜层[J]. *材料科学与工程学报*, 2008, 26(1): 80-82.
- [15] Priyadarshini. B, Anjaneyulu. U, Vijayalakshmi. U. Preparation and characterization of sol-gel derived Ce^{4+} doped hydroxyapatite and its in vitro biological evaluations for orthopedic applications[J]. *Materials & Design*, 2017, 119: 446-455.
- [16] Gopi D, Ramya S, Rajeswari D, et al. Corrosion protection performance of porous strontium hydroxyapatite coating on polypyrrole coated 316L stainless steel[J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2013, 107(4): 130-136.
- [17] Baradaran S, Nasiri Tabrizi B, Shirazi F S, et al. Wet chemistry approach to the preparation of tantalum-doped hydroxyapatite: Dopant content effects[J]. *Ceramics International*, 2017, 44(3): 2 768-2 781.
- [18] Bêche E, Charvin P, Perarnau D, et al. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTiyO_z) [J]. *Surface & Interface Analysis*, 2008, 40(3-4): 264-267.
- [19] Ciobanu G, Bargan A M, Luca C. New cerium(IV)-substituted hydroxyapatite nanoparticles: Preparation and characterization[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 12 192-12 201.
- [20] Z. Chen, Y. Liu, L. Mao, et al. Effect of cation doping on the structure of hydroxyapatite and the mechanism of defluoridation[J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (6): 6 002-6 009.
- [21] Dasgupta S, Banerjee S S, Bandyopadhyay A, et al. Zn and Mg-doped hydroxyapatite nanoparticles for controlled release of protein[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2010, 26(7): 4 958-4 964.
- [22] Xu Y, An L, Chen L, et al. Controlled hydrothermal synthesis of strontium-substituted hydroxyapatite nanorods and their application as a drug carrier for proteins[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29 (4): 1 042-1 048.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 97 页)

- [11] Kang Y F, Liu J Q, Liu B, et al. Series of Cd(II) and Pb (II) coordination polymers based on a multilinker (R, S)-2, 2'-bipyridine-3, 3'-dicarboxylate-1, 1'-dioxide[J]. *Cryst. Growth Des*, 2014, 14(11): 5 466-5 476.
- [12] Zhang L N, Lu S T, Zhang C, et al. Highly pH-dependent synthesis of two novel three-dimensional dysprosium complexes with interesting magnetic and luminescence properties[J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(4): 846-855.
- [13] Li K, Liu L, Zhao S, et al. Syntheses, structures and photocatalytic properties of two coordination polymers based on bis(1, 2, 4-triazol-4-ylmethyl) benzene and multicarboxylates[J]. *Inorg. Chem. Commun*, 2015, 52: 34-37.
- [14] Wang X L, Luan J, Lin H Y, et al. The various architectures and properties of a series of coordination polymers tuned by the central metals[J]. *Dalton Trans*, 2014, 43 (21): 8 072-8 082.
- [15] Wu H, Sun W J, Shi T, et al. The various architectures and properties of a series of coordination polymers tuned by the central metals and auxiliary N-donor ligands[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(48): 11 088-11 095.
- [16] Jassal A K, Sharma S, Hundal G, et al. Structural diversity, thermal studies, and luminescent properties of metal complexes of dinitrobenzoates: A single crystal to single crystal transformation from dimeric to polymeric complex of copper(II)[J]. *Cryst Growth Des*, 2015, 15(1): 79-93.
- [17] Wang J J, Wang T T, Tang L, et al. Syntheses, crystal structures, and photoluminescent properties of two new Cd(II) coordination polymers based on biphenyl-2, 2', 4, 4'-tetracarboxylate and dipyriddy-containing ligands[J]. *J. Coord. Chem*, 2013, 66(22): 3 979-3 988.
- [18] Zhang J Y, Jing X Y, Ma Y, et al. Interpenetration, self-catenation, and new topology in metal-organic frameworks of cobalt with mixed organic linkers[J]. *Cryst Growth Des*, 2011, 11(9): 3 681-3 685.
- [19] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution[M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [20] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement[M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [21] Ng M T, Deivaraj T C, Vittal J J. Self assembly of heptanuclear zinc(II) clusters linked by angular spacer ligands[J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2003, 348: 173-178.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0116-07

Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 荧光粉的形貌演变与光学性能研究

史永胜¹, 吴 丹¹, 曹舒尧²

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西北工业大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710072)

摘 要:采用熔盐法制备了立方块状的 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 粉体,通过 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及荧光光谱分析(PL)对样品进行表征.通过改变保温时间和熔盐与原料比例研究晶体形貌的演变.当 NaCl 熔盐质量与反应物总质量的比为 7:1,反应温度为 1 200 ℃ 时反应 6 h 合成的 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 粉体颗粒形貌最规整、尺寸最均匀且颗粒分散性最好. Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 颗粒生长遵循 Oswald 熟化机制,颗粒的生长过程表现为小颗粒溶解并在大颗粒表面析出,从而大颗粒长大.立方块状的 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 粉体有位于 396 nm 和 466 nm 处两个特征强激发峰,在 619nm 处的发射光谱表明有强烈的红光发射.利用 Judd-Ofelt 理论分析验证了 Eu³⁺ 处于 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃ 晶体环境的不对称位置,其最高量子效率可达 61.61%,是潜在可被近紫外和蓝光芯片激发的红色荧光粉.

关键词:熔盐法; 形貌演变; Judd-Ofelt 分析
中图分类号:TQ133.3 **文献标志码:**A

Morphology evolution and optical properties of Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ phosphors

SHI Yong-sheng¹, WU Dan¹, CAO Shu-yao²

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The cubic-like Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ powder was prepared via the molten salt method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence spectroscopy (PL). The evolution of crystal morphology was studied by changing the holding time and the ratio of molten salt to raw material. The most regular, the most uniform in size, and the better particle dispersibility of Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ powder was synthesized at the reaction temperature of 1 200 ℃ for 6 hours,

* 收稿日期:2018-06-29
基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2015GY173)
作者简介:史永胜(1964—),男,陕西咸阳人,教授,博士,研究方向:光电材料与器件

when the ratio of NaCl molten salt mass to total reactant mass is 7 : 1. The growth of $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ particles followed the Oswald ripening mechanism, and the growth process of the particles showed up as small particles dissolved and precipitated on the surface of large particles, which resulted in the growth of large particles. The cubic-like $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ powder have two characteristic strong excitation peaks at 396 nm and 466nm. The emission spectrum at 619 nm shows strong red emission. By the Judd-Ofelt theory, it was verified that the Eu^{3+} ion is in the asymmetrical position of the $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ crystal environment, and the highest quantum efficiency can reach 61.61%, which is demonstrated that the red phosphor can potentially be excited by near-ultraviolet and blue chips.

Key words: molten salt method; morphology evolution; Judd-Ofelt analysis

0 引言

近年来,白光 LED 由于亮度高,寿命长,稳定性好,环保等优点而蓬勃发展,正在迅速取代传统的白炽灯和日光灯^[1-3]. 目前,最广泛使用的白光 LED 是使用蓝光芯片激发 YAG:Ce^{3+} 黄色荧光粉以互补形成白光^[4,5]. 但是,该白光 LED 缺少红光成分,导致色温高,显色指数不佳^[6]. 研究人员提出了两种解决方法:一种是使用近紫外芯片来激发蓝、绿和红色荧光粉组合成白光;另一种是使用蓝光芯片激发红绿色荧光粉,组合形成白光^[7-9]. 因此,找到一种既可被近紫外也可被蓝光芯片激发的红色荧光粉至关重要.

荧光粉发光性能与基质晶体结构和激活离子的种类和数量有关. 红色荧光粉普遍是由不同基质材料掺杂 Eu^{3+} 实现,因此选择合适的基体材料尤为重要. 铌酸盐具有良好的热稳定性和化学稳定性,稀土离子掺入铌酸盐晶格,容易形成稳定、有效的发光中心,因而被广泛应用于荧光粉基体材料^[10-13]. 合成 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 多使用高温固相法,传统的固相法合成 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 时,因过高的温度会导致 NaCl 的挥发,因而使反应原料不足,这将合成不纯的样品. Liangliang Liu 等^[14] 采用 $\text{KCl}+\text{NaCl}$ 双复合熔盐合成法制备了立方相 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 颗粒,并提出了相关的形成机理. 在双熔盐体系中, $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 是高温熔盐合成 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 的副产物, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 形成不均匀的成核中心,然后通过 Na^+ 和 K^+ 之间的离子交换转化为 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 晶核,随着 Oswald 过程生长成 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 晶粒. 然而,一些报道表明, Na^+ 和 K^+ 之间的不完全交换可能会形成一些 $\text{K}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 杂质^[15].

因此,本文提出一种单 NaCl 熔盐体系制备纯

立方 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 颗粒的方法,探究 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 荧光粉的形貌演变过程及其光学性能,并使用 Judd-Ofelt (J-O) 理论计算其荧光分支比和量子效率等.

1 实验部分

1.1 实验试剂及样品制备

NaCl (99.5%), SrCO_3 (99%), Nb_2O_5 (99.5%), Eu_2O_3 (99.99%) 和 AgNO_3 (99.5%), 所有样品均产于国药集团化学试剂有限公司(沪试).

采用熔盐法合成 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉. 按照化学计量比称取氧化物 SrCO_3 , Nb_2O_5 和 Eu_2O_3 , 设定不同物料比(即熔盐总质量与氧化物总质量,记为 s/o)称取 NaCl . 将氧化物与熔盐充分混合并彻底研磨. 将所有混合物置于氧化铝坩埚中,并用双层较大的氧化铝坩埚覆盖,尽可能防止 NaCl 蒸发,然后将其置于高温箱式炉中加热,所得产物用去离子水洗涤数次,以确保完全除去过量的 NaCl . 使用 AgNO_3 配制 0.1 mol/L AgNO_3 溶液对 Cl^- 测试.

1.2 样品表征

通过 X 射线衍射仪(Rigaku D/max-2200 pc, 日本理学公司,日本)对所有样品的结晶度和相纯度进行分析. X 射线源为镍过滤的 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$),管电压为 40 kV,扫描范围是 10° 到 80° . 使用场发射扫描电子显微镜(S-4800, 日立,日本)对样品形貌进行表征. 荧光发光激发光谱和发射光谱使用光致发光光谱仪(F-4600, 日立,日本)进行测试. 所有测量均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 升温中 XRD 和形貌演变分析

按照 $s/o=7:1$ 称取 NaCl 熔盐和反应氧化物于 $1\,200\,^{\circ}\text{C}$ 下,仅改变保温时间,其余反应条件均不变.将混合物分别保温 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h 和 6 h 以此来模拟升温过程.图 1 为 $1\,200\,^{\circ}\text{C}$ 下分别保温 1 h(a 曲线)、2 h(b 曲线)、3 h(c 曲线)、4 h(d 曲线)、5 h(e 曲线)和 6 h(f 曲线)下 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图.当保温时间少于 3 h 时,样品中主相物质 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 已经合成,但仍然含有少量中间产物 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$,随着时间的延长,化学反应得以充分进行,样品的结晶性能也在变好,进而在 6 h 时合成了纯的且结晶性最佳的 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 粉体.

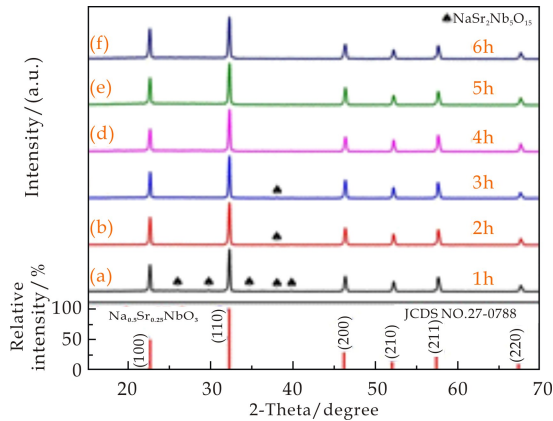


图 1 不同保温时间下 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 粉体 XRD 图

图 2 和图 3 为物料比 $s/o=7:1$,在 $1\,200\,^{\circ}\text{C}$ 下分别保温 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h 和 6 h 下 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 SEM 图谱和颗粒尺寸分布直方图.图 2 (a)是保温 1 h 时,晶体颗粒生长不完全,有明显团聚现象,但已有部分立方块状的颗粒,其周围分布有许多小颗粒.图 3(a)表明样品颗粒尺寸差异大,有大的团聚块,小颗粒附着在大团聚块上;由图 2(b)、(c)、(d)、和(e)可以看到,随着保温时间的延长,立方块状大颗粒的数目在增多,而且立方块状形貌也在变得更规整,颗粒的分散性越来越好.由图 3(b)、(c)、(d)和(e)看出,大粒径的团聚物逐渐分解开来,立方块状颗粒的尺寸多集中在为 $5\sim7\,\mu\text{m}$ 范围内;当延长保温时间至 6 h 时,由图 2(f)看出晶体颗粒分散性良好,颗粒形貌已为规整的立方块状.图 3(f)表明样品颗粒尺寸变大并趋于均一至 $10\,\mu\text{m}$.

不难发现, $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 颗粒的生长符合 Oswald 熟化机制,首先在熔融态下生长

出 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 晶核,晶核颗粒大小并不相同,随着时间的推移,小颗粒优先溶解并在大颗粒表面析出,从而大颗粒继续长大成 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ 晶体,颗粒平均尺寸增大,系统总的自由能降低.

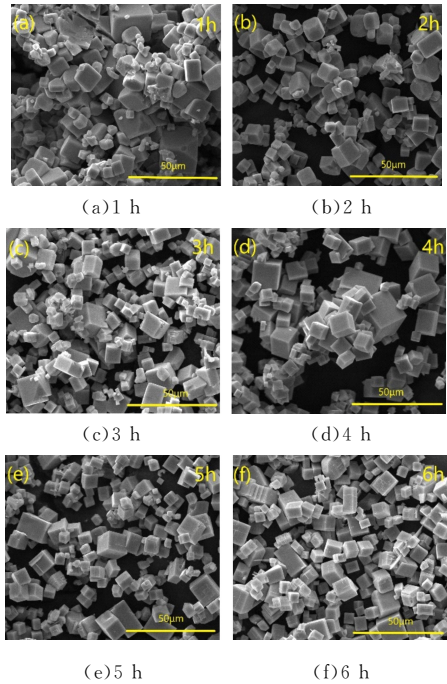
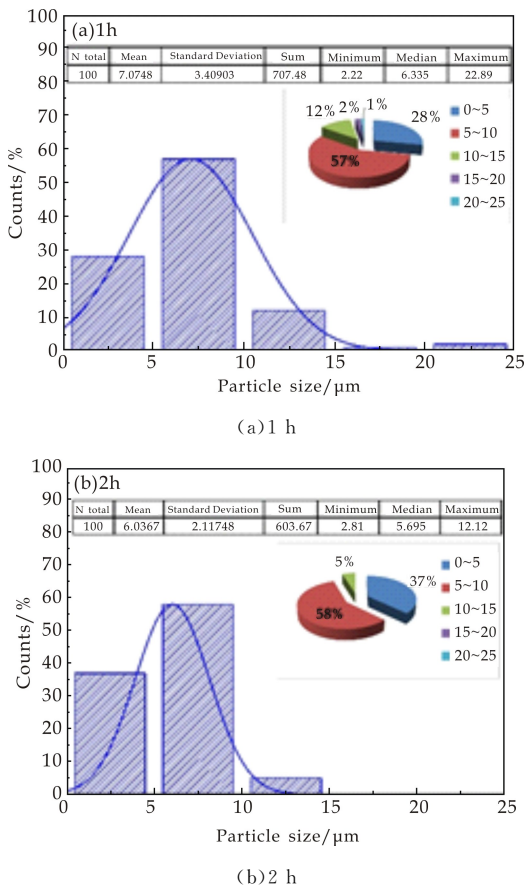


图 2 不同保温时间下 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 粉体 SEM 图



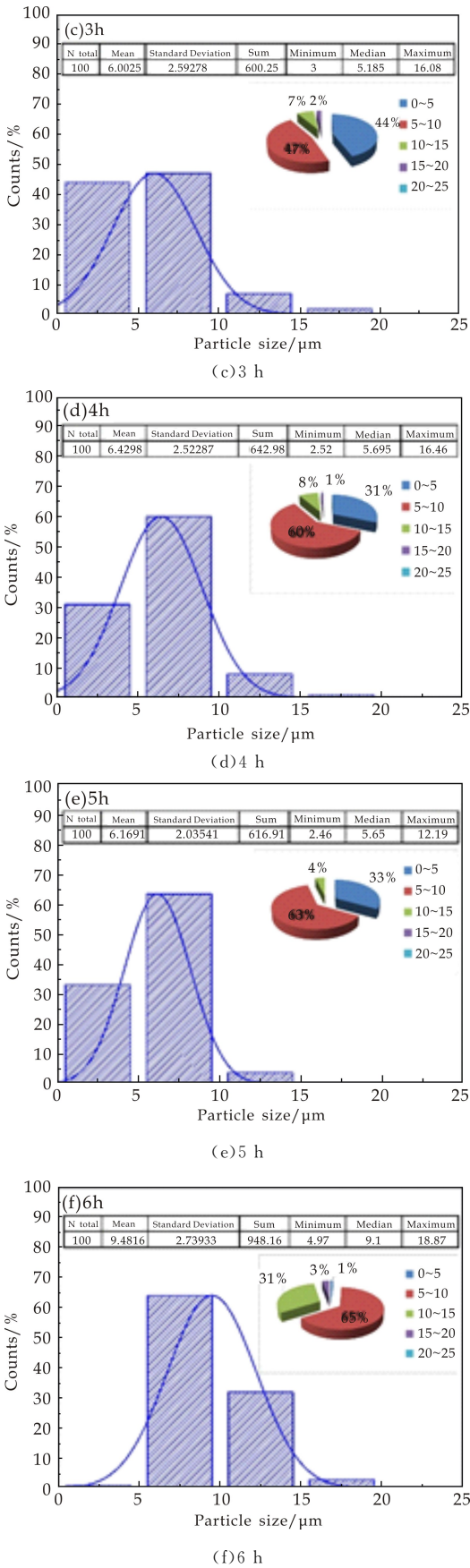


图 3 不同保温时间下 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 粉体颗粒尺寸分布直方图

2.2 不同物料比下的 XRD 和形貌演变分析

控制物料比 s/o 分别为 1 : 1、3 : 1、5 : 1、7 : 1 和 9 : 1, 在 1 200 °C 下保温 6 h, 其它条件均保持不变. 图 4 为 1 200 °C 下保温 6 h 物料比分别为 1 : 1(a 曲线)、3 : 1(b 曲线)、5 : 1(c 曲线)、7 : 1(d 曲线) 和 9 : 1(e 曲线) 下 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 的 XRD 图. 从图 4 可以看出, 当 s/o 不足 5 : 1 时, 样品中含有少量中间产物 NaSr₂Nb₅O₁₅, 说明 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃ 组装尚不能完全进行. 随着熔盐量的增加, 熔盐介质使反应朝着合成 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃ 的方向进行, 当 s/o 为 7 : 1 时, 合成纯的结晶度较好 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 粉体. 在提高 s/o 为 9 : 1, 样品结晶度下降.

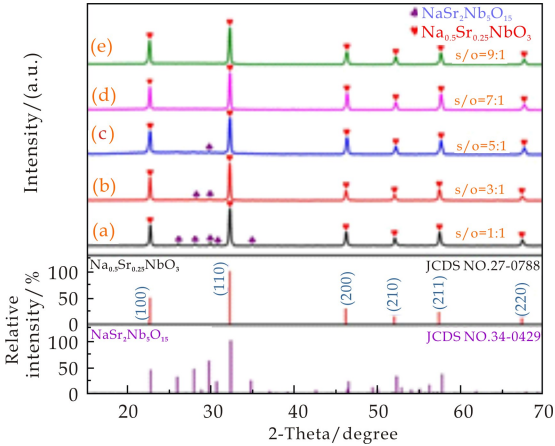


图 4 不同物料比下 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 粉体 XRD 图

图 5 和图 6 分别为 s/o 为 1 : 1、3 : 1、5 : 1、7 : 1 和 9 : 1 时 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 粉体的 SEM 图谱和颗粒尺寸分布直方图. 当 s/o 为 1 : 1 时, 图 5(a) 中已有立方块状样品产生, 周围分散有许多尺寸约为 2 μm 的小颗粒. 图 6(a) 反映出颗粒尺寸大小分布不均匀; 当提高 s/o = 3 : 1 时, 图 5(b) 中立方块状样品颗粒的数目明显增多, 立方块状周围的小颗粒溶解. 从图 6(b) 中看出样品中大尺寸颗粒正在减少, 团聚现象减弱; 当 s/o 为 5 : 1 时, 图 5(c) 样品形貌已基本为立方块状, 颗粒分散性已趋于良好. 图 6(c) 中看出样品尺寸分布于 10 μm 左右的颗粒数目最多, 在大颗粒的表面析出的小颗粒数目变多; 当 s/o 进一步提高到 7 : 1 时, 图 5(d) 和图 6(d) 表明样品中的小颗粒消溶, 立方块状的大颗粒长大, 且 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 颗粒尺寸基本分布均匀至 10 μm; 再增加 NaCl 的量至物料比为 9 : 1, 图 5(e) 和图 6(e) 均反映出样

品中又出现了小颗粒,这可能是由于 NaCl 熔盐的过量从而附着在 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 样品上.

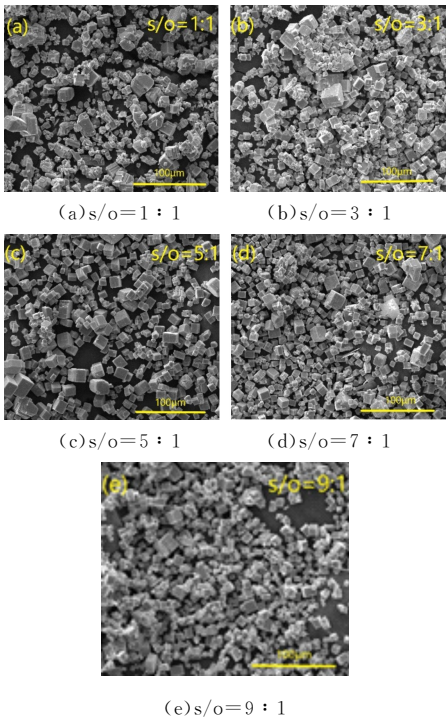


图 5 不同物料比下 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 粉体 SEM 图

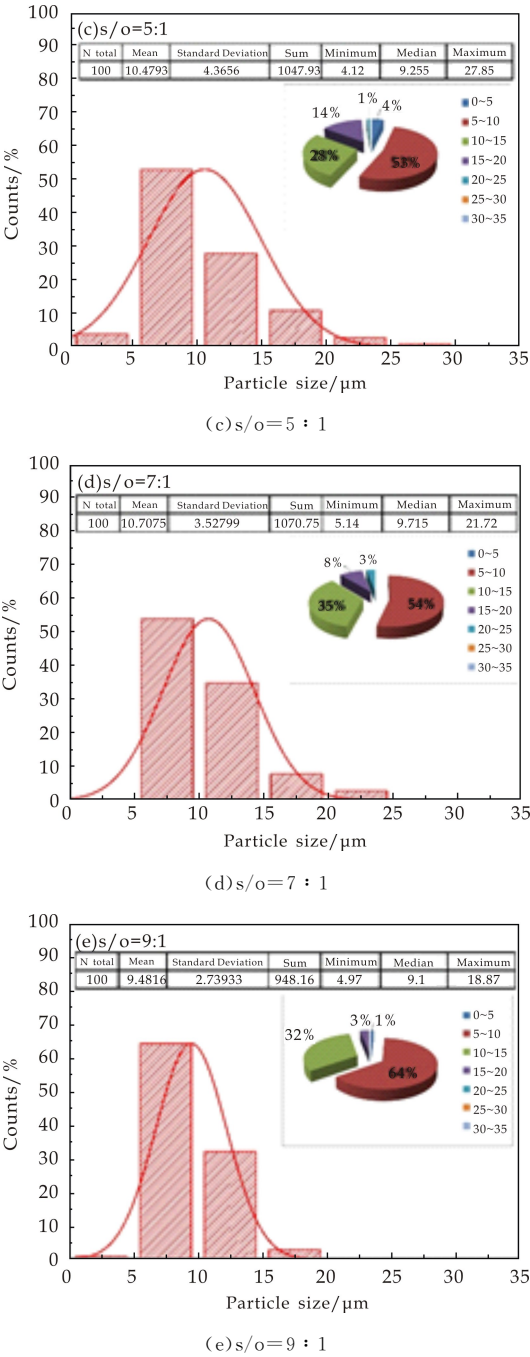
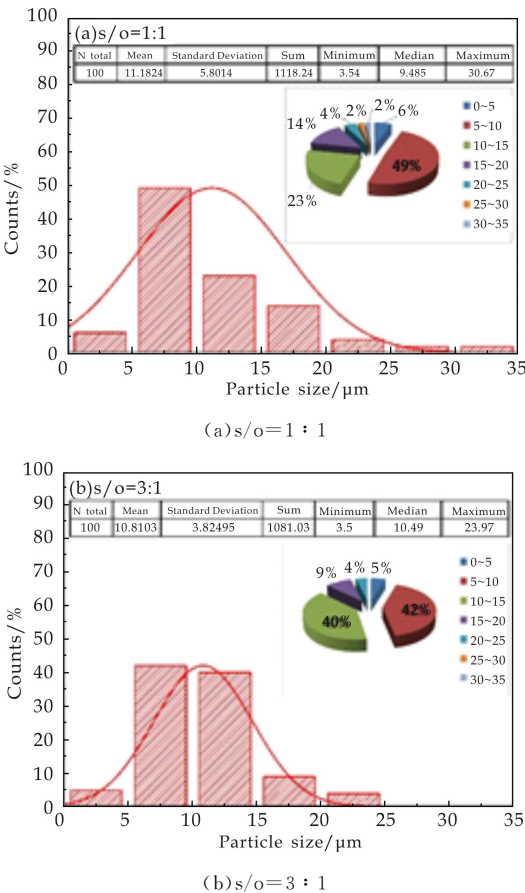


图 6 不同物料比下 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 粉体颗粒尺寸分布直方图

2.3 发光性能分析

图 7 为 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 样品的激发和发射光谱图. 在 619 nm 波长处监测到的激发光谱包含一系列 Eu^{3+} 在 4f-4f 轨道内的跃迁, 分别对应于 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (362 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$ (384 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (396 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (417 nm) 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (466 nm) 的尖锐激发峰^[16]. 显然, 在 396 nm 和 466 nm 处存在两个强激发峰, 表明 $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉可以被用于荧光转换的白光 LED 的近紫外和

蓝光芯片激发。

在 396 nm 和 466 nm 激发下,发射光谱示出了 Eu³⁺ 在 500~750 nm 范围内的分别归属于⁵D₀→⁷F₁ (594 nm),⁵D₀→⁷F₂ (619 nm),⁵D₀→⁷F₃ (656 nm)和⁵D₀→⁷F₄ (705 nm)的跃迁^[17]。特别地,在 619 nm 处的最强峰与⁵D₀→⁷F₂ 电偶极子跃迁有关,而位于 594 nm 处的较弱强度峰归因于⁵D₀→⁷F₁ 磁偶极子跃迁。众所周知,如果 Eu³⁺ 占据反转对称中心,则⁵D₀→⁷F₁ 跃迁占优势,而 Eu³⁺ 占据非中心对称位置时⁵D₀→⁷F₂ 占优势。由图 7 可知,⁵D₀→⁷F₂ 跃迁强度远大于⁵D₀→⁷F₁ 跃迁强度,表明 Eu³⁺ 占据了 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃ 主晶格中的非中心对称位置,这可以用 Judd-Ofelt 理论来验证。

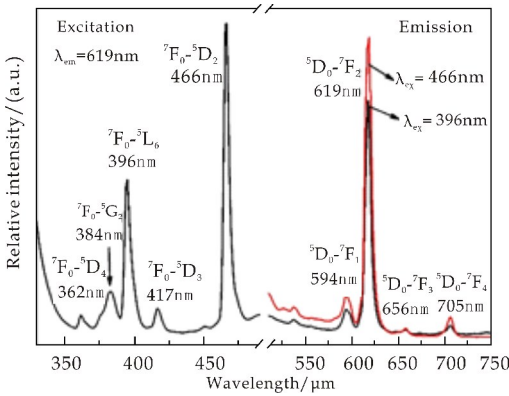


图 7 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 荧光粉的光致发光激发和发射光谱

2.4 Judd-Ofelt 分析

Judd-Ofelt(J-O)理论适合于计算荧光粉的荧光分支比,激发态辐射寿命,光学跃迁参数 Ω_λ ($\lambda=2,4,6$)以及能量转移效率等^[18]。根据 J-O 理论, Eu³⁺ 从初态到末态的磁偶极子 (MD) 跃迁几率 $A_{R(md)}$ 可以定义为^[19]:

$$A_{R(md)} = \frac{64\pi^4 n^3 S_{md}}{3h\lambda_{md}^3 (2J+1)} \quad (1)$$

式(1)中: S_{md} 是磁偶极谱线振子强度,其值为 $7.83 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$; n 是指样品折射率; h 是普朗克常量; ν 是跃迁波数。

按照选择定则, Eu³⁺ 从初态到末态的电偶极子 (ED)⁵D₀→⁷F_J ($J=2,4,6$) 跃迁概率 $A_{R(ed)}$ 可由下式表示为^[19]:

$$A_{R(ed)} = \frac{64\pi^4 n^3}{3h\lambda_{ed}^3 (2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \Psi J \| U^\lambda \| \Psi' J' \rangle \quad (2)$$

式(2)中: λ_{ed} 是电偶级跃迁的中心波长, e 表示

基本电荷; $\chi = n(n^2+2)^2/9$ 是电偶极跃迁的洛伦兹修正因子; $\langle \Psi J \| U^\lambda \| \Psi' J' \rangle^2$ 是金属离子⁵D₀→⁷F_J 跃迁相对应的双重还原矩阵元素^[19]。 Ω_2 对 Eu³⁺ 周围环境很敏感,而 Ω_4 对 Eu³⁺ 周围环境不敏感,与发光主晶格的刚性有关^[20]。发射光谱中没有观测到⁵D₀→⁷F₆ 的跃迁,因此 Ω_6 不用计算。 $\langle ^5D_0 \| U^2 \| ^7F_2 \rangle^2$ 和 $\langle ^5D_0 \| U^2 \| ^7F_2 \rangle^2$ 的值分别为 0.003 2 和 0.002 3。

ED 和 MD 跃迁几率与发射光谱强度的关系可以通过利用下式来评估^[19]:

$$\frac{A_{R(ed)}}{A_{R(md)}} = \frac{\int I_J(k) dk}{\int I_{md}(k) dk} \quad (3)$$

式(3)中: $\int I_J(k) dk$ 是发射光谱中电偶极跃迁对应所有发射峰积分面积; $\int I_{md}(k) dk$ 为磁偶极跃迁对应发射峰的积分面积。

图 8 是分别在 396 nm 和 466 nm 激发下, 619 nm 监测下的寿命衰减曲线图。Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 荧光粉的寿命衰减曲线可用一阶指数衰减函数拟合^[21]。

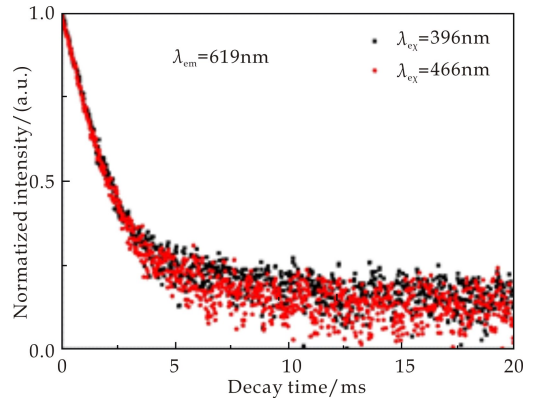


图 8 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 荧光粉的寿命衰减曲线

$$I(t) = I_0 + A \exp(-t/\tau) \quad (4)$$

式(4)中: $I(t)$ 和 I_0 分别是时间 t 和 t_0 时的发射光强度, A 是常数, τ 是发光寿命。396 nm 和 466 nm 激发下的 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 荧光粉的寿命分别为 1.145 ms 和 1.023 ms。

总辐射跃迁寿命为总辐射跃迁几率的倒数,因此观察到⁵D₀ 的寿命可由下式表示为^[19]:

$$\frac{1}{\tau} = A_R + A_N \quad (5)$$

式(5)中: A_R 是⁵D₀ 能级辐射跃迁的几率,其值为⁵D₀→⁷F_J ($J=0,1,2,3,4$) 的每个辐射跃迁几率的总和, A_N 是⁵D₀ 能级非辐射跃迁几率。

更近一步地,发光量子效率(η)可被定义为^[19]:

$$\eta=\frac{A_R}{A_R+R_N}=\tau\sum_{J=0,1,2,3,4}A_J\tag{6}$$

表 1 是在 396 nm 和 466 nm 激发下 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 荧光粉的 Ω_2 , Ω_4 , τ 和 η 等的计算值. 众所周知, $\Omega_2 > \Omega_4$ 意味着 Eu³⁺ 占据基体中非对称位置. 从表 1 可以看出,在不同的激发下, Ω_2 都大于 Ω_4 , 这进一步证实了 Eu³⁺ 在 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃ 晶格中占据非对称位置, 这与 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 荧光粉光谱图中⁵D₀→⁷F₂ 的强发射光谱一致. 466 nm 激发下的辐射跃迁几率明显高于 396 nm 下的激发, 说明在 466 nm 激发下, 其能量较少地以无辐射跃迁的形式释放出去, 发光的量子效率高达 61.61%, 是未来潜在的可被蓝光芯片激发的红色荧光粉.

表 1 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 的 J-O 参数, 跃迁速率和量子效率

激发波长 /nm	Ω_2 /pm ²	Ω_4 /pm ²	AR /s ⁻¹	$\eta/\%$
396	9.73	2.13	394.08	45.13
466	18.26	4.42	601.76	61.61

3 结论

利用熔盐法制备出了立方块状 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 荧光粉, 并对其形貌演变和光学性能进行研究, 得出如下结论:

(1) 设定物料比为 7:1, 在 1 200 ℃ 随着保温时间延长至 6 h, 立方块状样品颗粒形貌更规整, 颗粒尺寸均匀性和分散性良好. 在 1 200 ℃ 下改变物料比并保温 6 h, 在物料比为 7:1 时样品分散性最好, 形貌规整. 样品颗粒生长遵循 Oswald 熟化机制, 随着反应的进行表现为小颗粒消溶, 大颗粒生长的趋势, 直至系统能量降至最低.

(2) Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 粉体在 396 nm 和 466 nm 处具有很强的激发峰, 主发射峰位于 619 nm 处对应于⁵D₀→⁷F₂ 的电偶极跃迁的红光发射. J-O 理论计算 $\Omega_2 > \Omega_4$, 表明 Eu³⁺ 占据基体中非对称位置, 量子效率最高可达 61.61%. 表明用熔盐法合成的 Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:0.03Eu³⁺ 荧光粉是未来潜在的高效红色荧光粉.

参考文献

and energy transfer behavior of singlecomponent NaY (WO₄)₂:Tm³⁺/Dy³⁺/Eu³⁺ phosphors for ultravioletexcited white light-emitting diodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 673: 426-432.

[2] 李 凯, 连洪洲, 尚蒙蒙, 等. 稀土发光材料中的能量传递与发光颜色调控[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(1): 19-41.

[3] G Jyothi, K G Gopchandran. Compositional tuning and site selective excitations in SrTiO₃:Y³⁺, Eu³⁺ red phosphors [J]. Dyes and Pigments. 2018, 149: 531-542.

[4] Zhiwen Gao, Na Xue, Jung Hyun Jeong, et al. SrBi₂TeO₇: Eu³⁺: A novel blue-light excitable red-emitting phosphor for solid-state lighting [J]. Materials Research Bulletin, 2017, 95: 497-502.

[5] Ye Jin, Jinju Zheng. Photoluminescence studies of red-emitting Y₅Mo₂O₁₂:Eu³⁺, Sm³⁺ as a near-UV convertible phosphor[J]. Materials Letters, 2014, 114: 4-6.

[6] C Shivakumara, R Saraf, S Behera, et al. Nagabhushana, synthesis of Eu³⁺-activated BaMoO₄ phosphors and their Judd-Ofelt analysis: Applications in lasers and white LEDs [J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2015, 151: 141-148.

[7] W J Zhang, W L Feng, Y M Nie. Photoluminescence properties of red europium doped calcium tungstate phosphors for blue-pumped light-emitting diodes [J]. Optik, 2015, 126: 1 341-1 343.

[8] Kai Yuan Yeh, Wei Ren Liu. Luminescence properties of NaCaGaSi₂O₇: RE, Li⁺ (RE = Ce³⁺, Eu³⁺ or Tb³⁺) phosphors for UV excitable white light emitting diodes [J]. Materials Research Bulletin, 2016, 80: 127-134.

[9] Zhiguo Xia, Quanlin Liu. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs [J]. Progress in Materials Science, 2016, 84: 59-117.

[10] 周 慧. 铈酸盐发光材料的制备与表征[D]. 大连: 大连交通大学, 2014.

[11] Amit K Vishwakarma, Kaushal Jha, M Jayasimhadri, et al. Red light emitting BaNb₂O₆:Eu³⁺ phosphor for solid state lighting applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 622: 97-101.

[12] Liang Zhang, Feng Qin, Yangdong Zheng, et al. Noncontact thermometry based on downconversion luminescence from Eu³⁺ doped LiNbO₃ single crystal [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2016, 238: 215-219.

[13] Shuyao Cao, Qingju Ning, Chenglong Yu, et al. NaSr₂Nb₅O₁₅:0.03Eu³⁺ phosphors via the molten salt synthesis: Morphology evolution and luminescence properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 323-338.

[14] Liangliang Liu, Feng Gao, Yongmei Zhang, et al. Preparation of cubic Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃ particles by molten salt synthesis [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26: 1 136-1 141.

[1] Peng Du, Lili Wang, Jae Su Yu. Luminescence properties

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0123-06

球状 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结的制备 及其吸附性能研究

任慧君¹, 王 琛¹, 谈国强^{2*}, 王 颖², 张 丹²

(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:以立方块体 Bi₂O₃ 为原料,利用超声辅助酸浸法合成了 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结.采用 XRD、SEM、BET、UV-Vis 等分析方法分别对样品的晶体结构、微观形貌、比表面积和光学特性进行表征.以 RhB 为目标降解物研究了样品的吸附性能以及在可见光照射下的光催化降解性能.结果表明,立方晶相立方块体结构的 Bi₂O₃ 在超声辅助酸浸法处理后转变成介孔的球状结构,片状结构的 BiOCl 附着于球体的表面.介孔球状的 BiOCl/Bi₂O₃ 在 30 min 暗吸附作用后,对 RhB 的吸附率达到 56.22%,为 Bi₂O₃ 吸附率的 4.2 倍,这是由于构建异质结后比表面积增大,且形成了介孔结构,但其在可见光下对 RhB 无光催化降解活性,原因在于所构建的异质结为 I 型异质结结构,载流子全部转移并聚集在了 Bi₂O₃ 上,抑制了载流子的分离,降低了 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结光氧化还原的能力.

关键词:Bi₂O₃; 超声辅助酸浸法; BiOCl/Bi₂O₃; 光催化

中图分类号:O643 **文献标志码:**A

Study on fabrication and adsorptive performance of spherical BiOCl/Bi₂O₃ heterojunction

REN Hui-jun¹, WANG Chen¹, TAN Guo-qiang^{2*}, WANG Ying², ZHANG Dan²

(1. School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:BiOCl/Bi₂O₃ heterojunction was synthesized by the ultrasound-assisted acid etching method,using cubic Bi₂O₃ as a raw material. The crystal structure,microstructure,specific area,optical property of samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD),Scanning electron microscopy (SEM),BET surface analyzer and Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis),respectively. RhB was also used as a model pollutant to investigate the adsorptive performance of samples and their photocatalytic degradation performances under visible light irradiation. The results indicate that the prepared cubic Bi₂O₃ with a cubic phase is transformed into mesoporous sphere and BiOCl sheets are adhered to the surface after the ultra-

* 收稿日期:2018-05-19
基金项目:国家自然科学基金项目(51772180)
作者简介:任慧君(1966—),女,陕西咸阳人,教授,研究方向:科技文献翻译
通讯作者:谈国强(1964—),男,上海人,教授,研究方向:光催化材料、多铁材料, tan3114@163.com

sound-assisted acid etching method. Stirred in the dark for 30 min, the adsorption rate for RhB of the fabricated mesoporous spherical $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ reaches 56.22%, 4.2 times more than the adsorption rate of Bi_2O_3 , which can be attributed to the larger specific surface area and mesoporous structure. However, there is no photocatalytic degradative activity of $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ for RhB under the visible light because the prepared heterojunction is a Type I heterojunction, on which the charge carriers are transferred and accumulated on Bi_2O_3 , inhibiting the separation of carries and reducing the photocatalytic redox ability of the heterojunction.

Key words: Bi_2O_3 ; ultrasound-assisted acid etching method; $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$; photocatalysis

0 引言

近年来, 铋系光催化剂(如 Bi_2O_3 、 BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、 BiVO_4 等)成为光催化领域的研究热点之一。 Bi_2O_3 作为铋系光催化剂的一种, 晶型种类多, 且具有较强的可见光吸收能力, 在光催化领域中应用广泛^[1]。相较于传统的 TiO_2 光催化剂, Bi_2O_3 的禁带宽度较窄(2.8 eV 左右)、氧空位多、光导特性良好, 因此对太阳光的利用率更高、氧化能力更强^[2-6]。不过, 由于 Bi_2O_3 吸附能力较弱, 光生电子和空穴易复合等特点^[7,8], 限制了 Bi_2O_3 的光催化效果, 因此, 需要将 Bi_2O_3 与其他合适的光催化剂进行复合, 形成异质结结构, 提高吸附能力, 调控光吸收波长范围, 并通过抑制电子-空穴对的快速复合从而提高 Bi_2O_3 的光催化性能。

BiOCl 作为铋系光催化剂的一种, 具有独特的层状结构、较高的化学稳定性和吸附能力以及和 Bi_2O_3 相匹配的禁带宽度^[9], 两者复合形成异质结在理论上将改善催化剂的吸附效果, 有利于随后光催化反应的进行。此外, 异质结还将促进光生电子和空穴的分离, 提高 Bi_2O_3 的光催化性能。

目前关于 Bi_2O_3 和 BiOCl 复合的很多研究都证明两者的复合可以改善 Bi_2O_3 的光催化性能。任泉霖等^[10]用水热法一步制备了 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结, 发现其在紫外光下的光催化降解效果明显提高。王军等^[11]制备的 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂在紫外光下的光催化活性也明显高于 Bi_2O_3 。但他们都没有研究 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结在可见光下的光催化性能。Shan 等^[12]研究了可见光下 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOCl}(001)$ 核-壳异质结的光催化性能, 发现所得异质结有助于光催化性能的提高。崔占奎等^[13]也发现可见光下 $\text{Bi}_2\text{O}_3/001\text{-BiOCl}$ 具有良好的光降解效率, 但他们都将光催化性能的提高归因于 BiOCl 暴露晶面对异质结光催化性能的影响。王纪龙^[14]利用空心球 Bi_2O_3 作为前驱体, 制备的

$\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结具有较好的可见光催化性能, 不过其对光催化性能提高的机理没有解释, 且未提出所制异质结的能带结构示意图。

然而, 上述研究者们对整个光催化过程前期反应物吸附阶段的过程没有进行研究, 而吸附效果与随后的光催化反应密不可分。因此, 本研究采用水热法合成了立方相立方块体 Bi_2O_3 和片状 BiOCl , 又利用超声辅助酸浸法合成 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结。采用 XRD、SEM、BET 和 UV-Vis 测试手段对样品的结构、形貌、比表面积和光学特性进行表征; 并利用 UV-Vis 测试分析推算出 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结的能带结构; 利用 RhB 为目标降解物来测试样品的吸附性能和在可见光照射下的光催化降解性能, 最后分析得出 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结对 Bi_2O_3 吸附过程和光催化降解过程的影响机理。

1 实验部分

1.1 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的制备

(1) 取适量 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制浓度为 0.13 mol/L 的铋盐溶液; 取适量 NH_4VO_3 配制浓度为 0.13 mol/L 的钒盐溶液; 按照 $\text{Bi} : \text{V} = 1 : 1$ 的摩尔配比, 将铋盐溶液和钒盐溶液混合。用 4 mol/L 的 NaOH 调节前驱液 pH 为 12.51, 将前驱液转移至聚四氟乙烯反应釜, 控制填充率为 75%, 在 180 °C 下水热反应 12 h。反应完后自然冷却后洗涤。将洗涤后的反应物在 70 °C 下干燥 12 h, 得到黄色 Bi_2O_3 粉体。

量取 0.5 mol/L 的 HCl 溶液 6.8 mL, 加入到 0.4 g 上述制备的 Bi_2O_3 粉体中超声反应 1 h。将反应后的粉体分别用去离子水和无水乙醇清洗三次, 直至上层清液呈中性, 将产物在恒温 80 °C 下干燥 12 h, 制得 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合物。

(2) 称取 0.744 g KCl 和 4.832 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 用 30 mL 去离子水溶解 KCl, 并缓慢加入 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 搅拌(溶液中有白色沉淀产

生);继续强力搅拌 1 h,移至水热釜,再加 15 mL 去离子水,保证填充率 75%,在 180 °C 下,进行水热反应 6 h. 然后将产物分别用去离子水和无水乙醇清洗三次,直至上层清液呈中性,然后在恒温 80 °C 下干燥 12 h,制得白色的 BiOCl 粉体.

1.2 粉体的表征

采用日本理学 D/max-22000PC X 射线衍射仪测定样品的晶相结构,扫描范围 20 °~70 °. 采用日本 JEOL 公司 JSN6700F 型扫描电镜(SEM)进行形貌观察. 采用美国麦克仪器公司 ASAP2460 型比表面仪,利用氮气吸附法,测定样品的比表面积和孔径分布. 采用美国安捷伦 Cary5000 紫外-可见-近红外分光光度计测量样本在紫外-可见-近红外范围内的特征吸收.

1.3 光催化实验

本实验的光催化性能测试是以 RhB 作为目标降解物,采用 500 W 氙灯为光源,通过紫外可见分光光度计检测罗丹明 B 的吸光度,从而计算反应降解率,研究样品的光催化活性. 称取 0.05 g 样品粉末分散在 50 mL 的 5 mg/L 的 RhB 溶液中,在暗光下磁力搅拌 30 min,待吸附达到平衡后用 500 W 的氙灯照射,每隔一定时间取一定量的溶液,离心分离后在紫外分光光度计上测其吸光度(在最大吸收波长范围内),分析 RhB 溶液在不同光催化剂和光照条件下随时间的降解情况. 利用吸光度计算 RhB 溶液的降解率:

$$D = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100\%$$
 (1)

式(1)中:*D* 表示降解率;*A*₀ 表示 RhB 的初始吸光度;*A*_{*t*} 表示反应 *t* 时间时 RhB 的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 BiOCl/Bi₂O₃ 的 XRD 图谱. 其中, Bi₂O₃ 粉体的衍射峰与标准卡(JCPDS45-1344)相吻合,所对应的是立方晶相结构. BiOCl 粉体的衍射峰与标准卡(JCPDS06-0249)相吻合,所对应的 BiOCl 的结构为四方相结构. 两种产物的特征衍射峰尖锐,且没有杂峰,说明两者的晶型发育完整,结晶强度均较高. 从 BiOCl/Bi₂O₃ 的衍射峰可以看到,在 2θ 为 27 °和 31 °处有两个较小的衍射峰分别与 Bi₂O₃ 的(310)和(222)晶面衍射峰相吻合,这说明异质结中含有立方相 Bi₂O₃. 在 2θ 为 24 °左右和

32 °~50 °之间有多处衍射峰与四方相 BiOCl(晶面(002)、(101)、(110)、(102)、(003)、(112)、(200)、(110))的衍射峰相吻合,说明利用超声辅助酸浸法制备得到了 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结.

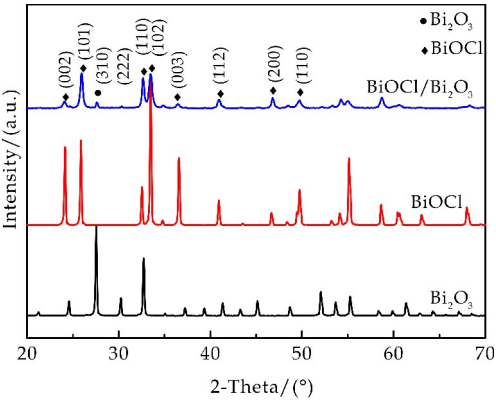


图 1 BiOCl/Bi₂O₃ 的 XRD 图

2.2 SEM 分析

图 2 为 Bi₂O₃ 与 BiOCl 复合前后的 SEM 图. 图 2(a)所示的 Bi₂O₃ 为形状规整、表面光滑的立方块结构,棱长尺寸为 50 μm 左右;图 2(b)所示 BiOCl 为清晰规整、表面平滑的片状结构,厚度约在 0.5 μm 左右;从图 2(c)、(d)可以看出,复合后 Bi₂O₃ 由立方块体转变为球体结构,表面有片状物出现,结合图 1XRD 图谱分析结果,说明通过超声辅助酸浸法, BiOCl 在 Bi₂O₃ 表面生成,其反应的方程式为:



反应后, Bi₂O₃ 由立方体结构转变成介孔的球状结构,片状结构的 BiOCl 附着于球体的表面.

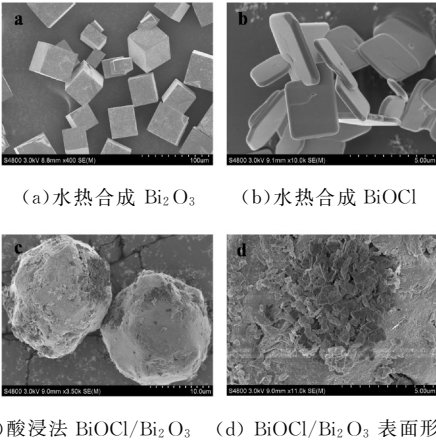


图 2 Bi₂O₃、BiOCl 和 BiOCl/Bi₂O₃ 的 SEM 图

2.3 BiOCl/Bi₂O₃ 的孔径分布

图 3 是 Bi₂O₃ 和 BiOCl/Bi₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线,插图为 BiOCl/Bi₂O₃ 的孔径分布曲

线.由图 3 可以看出,BiOCl/Bi₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温线属于 IUPAC 规定的典型的 IV 型吸附等温线,在相对压力为 0.48~1.00(P/P₀)的范围内出现明显的滞后环,证明所制得的 BiOCl/Bi₂O₃ 介孔孔径均分布在 20~80 nm 范围,具有典型的介孔结构特点,说明制备的 BiOCl/Bi₂O₃ 属于介孔材料.而 Bi₂O₃ 属于非孔材料. Bi₂O₃ 和 BiOCl/Bi₂O₃ 的 BET 比表面积分别为 0.234 0 m²/g 和 3.501 7 m²/g. BiOCl/Bi₂O₃ 比表面积为 Bi₂O₃ 的 15 倍,有利于吸附阶段中对反应物的吸附.

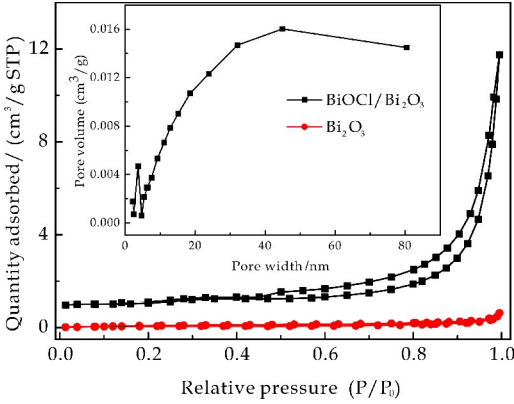


图 3 BiOCl/Bi₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线

2.4 紫外-可见漫反射光谱图分析

由图 4 可以看出,Bi₂O₃ 和 BiOCl 的吸收边界分别位于 652 nm 和 374 nm. BiOCl/Bi₂O₃ 在 400~648 nm 波长范围内表现出明显的吸收,表明对可见光有良好的吸收能力.半导体的禁带宽度 E_g 可以根据公式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^n$ 求出,其中 α 、 h 、 ν 、 E_g 和 A 分别为吸光系数、普朗克常数、光频率、禁带宽度和材料的特征常数.指数 n 与半导体类型直接相关,Bi₂O₃ 为直接半导体, $n=1$;BiOCl 为间接半导体, $n=4$.以 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $(h\nu)$ 作图,计算 Bi₂O₃ 禁带宽度,以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $(h\nu)$ 作图,计算 BiOCl 禁带宽度,如图 5 所示.计算所得 Bi₂O₃ 和 BiOCl 的禁带宽度分别为 2.11 eV 和 3.29 eV.通过下列公式可以计算出 Bi₂O₃ 和 BiOCl 导带和价带的具体位置.

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g \tag{3}$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E \tag{4}$$

式(3)、(4)中: E_{VB} 和 E_{CB} 分别表示半导体的价带值和导带值, X 表示半导体的电子亲和势,Bi₂O₃和BiOCl的 X 值分别为6.235 eV和6.645 eV. E^e 表示氢电子的能量(约为4.5 eV).通过计算得到 Bi₂O₃ 的导带值和价带值分别为 0.68 eV

和 2.79 eV,BiOCl 的导带值和价带值分别为 0.5 eV 和 3.79 eV.

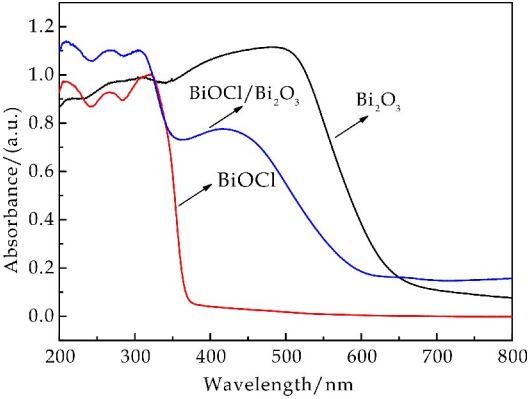
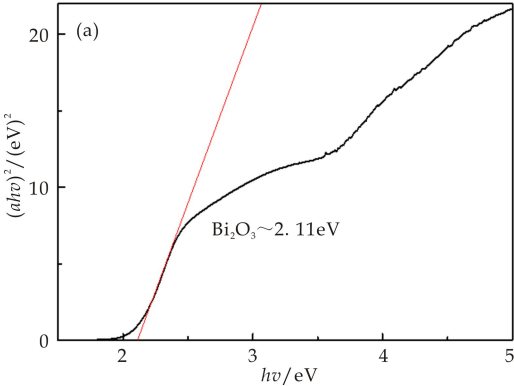
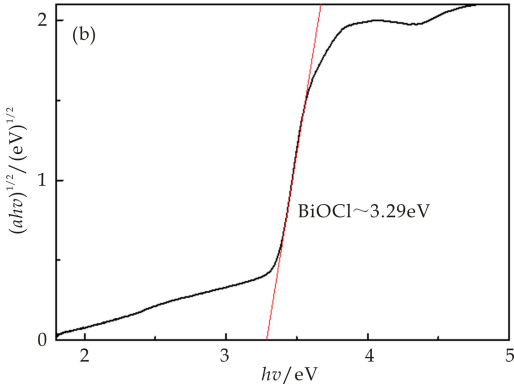


图 4 BiOCl/Bi₂O₃ 的 UV-Vis 漫反射光谱图



(a)以 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $(h\nu)$ 作图,计算 Bi₂O₃ 的禁带宽度



(b)以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $(h\nu)$ 作图,计算 BiOCl 的禁带宽度

图 5 Bi₂O₃ 和 BiOCl 的禁带宽度计算

2.5 BiOCl/Bi₂O₃ 复合光催化剂的吸附性能分析

图 6 为 BiOCl/Bi₂O₃ 的光催化降解曲线,用可见光下 BiOCl/Bi₂O₃ 对 RhB 的降解速率来评价其吸附性能及光催化活性.由降解曲线可以看出,在光催化反应前的吸附阶段,暗吸附 30 min 后,Bi₂O₃ 对 RhB 的吸附率为 13.31%. BiOCl/Bi₂O₃ 对 RhB 的吸附达到 56.22%,优于 Bi₂O₃.这是由于介孔球状 BiOCl/Bi₂O₃ 的比表面积是立方块状 Bi₂O₃ 的近 15 倍,促进了对 RhB 的吸附效果.而

在光催化降解阶段,在可见光照射下,Bi₂O₃ 对 RhB 几乎无降解作用,这是因为 Bi₂O₃ 立方块表面光滑,无法吸附 RhB,故无法在可见光下对 RhB 进行降解。BiOCl 在可见光照射下 75 min,降解率达 44.76%。但 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结在 0~75 min 光催化降解阶段,对 RhB 也没有表现出明显的光催化降解效果,且在 30~75 min,降解率 *D* 值出现略微的回升。

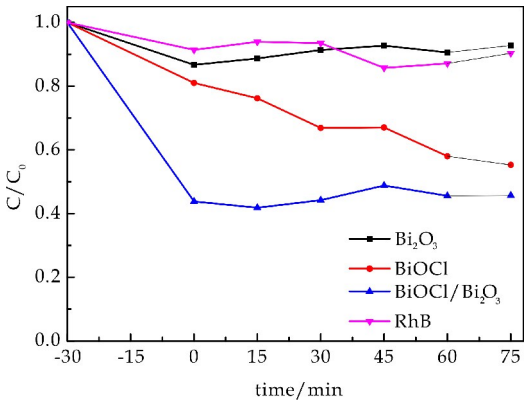


图 6 BiOCl/Bi₂O₃ 的光催化降解曲线

再结合前文所述图 4 的结果,BiOCl/Bi₂O₃ 异质结在 400~648 nm 波长范围内表现出明显的吸收,并且在异质结构中,由于费米能级电位的存在,当两种成分不同的材料接触时,费米能级会发生相向移动,最终稳定在同一位置,光生电子和空穴在异质结的作用下发生分离,减少了其复合概率^[15,16],提高光催化降解活性,但 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结在可见光光照 75 min 后对 RhB 没有光催化降解效果,其原因分析如下:

(1)根据紫外-可见漫反射光谱图得到的 Bi₂O₃ 和 BiOCl 的导带值和价带值,推测出 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结光催化剂的能带示意图,如图 7 所示。可以看出禁带宽度较大的 BiOCl 的导带位置相对禁带宽度较窄的 Bi₂O₃ 的导带相对位置更负,BiOCl 的价带位置相对 Bi₂O₃ 的价带位置更正,BiOCl/Bi₂O₃ 异质结组成了 I 型异质结结构^[17],即在等于或者大于半导体的禁带宽度的光照射半导体时,BiOCl 便会受激发产生电子-空穴对,由于能带边缘的混合结构,会使电子和空穴转移并聚集在 Bi₂O₃,抑制了载流子的分离,因此降低了 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结光氧化还原的能力。随着时间的延长,RhB 有少量的脱附,导致 *D* 值出现了略微回升。*D*_{0min}、*D*_{15min}、*D*_{30min}、*D*_{45min}、*D*_{60min} 以及 *D*_{75min} 分别为 56.22%、58.20%、55.80%、51.20%、54.45%、54.31%,但 *D* 值的变化范围在 51.20%~58.20%之内,说明 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结

具有相对稳定的吸附率。

(2)本工作是采用超声辅助酸浸法合成的 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结,在 HCl 溶液超声反应 1 h,使得立方块体 Bi₂O₃ 表面全部形成了片状 BiOCl,而王纪龙^[14]将空心球 Bi₂O₃ 作为前驱体,利用 HCl 腐蚀了 2 min、10 min、30 min、60 min,制备了 Bi₂O₃/BiOCl 异质结。发现酸腐 10 min 所得的异质结对 RhB 降解达 97%,当酸腐时间延长到 60 min 时,由于 BiOCl 纳米片的增加减少了对光的利用率,使其催化活性降低。因此本工作中,Bi₂O₃ 在 HCl 溶液超声反应 1 h,导致 Bi₂O₃ 的表面被形成的片状 BiOCl 完全包裹,也是 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结对 RhB 光催化降解效果不佳的原因之一。

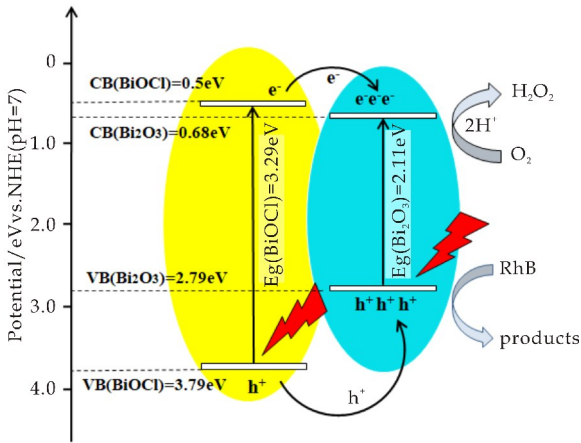


图 7 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结能带示意图

3 结论

- (1)用超声辅助酸浸法合成了介孔球状 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结,片状 BiOCl 附着球体表面。
- (2)球状 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结在 30 min 暗吸附过程后,对 RhB 的吸附率达到 56.22%,具有较稳定吸附率。异质结吸附性能提高的原因在于形成了介孔球状结构,比表面积增大。
- (3)球状 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结在可见光下催化降解性能没有得到提高,其原因是形成了 I 型异质结结构,载流子全部转移并聚集在 Bi₂O₃ 上,抑制了载流子的分离,降低了 BiOCl/Bi₂O₃ 异质结光氧化还原的能力。

参考文献

[1] Jianzhang Li, Junbo Zhong, Jun Zeng, et al. Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped Bi₂O₃ prepared by sol-gel method[J]. Materials Science in Semiconductor

- Processing, 2013, 16: 379-384.
- [2] Yangsen Xu, Zejun Zhang, Weide Zhang. Facile preparation of heterostructured β - Bi_2O_3 / Bi_2MoO_6 hollow microspheres with enhanced visible-light-driven photocatalytic and antimicrobial activity[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(4): 1 420-1 427.
- [3] 刘 燕, 印会鸣, 吴艳凤, 等. 多孔 β - Bi_2O_3 的制备及光催化性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(4): 751-756.
- [4] R K Jha, Renu Pasricha, V Ravi. Synthesis of bismuth oxide nanoparticles using bismuth nitrate and urea[J]. Ceramics International, 2005, 31(3): 495-497.
- [5] Weidong He, Wei Qin, Xiaohong Wu, et al. The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol-gel method[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(13): 5 362-5 365.
- [6] 荆辉华. 纳米氧化铋的制备及表征分析化学[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [7] Qianqian Huang, Suning Zhang, Chenxin Cai, et al. β - and α - Bi_2O_3 nanoparticles synthesized via microwave-assisted method and their photocatalytic activity towards the degradation of rhodamine B[J]. Materials Letters, 2011, 65(6): 988-990.
- [8] 隆金桥, 凌绍明. Bi_2O_3 光催化降解甲基橙的研究[J]. 广西右江民族师专学报, 2014, 17(6): 41-43.
- [9] 刘红旗, 顾晓娜, 陈 峰, 等. BiOCl 纳米片微球的制备及其形成机理[J]. 催化学报, 2011, 32(1): 129-134.
- [10] 任泉霖, 刘 霞, 周红珍, 等. Bi_2O_3 / BiOCl 异质复合材料的制备及其光催化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(5): 732-735.
- [11] 王 军, 伍水生, 马博凯, 等. $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结复合光催化剂的制备和光催化性能研究[J]. 材料导报 B: 研究篇, 2015, 29(3): 26-30.
- [12] Lianwei Shan, Guilin Wang, Lizhu Liu. Band alignment and enhanced photocatalytic activation for α - Bi_2O_3 / BiOCl (001) core-shell heterojunction[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 406: 145-151.
- [13] 崔占奎, 高珂珂, 唐 龙. 暴露晶面对 Bi_2O_3 / BiOCl 复合纳米材料光催化性能的影响[J]. 广东化工, 2017, 44(24): 33-34.
- [14] 王纪龙. 空心球形 Bi_2O_3 / BiOCl 复合材料的制备及光催化性能研究[J]. 黑龙江工业学院学报, 2016, 16(4): 56-58.
- [15] Maeda K, Komen K. Solid solution of GaN and ZnO as a stable photocatalyst for overall water splitting under visible light[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 612-623.
- [16] Georgkrutty R, Seery M K, Pillai S C. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: Synthesis, properties, and mechanism[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(35): 13 563-13 570.
- [17] Wee Jun Ong, Lling Lling Tan, Yun Hau Ng, et al. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability[J]. Chemical Reviews, 2016, 116: 7 159-7 329.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 122 页)

- [15] Yongsheng Shi, Bo Quan, Qingju Ning, et al. Photoluminescent properties and Judd-Ofelt analysis of novel $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor with high quantum efficiency[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 101: 363-370.
- [16] V R Reshmi, P Prabhakar Rao, Athira K V Raj. Novel molybdenum based pyrochlore type red phosphors, $\text{NaGd}_{1-x}\text{SnMoO}_7:x\text{Eu}^{3+}$ under near UV and blue excitation[J]. Journal of Luminescence, 2017, 190: 6-9.
- [17] Yue Guo, Byung Kee Moon, Sung Heum Park, et al. A red-emitting perovskite-type $\text{SrLa}(1-x)\text{MgTaO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ for white LED application[J]. Journal of Luminescence, 2015, 167: 381-385.
- [18] Soo Hyun Lee, Peng Du, L Krishna Bharat, et al. Ultraviolet radiation excited strong red-emitting $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors: Synthesis and luminescent properties[J]. Ceramics International, 2017, 43: 4 599-4 605.
- [19] Xiaoyong Huang, Bin Li, Heng Guo. Highly efficient Eu^{3+} -activated $\text{K}_2\text{Gd}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)$ red-emitting phosphors with superior thermal stability for solid-state lighting[J]. Ceramics International, 2017, 43: 10 566-10 571.
- [20] Zhang Xinguo, Chen Mengyang, Zhang Jilin, et al. Photoluminescence studies of high-efficient red-emitting $\text{K}_2\text{Y}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4):\text{Eu}^{3+}$ phosphor for NUV LED[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 73: 219-225.
- [21] Yongsheng Shi, Chen Dong, Jingjun Shi. Study on morphology evolution and luminescence properties of truncated octahedron-like $\text{BiOCl}:x\text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. Materials Science & Engineering B, 2018, 228: 28-37.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)06-0129-07

改性氧化石墨烯对轻质水泥基复合材料结构及性能的影响

吕生华¹, 雷 颖¹, 朱琳琳¹, 李宁国²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西大开建材有限公司, 陕西 西安 710038)

摘 要:通过改性 Hummers 法制备了氧化石墨烯(GO),再采用乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO)来改性 GO 而制备出了改性 GO(VGO),并研究了 VGO 对轻质水泥基复合材料结构与性能的影响.研究表明,VGO 能够通过调控水泥水化产物的形状和聚集态结构达到对轻质水泥基复合材料结构中孔的尺寸及分布的调控,获得了孔径及孔分布均匀的微观结构,显著地提高了力学性能;同时,掺有 VGO 的轻质水泥材料可作为吸附材料用于甲基橙类染料废水的处理,其吸附效率及吸附能力强.

关键词:氧化石墨烯;轻质水泥基复合材料;孔结构;力学性能;吸附性能

中图分类号:TU528.572

文献标志码:A

Effect of modified graphene oxide on structure and properties of lightweight cement composites

LV Sheng-hua¹, LEI Ying¹, ZHU Lin-lin¹, LI Ning-guo²

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Dakai Building Materials Co., Ltd., Xi'an 710038, China)

Abstract: The graphene oxide nanosheets were prepared by improved Hummers method. Then vinyl triethoxysilane (VTEO) was used to modify GO for preparation the modified GO (VGO). The effect of VGO on the structure and properties of lightweight cement composites were investigated. The results indicated that VGO can control the size and distribution of the holes of lightweight cement composites by regulation of shape and aggregated structure of cement hydration products. The lightweight cement based composites doped with VGO have uniform pore diameter and distribution of pores resulting in high increasing in mechanical properties compared with blank cement composites. Meanwhile, the lightweight cement composites can be used as adsorption materials for removing the dye wastewater containing methyl orange and has high adsorption efficiency and effects. The application of lightweight cement composites was broadened.

Key words: graphene oxide; lightweight cement composites; pore structure; mechanical properties; adsorption properties

* 收稿日期:2018-07-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21276152)

作者简介:吕生华(1963—),男,陕西乾县人,教授,博士,研究方向:功能高分子材料、氧化石墨烯复合材料

0 引言

轻质水泥基复合材料主要是通过发泡等方法制备的多孔材料,它具有密度小、质量轻、保温、隔音等优异性能^[1,2]。同时,轻质水泥基复合材料不像常规的混凝土可以现场施工、浇筑、养护,而是需要使用特定的发泡设备及模具,按照设计尺寸进行生产,然后将轻质水泥基复合材料制件运往工地进行组装。因此,目前轻质水泥基复合材料主要用于装配式建筑,用作建筑物的非承重墙,起着分隔、隔音、保温等作用。

轻质水泥基复合材料的密度和力学性能之间有着密切的关系,密度越小,其强度越低。一般要求轻质水泥基复合材料的密度应该尽可能的低,这样方便施工、安装和节约原料及降低成本,但是低于 1.0 g/cm^3 的轻质水泥基复合材料在吊装过程中容易产生裂缝和损坏,因此,降低密度和提高强度是目前轻质水泥基复合材料研究的重点和热点。

轻质水泥基复合材料的结构特点是在其结构内存在大量的孔洞,其孔径大小、孔洞分布及水泥基体的结构对其密度和强度有很大的影响^[3]。目前的轻质水泥基复合材料主要是通过添加水泥发泡剂来制备,这样在低于 1.0 g/cm^3 的情况下,其强度小于 3.0 MPa ,达不到施工的要求。在研究中,发现氧化石墨烯能够调控水泥水化产物及聚集态结构^[4,5],能够显著地提高其力学性能,尤其是在轻质水泥基复合材料制备中,掺入 GO 能够促进水泥水化晶体在孔洞中规则的生长,并形成交织交联的网状结构,实现孔洞的大小及分布均匀性^[6-8],提高轻质水泥基复合材料的力学性能^[9-11]。将 GO 掺入水泥基复合材料中达到调控水化产物及微观结构的关键在于 GO 在水泥基体中的分散程度。

本研究采用乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO)对 GO 进行改性制备得到改性 GO(VGO),旨在通过 VTEO 的支化结构及表面活性提高 GO 的分散性能,实现 GO 的少片层均匀地分散在水泥基体中,改善轻质水泥基复合材料的孔结构及分布,提高力学性能,同时研究了含有 GO 水泥轻质复合材料的吸附性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

1.1.1 主要试剂及原料

粉末状石墨(325 目,98%),浓硫酸(H_2SO_4 ,质量分数 98%),硝酸钠(NaNO_3),高锰酸钾(KMnO_4),过氧化氢(H_2O_2 ,30%),乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO),甲基橙,盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH),以上试剂均为分析纯。普通硅酸盐水泥(P.O 42.5),聚羧酸高效减水剂(PC)和水泥发泡剂,均为工业级,由陕西天皓混凝土工程有限公司提供。

1.1.2 主要仪器

Vector70 傅立叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司;D8 Advance 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;DXRxi 型激光显微拉曼成像光谱仪,美国 THEM 公司;SPI 3800N/SPA400 型原子力显微镜,日本精工公司;Zetasizer NANO-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪,英国 Malvern 公司;KH8700 型超景深显微镜,日本 HIROX 株式会社;S4800 型扫描电子显微镜,日本理学公司;JES-300 型水泥抗折抗压试验机,无锡锡东建材设备厂;UV-2802S 型紫外-可见分光光度仪,上海尤尼柯仪器有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 GO 的制备

采用改性 Hummers 制备氧化石墨烯^[1],依次缓慢加入浓 H_2SO_4 200 g、 NaNO_3 4.5 g、石墨粉 3 g、 KMnO_4 15 g,依次在低温 5°C 反应 3 h、中温 35°C 反应 3 h 和高温 85°C 反应 30 min,然后加入水 500 g 和双氧水 18 g,反应物变为金黄色,去离子水离心洗涤数次,直至上清液中无 SO_2^{-4} ,冷冻干燥得到 GO。

1.2.2 VGO 的制备

将 1 g GO、3 g VTEO 和 16 g 去离子水加入 240 mL 无水乙醇中,用 4 mol/L 稀 HCl 调节溶液 pH 在 3~4 范围内,超声分散 2 h,随后移入带有冷凝回流装置的三口烧瓶中于 60°C 进行酯化反应 6 h,反应结束用丙酮离心洗涤除去未反应 VTEO,冷冻干燥得到 VGO。

1.3 轻质水泥基复合材料的制备

水泥浆体制备按照水灰比(w/c)0.29,增强剂为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 掺量 1%,PC 掺量 0.2%,发泡剂掺量为 0.15%,VGO 掺量分别为 0.01%、0.02%、0.03%、0.04%和 0.05%,所有物质的掺量均按照水泥质量计算。将搅拌均匀的水泥浆体放入尺寸为 $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ 的模具中制备样品(密度控制在 $0.8 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$),在恒温(20°C)恒湿(相对湿度 90%)条件下养护 28 天。

1.4 检测方法

对于 GO 和 VGO,采用 KBr 压片法测定 FT-

IR 图谱,采用 XRD 测试晶相结构,采用 Raman 检测其结构规整性的变化,采用 AFM 检测 GO 及 VGO 片层的尺寸和形貌,采用激光粒度仪检测 GO 及 VGO 的分散情况.依据 GB/T 17617-2007 对水泥试样进行抗折和抗压强度测试,采用超景深显微镜检测水泥试样孔结构,SEM 测定水泥基复合材料的微观结构形貌.

1.5 VGO 基轻质水泥复合材料的吸附实验

配制浓度为 100 mg/L 甲基橙水溶液,取一定量稀释浓度至 2~20 mg/L,测量甲基橙水溶液在 464 nm 波长的吸光度,以其浓度为横坐标,对应的吸光度为纵坐标进行线性拟合,得到标准曲线和相应回归方程: $y = 0.07218x + 0.07295$, $R^2 = 0.999$. 吸附量和去除率计算方法分别如公式(1)和(2)所示.

$$q = \frac{(c_0 - c_e)}{m} V \tag{1}$$

$$\eta = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

式(1)~(2)中: q 为吸附容量(mg/g); c_0 为吸附前溶液的甲基橙浓度(mg/L); c_e 为吸附后溶液的甲基橙浓度(mg/L); V 为溶液体积(L); M 为吸附剂用量(g); η 为去除率(%).

2 结果与讨论

2.1 GO 及 VGO 的结构表征

图 1 为石墨、GO 和 VGO 的 XRD 谱图.由图 1 可知,石墨的(002)晶面在 26.4°处有一个衍射峰,表明石墨的层间距为 0.338 nm;GO 的(002)晶面在 10.3°处有一个衍射峰,其层间距为 0.843 nm;VGO 在 9.5°处有一个衍射峰,其片层间距为 0.926 nm. XRD 衍射图谱表明氧化反应使得 GO 片层之间的距离扩大了,石墨晶型被破坏,这是由于氧化作用在石墨的片层表面引入了含氧官能团,片层的间距增大. VTEO 改性在 GO 层间的目的是引入了具有较大空间位阻的支化结构,导致层间距进一步扩大及结晶度的降低.

图 2 为石墨、GO 和 VGO 的 FTIR 谱图.从石墨的 FTIR 谱图看出,1 622cm⁻¹为碳碳双键(C=C)的吸收峰,但由于石墨片层较厚红外光不易透过,故峰强度较弱.由 GO 的 FTIR 谱图可知,3 440 cm⁻¹是羟基(-OH)的伸缩振动吸收峰,2 930 cm⁻¹和 2 850 cm⁻¹是-CH₂-中 C-H 的伸缩振动吸收峰,1 720 cm⁻¹是羰基(C=O)、羧基(-COOH)的吸收峰,1 621 cm⁻¹为 C=C 吸收

峰,1 410 cm⁻¹为羧基中 O-H 的变形振动吸收峰,1 240 cm⁻¹、1 120 cm⁻¹和 1 090 cm⁻¹为 C-O-C 特征吸收峰,表明 GO 表面存在羟基、羧基和环氧基等含氧官能团.在 VGO 的 FTIR 谱图中,与 GO 相比,增加了 1 135 cm⁻¹和 1 563 cm⁻¹处的 Si-O-Si 和 Si-C-C 的吸收峰,同时环氧基特征峰消失,说明 VTEO 成功接枝到 GO 片层表面.

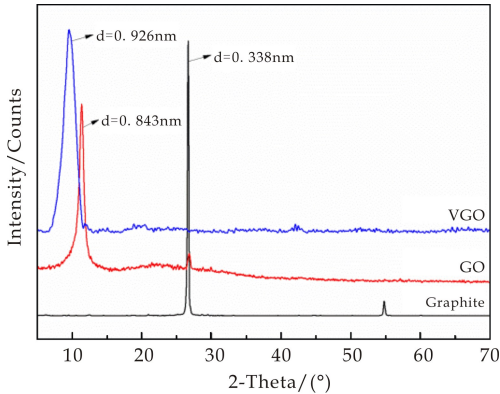


图 1 石墨、GO 和 VGO 的 XRD 谱图

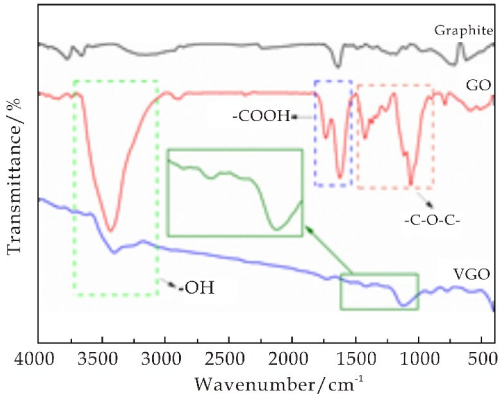


图 2 石墨、GO 和 VGO 的 FTIR 谱图

图 3 为 GO 和 VGO 的 Raman 谱图.结果表明,GO 及 VGO 均存在 1 353 cm⁻¹处的 D 峰和 1 605 cm⁻¹处的 G 峰. D 峰是表示氧化石墨烯原子晶格的缺陷,表示了 GO 结构中的无序程度;而 G 峰是由处于同一平面上碳原子的 sp² 杂化振动产生的, G 峰表示了有序结构;常用 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 值来表示氧化石墨烯结构的规整程度,这个值越大则表示了其结构中的缺陷越多. GO 和 VGO 的 I_D/I_G 值分别为 0.96 和 1.03,说明 VGO 结构中晶格缺陷较 GO 的多,说明了 VGO 结构的规整性较 GO 有所降低.通过 VTEO 对 GO 进行改性,使其片层上产生了硅氧键和硅碳键,使更多的 C 原子由 sp² 杂化结构转变为 sp³ 杂化且晶格减小.

图 4 为 GO 和 VGO 片层的 AFM 形貌.图 4 (a)为 GO 片层的 AFM 形貌,其中,图 4(a₁)、(a₂)

表示图 4(a)中直线 a_1 、 a_2 所在位置 GO 片层的侧视形貌,其厚度分别为 2.75 nm、1.90 nm,片层大小约为 500~1 500 nm.说明通过氧化反应和超声分散作用,将石墨剥离为片层厚度均一的 GO;图 4(b)为 VGO 片层的 AFM 形貌,其中,图 4(b_1)、(b_2)表示图 4(b)中直线 b_1 、 b_2 所在位置的 VGO 片层的形貌及厚度,其厚度分别为 0.46 nm、0.97 nm,片层大小约为 150~300 nm.由图 4 可知,GO 和 VGO 的片层表面不平整,是由多个片层堆积叠放形成的,导致表面存在不平整的褶皱.同时发现 VGO 的片层厚度小于 1.0 nm,说明了表面改性有助于 GO 片层的分散.

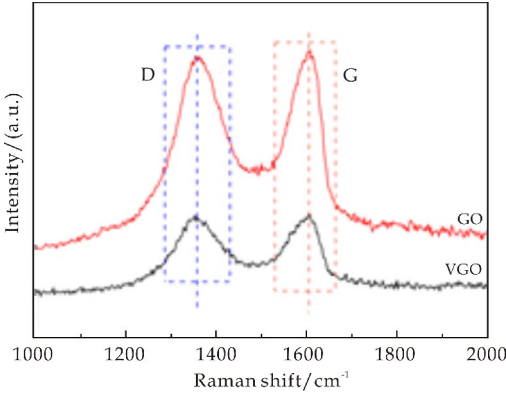
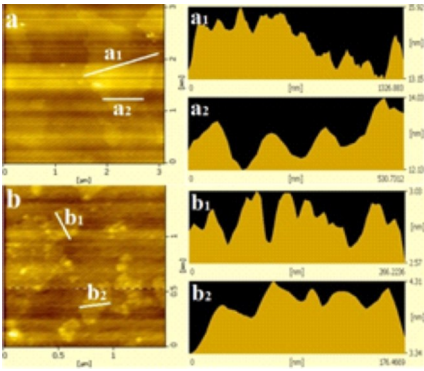


图 3 GO 和 VGO 的 Raman 谱图



(a)GO 的 AFM 图,其中(a_1)、(a_2)为直线 a_1 和 a_2 处侧视形貌 (b)VGO 的 AFM 图,其中(b_1)、(b_2)为直线 b_1 和 b_2 处侧视形貌

图 4 GO 和 VGO 的 AFM 图

图 5 为 GO 和 VGO 分散液的平均尺寸分布.由图 5 可知,GO 和 VGO 片层在水相中的尺寸分布分别为 100~450 nm 和 60~160 nm.结果表明,VGO 较 GO 片层表面接枝更多的官能团,官能团之间可以相互键合发生反应,从而形成比 GO 更小的尺寸分布.

通过 VTEO 改性 GO 获得 VGO,其结构中增加了短支链和疏水性及表面活性,改性 VGO 产生的空间位阻及表面活性和分散作用使得改性 GO

形成了少片层及均匀分布的状态.

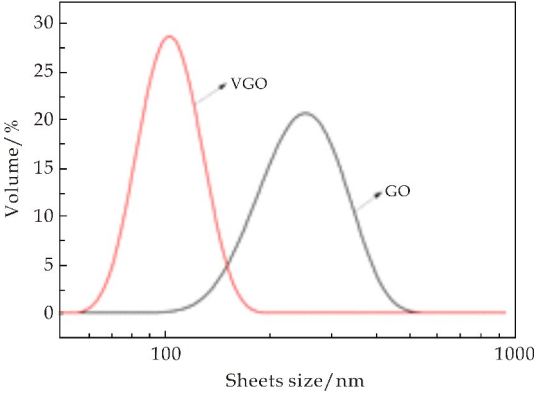


图 5 GO 和 VGO 分散液 的尺寸分布

2.2 轻质水泥复合材料微观结构

2.2.1 VGO 掺量对轻质水泥复合材料孔结构影响

图 6 为轻质水泥基复合材料断面图.图 6(a)为未掺 VGO 的轻质水泥基复合材料,其孔径较大、孔径大小不均匀,孔洞形状不规则,这主要因为发泡过程中,由于浆体泌水使其稠度不均匀,造成了水泥浆体中气泡及孔洞的大小及分布不均匀.由图 6(b)~(f)可以看出,添加了 VGO 样品较空白样品的孔洞大小均匀、孔径减小且分布均匀,孔洞的结构得到了明显的改善.主要原因是 VGO 具有较大的比表面积,分散在水泥浆体时提高了水泥浆的均匀性,克服了泌水浆体及孔洞分布及孔径不均一的缺点.通过对比样品的孔结构可以发现,轻质水泥基复合材料中 VGO 的最佳掺量为 0.03 wt%,此掺量下,孔径大小均匀,孔洞分布均匀.

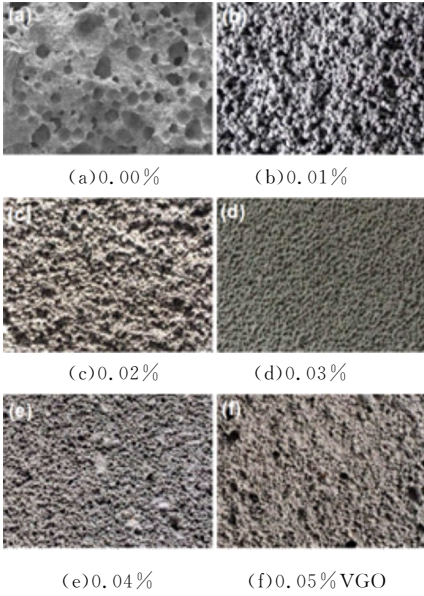


图 6 掺有轻质水泥基复合材料(28 d)的断面图 (放大倍数 50 倍,密度 0.82~0.85 g/cm³)

2.2.2 VGO 对轻质水泥复合材料微观形貌影响

轻质水泥复合材料孔洞的水泥基体的 SEM 微观形貌如图 7 所示. 图 7(a)为未掺 VGO 的轻质水泥基复合材料基体的微观形貌,发现水泥基体的结构中水化产物较少,主要为针状和棒状水化产物,聚集态结构杂乱,结构中存在着较大尺寸的不规则的孔洞、缝隙.

图 7(b)~(f)依次为掺入 0.01%、0.02%、0.03%、0.04%和 0.05%VGO 的水泥基复合材料的微观结构,发现其水泥基体中水泥水化产物明显依次增多,水化产物形状及聚集态的规整性依次增加. 当 VGO 掺量为 0.03%时,主要形成的具有规整形状的花状水化产物,其聚集态结构是由分布均匀的花状晶体相互交织形成的网状结构. 当 VGO 掺量为 0.04%和 0.05%时,较多的 VGO 能够促使水泥水化产物形成大体积的规整形状的水化产物,在水泥基体中形成的交联网状结构相比较 0.03%掺量时减少. 这主要与 VGO 对于水泥水化产物形状具有模板效应以及 VGO 片层能够均匀地分布在水泥基体中有关系. VGO 可使轻质水泥基复合材料的水泥基体中产生更多规整形状的水化产物,并且能够聚集成为网状结构,因此,VGO 的掺入可改善了轻质复合材料的微观结构和性能.

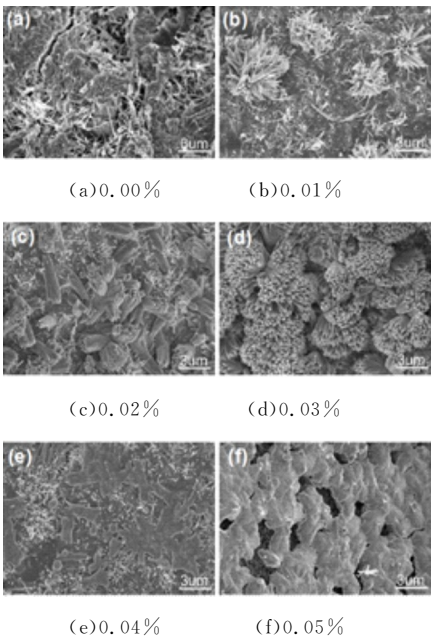


图 7 掺有轻质水泥复合材料(28 d)的 SEM 图(密度 0.82~0.85 g/cm³)

2.3 VGO 对轻质水泥复合材料力学性能的影响

掺有 VGO 的轻质水泥基复合材料抗压抗折强度如图 8 所示. 从图 8 可看出,随着 VGO 掺量的增加,轻质水泥基复合材料抗压抗折强度呈先增

加后减小趋势. 对照样品的抗压、抗折强度分别为 2.67 MPa 和 0.9 MPa,当 VGO 掺量为 0.03%时,其抗压、抗折强度为 4.66 MPa 和 1.8 MPa,分别较对照样品提高了 74.54%和 100%. 原因是 VGO 的掺入促进形成了规整及分布均匀的水泥水化产物,使得其孔径尺寸分布均匀,形成了具有规整的网状结构,其抗压抗折强度随之提高.

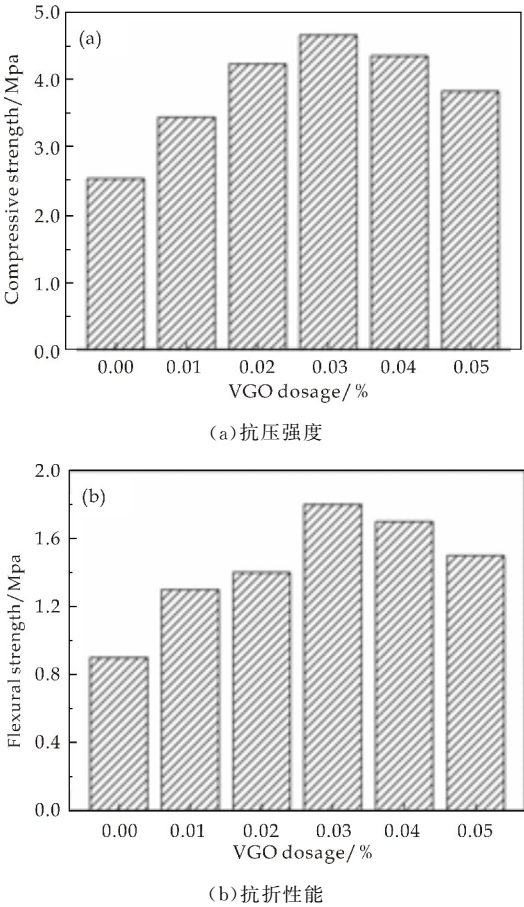


图 8 轻质水泥复合材料(28 d)的抗压强度和抗折性能(密度 0.82~0.85 g/cm³)

2.4 轻质水泥复合材料的吸附性能分析

2.4.1 VGO 掺量对吸附性能的影响

图 9 为轻质水泥基复合材料对甲基橙吸附量的影响. 由图 9 可得,随着 VGO 掺量的增加,轻质水泥复合材料对甲基橙吸附量呈现先增大后减小的变化. 当 VGO 掺量为 0.03wt%时,其最大饱和吸附容量达到 0.485 mg/g,与未掺入 VGO 的轻质水泥基复合材料相比,其吸附量提高了62.21%. 当 VGO 掺量高于 0.03 wt%时,轻质水泥基复合材料的吸附量开始稍有减少,但比未加入 VGO 样品的吸附量高. 原因是 VGO 的掺入改善了水泥基复合材料的孔结构,使孔径减小、孔形规则、分布均匀,从而增加了轻质水泥基复合材料的比表面积,使得轻质水泥基复合材料对甲基橙的吸附量增加.

结果表明,VGO 的掺入明显提高了轻质水泥基复合材料的吸附能力,且最大吸附量在 VGO 掺量为 0.03 wt%时.

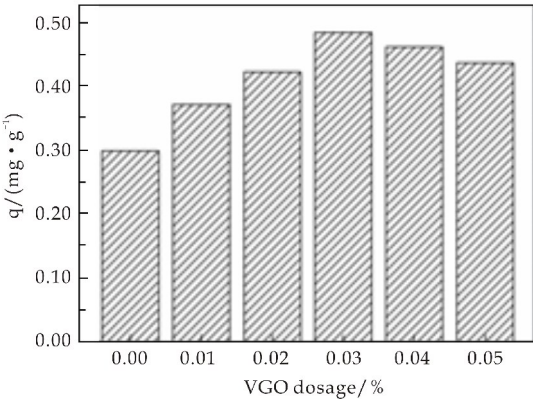


图 9 VGO 含量对甲基橙吸附量的影响
(密度 0.82~0.85 g/cm³)

2.4.2 吸附剂用量对吸附性能的影响

图 10 为 VGO 对轻质水泥复合材料用量对甲基橙去除率的影响. 甲基橙的去除率随轻质水泥复合材料用量的增加而增大,用量为 10 g 时甲基橙去除率达到了最大值,继续增加的趋势逐步减缓且基本保持不变,其去除率此时达到 97%左右,说明甲基橙几乎被轻质水泥基复合材料完全吸附,以上结论表明轻质水泥复合材料最佳用量为染料废水的 10 wt%.

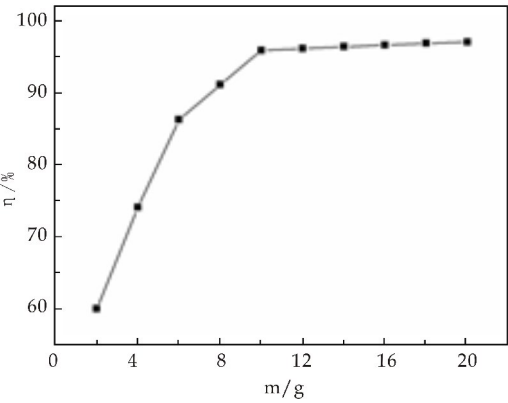


图 10 轻质水泥复合材料用量对甲基橙去除率的影响(密度 0.82~0.85 g/cm³)

2.4.3 吸附时间对吸附性能的影响

图 11 为吸附时间对吸附量的影响. 由图 11 可知,轻质水泥复合材料对甲基橙的吸附量随吸附时间的增加,呈现先增加后逐步趋于平稳的变化. 结果表明,初始吸附阶段,甲基橙浓度大且吸附剂吸附位点较多故吸附量增加率较大,当吸附时间达到 120 min 时,吸附量的增率基本保持不变. 此时吸附量为 0.484 mg/g 与最大吸附量 0.485 mg/g 相

近,说明吸附进行 120 min 左右达到吸附平衡,故后续实验选用吸附时间为 120 min.

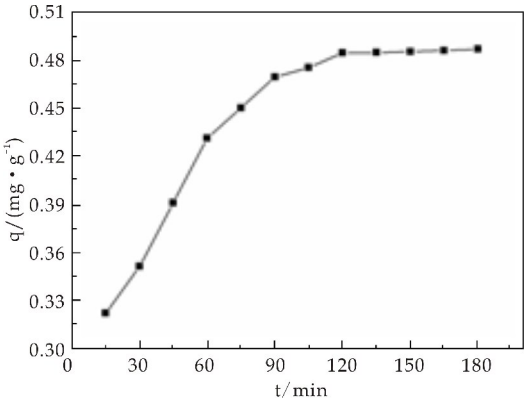


图 11 吸附时间对甲基橙吸附量的影响
(密度 0.82~0.85 g/cm³)

2.4.4 溶液 pH 值对吸附性能的影响

图 12 为溶液 pH 值对吸附量的影响. 当溶液 pH 值为 7~9 时,轻质水泥复合材料对甲基橙的吸附量较大,说明中性和弱碱性条件下轻质水泥复合材料的吸附性能较好,而酸性和强碱性条件下吸附性能较低. 这是由于水泥基复合材料本身即为碱性环境,酸性较强时,溶液中的 H⁺ 与水泥材料中的碱性成分发生反应从而破坏了材料的孔洞结构使得吸附量较低,而碱性较强时本身就不利于甲基橙的吸附,故轻质水泥复合材料的吸附量减小,因此,吸附实验的最佳 pH 值为 7.

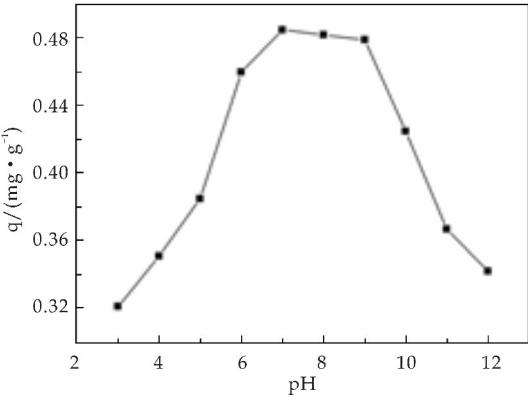


图 12 溶液 pH 对甲基橙吸附量的影响
(密度 0.82~0.85 g/cm³)

2.4.5 吸附等温线研究

为了研究轻质水泥基复合材料对甲基橙的吸附机理,分别采用表示理想均质、单分子层吸附过程的 Langmuir 吸附等温模型以及非均质、多分子层吸附过程的 Freundlich 吸附等温模型对其进行吸附等温线拟合. 由图 13 拟合曲线及表 1 中数据可知,Langmuir 比 Freundlich 模型具有线性相关性,表明轻质水泥复合材料对甲基橙类废污水的吸

附处理过程更符合 Langmuir 模型,说明该吸附是均质、单分子层的吸附过程,且结合位点分布均匀。

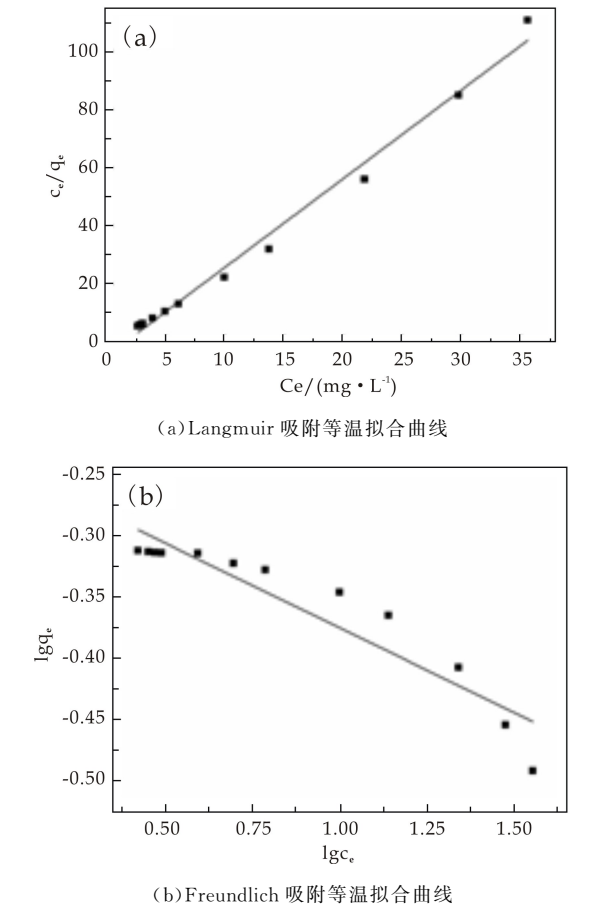


图 13 掺入 0.03%VGO 的轻质水泥基复合材料吸附甲基橙的吸附等温线

2.4.6 吸附动力学研究

为了探索轻质水泥基复合材料对甲基橙吸附过程的动力学行为,分别对吸附时间曲线进行准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合.由图 14 拟合曲线及表 2 参数可知,准二级较准一级动力学模型更具线性相关性.计算理论最大吸附量 q_e ,准二级动力学拟合得到的平衡吸附量为 0.514 7,与实验数据 0.485 6 更为接近,表明轻质水泥复合材料对甲基橙类废污水的吸附处理以化学吸附为主,符合准二级动力学模型,说明该吸附过程不是单一的吸附过程。

表 1 两种吸附模型的参数比较

Langmuir 吸附等温式			Freundlich 吸附等温式		
$q_m/(mg/g)$	$b/(L/g)$	R^2	$k_f/(L/g)$	n	R^2
0.408	0.154	0.989	0.579	7.241	0.872

表 2 两种动力学吸附模型的参数比较

$C_0/(mg/L)$	一级动力学			二级动力学		
	k_1	R_1^2	$q_e/(mg/g)$	k_2	R_2^2	$q_e/(mg/g)$
100	0.0357	0.967	0.391	0.211	0.997	0.5147

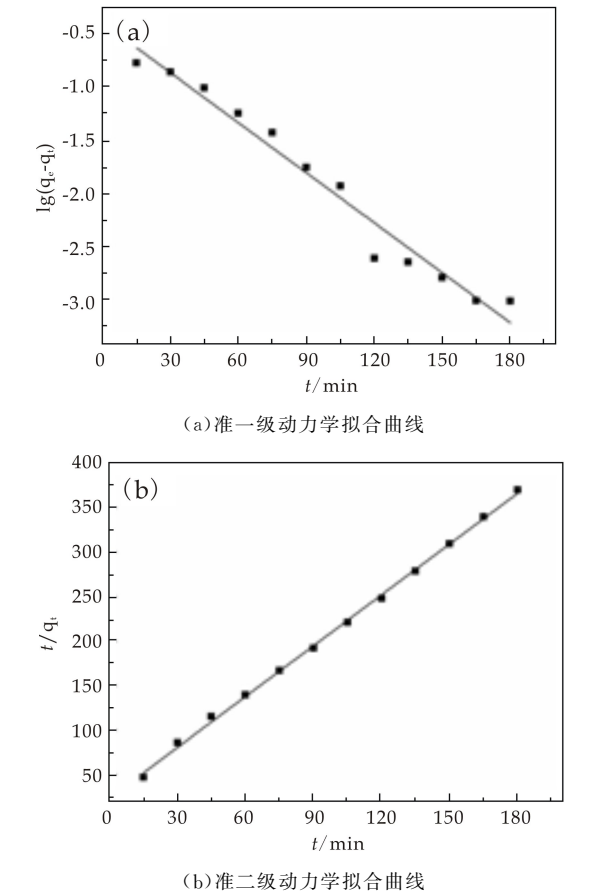


图 14 掺入 0.03%VGO 的轻质水泥基复合材料对甲基橙的吸附动力学

3 结论

(1)VGO 掺入可以使轻质水泥基复合材料的孔结构及力学性能有比较显著的改善和提高. VGO 可以提高水泥浆体均匀性,实现了轻质水泥基复合材料中孔洞及孔径分布均匀,当 VGO 掺量为 0.03%时,轻质水泥基复合材料有均匀的孔结构,其抗压抗折强度比起空白样及对照样品有显著的提高。

(2)轻质水泥基复合材料有较好的吸附性能. VGO 掺量为 0.03 wt%时,其对于甲基橙染料的吸附量较对照样提高了 60%以上,因此,轻质水泥复合材料可作吸附材料用于含有甲基橙类废污水的吸附处理,最优条件为:VGO 掺量 0.03%,溶液 pH 为 7,吸附时间为 120 min,最大吸附量为 0.485 mg/g. 轻质水泥复合材料对甲基橙的吸附过程是均质、单分子层的吸附过程,且结合位点分布均匀。

(下转第 146 页)



* 文章编号:2096-398X(2018)06-0136-05

Ga 对 Al-Mg-Sn 合金腐蚀行为和力学性能的影响

朱建锋¹, 卢 博¹, 杨 波², 赵 旭¹, 汪加欢¹, 苟永妮¹, 贺 鹏¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西北工业大学 材料学院, 陕西 西安 710072)

摘 要:铝合金有着低密度、高电容量和高比强度等优良性能,广泛地应用在石油、化工、船舶等领域. 纯铝表面所形成的致密氧化膜会使铝的活性降低,可通过添加 Sn、Ga 等元素来达到活化作用,此外,添加一定量的 Mg 可提高铝合金的强度. 本文通过熔融铸造工艺制备了不同 Ga 添加量的 Al-Mg-Sn 合金,采用 XRD、SEM、EDX 等分析手段研究了其显微组织和腐蚀行为;并通过测试抗拉强度研究了 Ga 对铝合金力学性能的影响,还测试了其 Tafel 极化曲线,探究其电化学性能的变化规律. 结果发现,当该铝基合金不含 Ga 元素时,第二相为 Mg_2Sn 相,抗拉性能为 208.7 MPa,延伸率为 16.3%;当 Ga 含量为 1 wt% 时,富 Ga 相存在铝合金的晶界处,使其产生 Rehbinder 效应,发生韧性转变,抗拉性能和延伸率分别为 198.8 MPa 和 11.1%;随着 Ga 含量的增加,腐蚀速率也明显加快,其原因主要是由于网状分布 Mg_2Sn 逐渐变为弥散状,且富 Ga 相的存在促进了铝的活化,使其腐蚀电位发生负移.

关键词:铝合金; Ga; 力学性能; 腐蚀行为

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Influence of gallium on corrosion behavior and mechanical properties of Al-Mg-Sn alloy

ZHU Jian-feng¹, LU Bo¹, YANG Bo², ZHAO Xu¹,
WANG Jia-huan¹, GOU Yong-ni¹, HE Peng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Uminum alloy has been widely used in petroleum, chemical, shipping industry and many other fields, resulting in its mechanical properties such as low density, high capacity and high specific strength. The activity of pure aluminum is inhibited because of its compact oxide film. Sn and Ga has been proved to improve aluminum alloy's activity, and a certain Mg could enhance its strength. In this article, Al-Mg-Sn alloy in the effect of various Ga contents has been prepared through a melt-casting method. The microstructures and corrosion behavior of the alloys were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy Analysis (EDS). The tensile strength was also measured to clarify the effect of mechanical properties of gallium, and the electrochemical properties were tested through Tafel curves of the alloys. The results suggest that the

* 收稿日期:2018-07-30

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

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

second phase is Mg_2Sn , the ultimate tensile strength is 208.7 MPa and elongation is 16.3 % when the alloy is free of gallium. The gallium exists in the aluminum grain boundary when the content of Ga is greater than 1 wt% and makes the Rehbinder effect. The alloys show a brittle transition, and the ultimate tensile strength and elongation is 198.8 MPa and 11.1 %, respectively. The corrosion rate accelerates as gallium content increases. This is mainly caused by the transition formation of the Mg_2Sn phase from a network system to a dispersion system, gallium-rich area also activate the aluminum alloy, consequently the open circuit potential moved negative.

Key words: aluminum alloy; gallium; mechanical properties; corrosion behavior

0 引言

铝合金作为一种牺牲阳极在海上船体、石油开采平台、螺旋桨的结构钢保护材料而受到广泛关注^[1,2]. 铝具有较高的能量传输和转化效率,其中铝的单位体积理论电容量为 8.04 Ah/cm³,而锌为 5.85 Ah/cm³,锂仅为 2.06 Ah/cm³^[3]. 且铝合金具有良好的导热导电性能^[4,5],比强度高^[6]. 然而,铝合金在空气中易于形成致密而连续的氧化膜,降低了铝阳极材料的使用效率;添加低熔点合金如 Ga、In、Sn、Hg、Zn、Bi 等活化铝基材料是目前最为有效的方法^[7-11]. Ga 会破坏铝的钝化膜从而活化铝使其在水中产生氢气^[12,13],液态金属 Ga 会存在铝合金的晶界处^[14],减少铝原子之间的结合力,类似于 Rehbinder 效应^[15]. 另外,由 Ga 或其他液态金属的引入会使铝或其他合金表现出脆性^[16,17]. 近年来,在 Al-Mg-Sn 阳极材料中引入少量的 Ga 得到广泛的研究^[18,19],而关于大量 Ga 引入 Al-Mg-Sn 合金对其腐蚀行为和力学性能的影响还尚未有研究.

本文通过引入不同质量分数的 Ga(1~5 wt%)到 Al-Mg-Sn 合金中,分析其微观形貌组织,电化学性能,腐蚀现象来探究富 Ga 相对其腐蚀性能的影响,另一方面,通过测试抗拉性能和断口形貌观察分析其断裂行为.

1 实验部分

1.1 铝合金样品的制备

所使用原料为预制铝镁合金(94.85 wt% 铝, 5.15 wt% 镁,纯度为 99.95%)、锡块(纯度 99.9%)、液态 Ga,采用 HYLZ-铝甗低温干馏炉熔炼铝镁合金,加入锡和不同质量分数的金属 Ga,以空气+Ar 混合气体作为保护气体. 合金编号命名为 AMG,其中 G 代表 Ga,其化学成分见表 1 所示.

采用线切割把浇铸锭加工成符合国际 GB228-

87 的板状比例拉伸试样,试样标距为 28 mm,厚度为 2 mm,宽度为 10 mm,在台湾 1036PC 万能材料试验机上进行常温拉伸测试. 金相样品从浇铸锭上切取,经不同粗细碳化硅打磨后用氧化铝粉进行精抛,并用 1.5 wt% 硝酸酒精溶液侵蚀,然后采用低倍光学显微镜、BSE、EDX、XRD 等手段进行合金组织和相分析.

表 1 合金化学成分

Alloy	Al-Mg/wt%	Sn/wt%	Ga/wt%
AMG0	99.5	0.5	0
AMG1	98.5	0.5	1
AMG3	96.5	0.5	3
AMG5	94.5	0.5	5

1.2 腐蚀性能测试

腐蚀试样为 25 mm×25 mm×25 mm,实验前经 1 500 # 金相砂纸打磨处理,然后用丙酮、酒精清除表面的油污,再称量试样的初始质量和初始尺寸. 为了避免误差,平行实验的试样数量为 3 块,并取平均值作为实验结果. 实验采用的腐蚀介质为去离子水溶液,实验温度为(80±2)℃. 在恒温水浴锅中进行,试样悬置在烧杯中的玻璃架上使其和介质充分接触,每隔不同时间测试其长度、宽度、高度方向的平均值并记录结果.

1.3 电化学极化性能测试

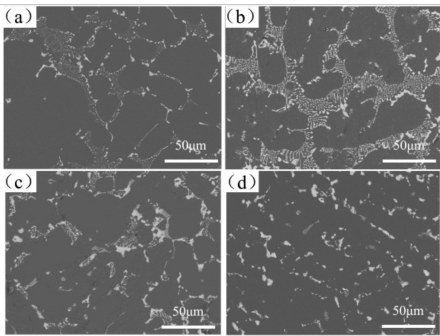
电化学极化测试采用 CHI-600e 电化学工作平台,以恒电位扫描法测试试样在去离子水溶液中的极化曲线,扫描速率为 1 mV/s. 实验采用三电极系统,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,工作电极为片状试样,试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm. 试样先经 1 500 # 金相砂纸打磨处理,然后用丙酮、酒精清洗,并用环氧树脂胶密封使试样与去离子水溶液接触面积约为 100 mm².

2 结果与讨论

2.1 微观组织

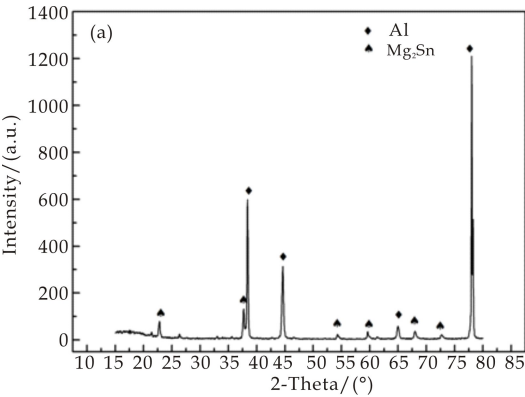
图 1 所示为 AMG 铝合金中加入不同含量 Ga

时的 BSE 显微组织. 通常 Al-Mg-Sn 系列铝合金的显微组织由固溶体铝相、分布在晶界周围的白色 Mg_2Sn 相和少量的锡单质组成. 从图 1(a)、(b)可以看出, 当加入 Ga 含量不超过 1 wt% 时, 其显微组织为铝相和暗白色 Mg_2Sn 中间合金相, 这与图 6(b)、(d) 的 EDS 能谱图相一致, 图 6(d) 为 Mg_2Sn 的能谱图. 且中间合金相 Mg_2Sn 存在于晶界处, 形成网络状和鱼骨状的分布. 同时, 在 XRD 分析中也发现有一定量的 Mg_2Sn 相存在, 如图 2(a) 所示. 而对于图 1(b)~(d) 基体相中存在一定量的镓, 这是少量的镓在铝中形成固溶相, 与图 6(c) 的能谱图相一致.

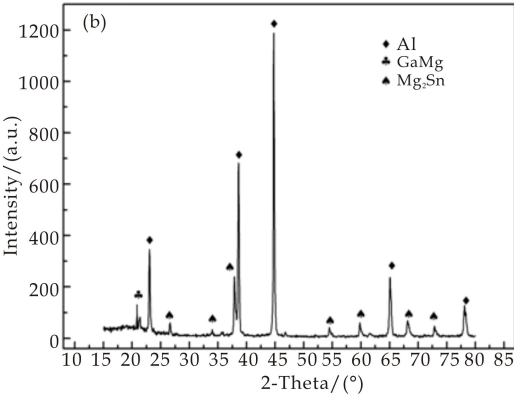


(a) AG0 (b) AG1 (c) AG3 (d) AG5

图 1 不同镓添加量铝合金的微观形貌图



(a) AG0 样品的 XRD 图



(b) AG3 样品的 XRD 图

图 2 不同镓含量铝合金的 X 衍射图谱

从图 1(c) 可以明显看出, 当 Ga 含量为 3 wt% 时, 镁锡合金相的分布逐渐减少, 甚至出现偏聚, 从原来的树枝状变为线条形依旧分布在铝合金的晶界处. 结合图 2(b) 中的 XRD 分析, 结果表明除了镁锡合金相以外, 有少量的 Ga 偏聚在镁锡合金相的周围, 部分镁与 Ga 形成亮白色的富 Ga 相, 这显然是由于合金化学组成中的铝镁质量分数并不发生剧烈变化, 而富 Ga 相的形成会夺取 Mg_2Sn 中的镁原子, 使得镁锡合金相相对含量减少, 从而发生逐渐偏聚形成线条形分布. 当加入的 Ga 含量达到 5 wt% 时, 从图 1(d) 可以看出, 暗白色的镁锡第二相进一步缩小, 逐渐由晶界处连续的线条形分布转变为点状或者短条状. 而亮白色的富 Ga 相则呈现片状分布或者条状分布.

2.2 力学性能

图 3 所示为 Al-Mg-Sn-Ga 系列合金的常温拉伸实验应力应变曲线. 当合金中不含有 Ga 元素时, Al-Mg-Sn 合金具有较高的抗拉强度和延伸率, 其最大屈服强度为 208.7 MPa, 延伸率可以达到 16.3%. 当加入 Ga 为 1.0 wt% 时, 其屈服强度为 198.8 MPa, 而延伸率的变化较大, 降低为无 Ga 铝镁合金的 68%, 为 11.1%. 而 Ga 含量为 5 wt% 时, 合金的抗拉强度仅为 165.1 MPa, 而其延伸率为不含 Ga 时的 1/3, 为 5.4%. 随着 Ga 含量的不断增加, Al-Mg-Sn 合金的抗拉强度和塑性逐渐出现了较大的降低.

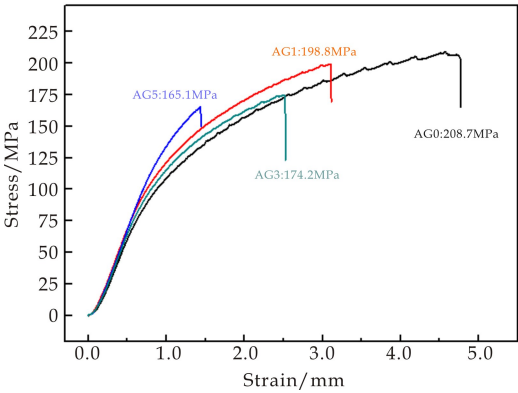
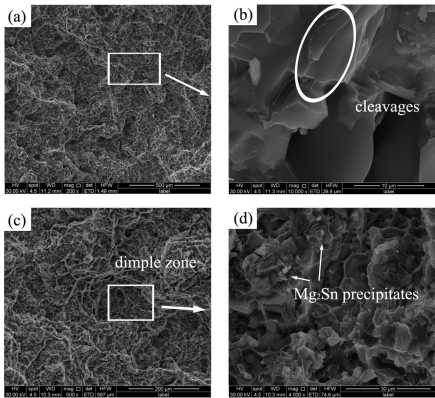


图 3 室温下不同镓含量铝合金的抗拉曲线

图 4 为含 Al-Mg-Sn 和 Al-Mg-Sn-Ga 合金的拉伸断口形貌图. 可以明显地看出, 对于不含镓的合金断口出现韧性断裂, 且有韧窝存在, 在韧窝的底部存在沉淀相. 如图 4(a)、(b) 所示, 含镓的合金出现规则的解理面, 发生脆性断裂.

根据 Al-Mg 二元相图可知, 镁在铝合金中发生少量的固溶显然提高了铝的强度, 但更多的对抗拉强度的贡献来自于韧窝底部大量的硬质 Mg_2Sn

沉淀相^[20],Mg₂Sn 的熔点在 770.5℃,在凝固过程中优先形成,不含 Ga 的铝合金中,晶界处存在的 Mg₂Sn 相会在凝固和冷却后期阻止晶粒的长大,使合金细化从而提高强度.合金中塑性的降低主要来自富 Ga 相的存在,这些富 Ga 相存在于铝合金晶粒间,大量分布在晶界处,近似于液态的富 Ga 相和铝原子的结合力相当微弱,会产生类似于胶体在有机物表面的 Rehinder 效应,使得合金的韧性和塑性性能降低.另外 Ga、Sn 的存在会使铝在晶界处产生氢脆现象,大量的氢气会聚集在夹杂物或者气孔的周围使得铝合金的抗拉强度进一步下降.



(a)AG1 断口形貌图 (b)AG1 断口局部放大图 (c)AG0 断口形貌图 (d)AG0 断口局部放大图

图 4 不同镓含量铝合金的抗拉试样断口形貌图

2.3 腐蚀性能

图 5 所示为在 Al-Mg-Sn 合金中加入不同含量的 Ga 时,腐蚀试样在去离子水溶液中 70℃ 所测得的腐蚀速率结果.从图 5 可以看出,腐蚀过程中的时间和尺寸变化呈线性关系,通过拟合可以得出,AG0、AG1、AG3、AG5 的腐蚀速率分别为 0.31 mm/h,0.86 mm/h,1.41 mm/h,1.61 mm/h.随着 Ga 含量的增加,AMG 系列合金的腐蚀速率明显增加,尤其是合金中 Ga 含量为 3 wt% 以上时,其腐蚀速率均在 1.4 mm/h 以上.而随着 Ga 含量的继续增加,其在 70℃ 水溶液中对腐蚀动力学的贡献逐渐减少.即使如此,Ga 含量为 5 wt% 时,其腐蚀速率是不含有 Ga 元素的 5 倍.

从图 6(a)可以看出,Al-Mg-Sn-3.0Ga 的第二相在基体中出现树枝状的偏析,结合图 6(b)~(f)的能谱分析,由图 6(b)、(d)可以看出 Mg、Sn 原子比为 2 : 1,可知该处为第二相 Mg₂Sn 金属间化合物,由图 6(b)、(e)可知一些暗灰色的相分布在镁锡合金相边缘部分,且呈点状分布为富 Ga 相.图 6(b)为合金相的腐蚀起始处的背散射电子图,可以

看出腐蚀产物在基体相的表面隆起,且分布在第二相和基体的交界处,富 Ga 相存在其周围.

该种反应的机制主要有两种解释,一是富 Ga 区域为液体相,覆盖在铝基体相表面,防止铝在空气中的氧化,新鲜的铝得以持续和水反应;二是因为铝基体相的电位比 Mg₂Sn 相较负,铝基体相充当原电池的负极,和水发生氧化反应,生成铝水化合物;而 Mg₂Sn 合金相充当正极.结合图 6(f)的能谱分析中 Al 和 O 原子比为 1 : 2;可知该产物为勃姆石,这与文献[21]中报道在高温下铝和水反应产物为勃姆石相一致.

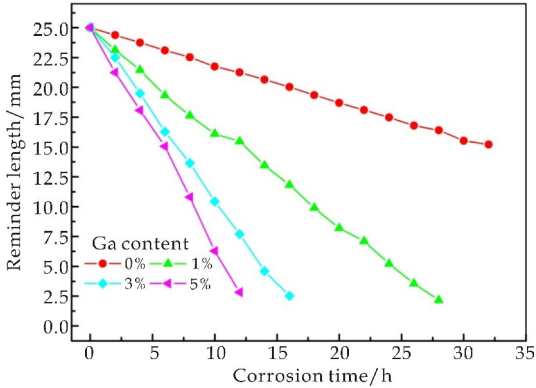
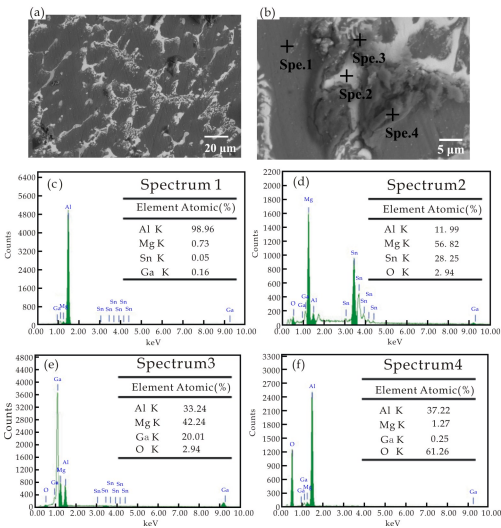


图 5 不同镓含量的铝合金试样在 70℃ 去离子水溶液中的腐蚀曲线



(a)Al-Mg-Sn-3Ga BSE 图 (b)腐蚀起始处的 BSE 图 (c)Spe. 1 处的能谱图 (d)Spe. 2 处的能谱图 (e)Spe. 3 处的能谱图 (f) Spe. 4 处的能谱图

图 6 Al-Mg-Sn-3Ga 合金的腐蚀形貌和能谱结果图

2.4 电化学性能

Al-Mg-Sn-Ga 系列合金在去离子水中的极化曲线如图 7 所示.从图 7 可以看出,Ga 的引入改变了合金的阴极极化曲线.镓在铝基体中的固溶会引

起电位向负方向移动,这是由于镓在铝基体中分布在晶界处,提高了铝的活性,引起铝的活化,从而电位发生负移.而镓含量为 1 wt% 时,其电位达到最低值,随着镓含量的持续增加,电位反而向正向移动.这主要是因为第二相 Mg_2Sn 在基体中的分布减少的缘故,一部分镓在铝基体中固溶,使得铝的晶格间距变大,有利于镁进入到铝中,从而第二相的分布逐渐减少.第二相在铝中本身所产生的原电池自腐蚀效应也逐渐不明显,因此电位发生正移.随着镓含量的增加,同时电流密度也发生一定程度的偏离,呈现先增加后减少的趋势.电流密度的增强是由于镓的活化作用,而随着镓含量的持续增加,电流密度减少,这同样是由于第二相的存在减少,相对微小原电池对电流密度的贡献相对减少.

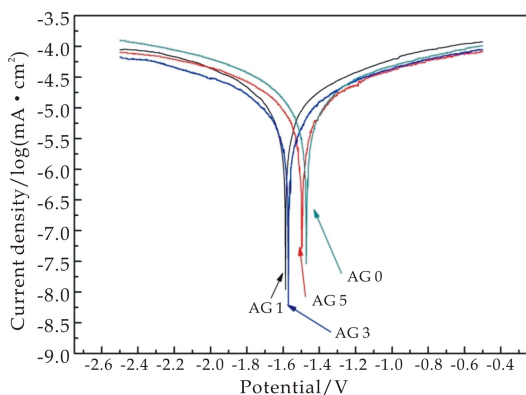


图 7 不同镓含量铝合金试样在去离子水中的极化曲线

3 结论

当铝镁锡合金中加入 1.0 wt% Ga 时,其显微组织中基体相为铝镁固溶相和 Mg_2Sn 相,与不含 Ga 时基本一致, Mg_2Sn 相呈树枝状和网状分布;当加入 Ga 含量达到 3 wt% 时,出现富 Ga 相;当增加 Ga 含量到 5 wt% 时, Mg_2Sn 相呈片状和点状分布.

在 Al-Mg-Sn 合金中添加少量的 Ga,其材料的拉伸强度和延伸率降低.不含 Ga 元素时,其最高抗拉强度为 208.7 MPa,延伸率为 16.3%;当 Ga 含量为 1 wt% 时,发生韧脆性转变,抗拉性能和延伸率分别为 198.8 MPa 和 11.1%.

在 Al-Mg-Sn 合金中引入 1.0 wt% Ga 明显使其腐蚀速率加快,而 Ga 含量达到 3 wt% 时,其腐蚀速率为不含 Ga 的近似 5 倍,归结于富 Ga 相对铝的活化和第二相 Mg_2Sn 与铝形成原电池所致,这种作用结果同样使得铝合金的开路电位发生负移和腐蚀电流密度增加.综上所述,Ga 的添加,虽

然使材料的拉伸强度有所降低,但其对于促进铝的活化有着显著作用,大大提高了铝阳极材料的使用效率.

参考文献

- [1] R M Company. Aluminum anode research and development[J]. Journal of Power Sources, 1984, 11(3): 228-229.
- [2] Kravchenko O V, Semenenko K N, Bulychev B M, et al. Activation of aluminum metal and its reaction with water[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2005, 397(1): 58-62.
- [3] Li Q, N J Bjerrum. Aluminum as anode for energy storage and conversion: A review[J]. Journal of Power Sources, 2002, 110(1): 1-10.
- [4] Woodcraft A L. Recommended values for the thermal conductivity of aluminium of different purities in the cryogenic to room temperature range, and a comparison with copper[J]. Cryogenics, 2005, 45(9): 626-636.
- [5] Aksöz S. Dependency of the thermal and electrical conductivity on the temperature and composition of Cu in the Al based Al-Cu alloys[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2010, 34(8): 1 507-1 516.
- [6] Dixit M, R S Mishra, K K Sankaran. Structure-property correlations in Al 7050 and Al 7055 high-strength aluminum alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 478(1): 163-172.
- [7] Huang T, Gao Q, Liu D, et al. Preparation of Al-Ga-In-Sn-Bi quinary alloy and its hydrogen production via water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(5): 2 354-2 362.
- [8] Yuan B, S Tan, J Liu. Dynamic hydrogen generation phenomenon of aluminum fed liquid phase Ga-In alloy inside NaOH electrolyte[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(3): 1 453-1 459.
- [9] Hu X, Zhu G, Zhang Y, et al. Hydrogen generation through rolling using Al-Sn alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(15): 11 012-11 020.
- [10] Huang X N, Lv C J, Huang Y X, et al. Effects of amalgam on hydrogen generation by hydrolysis of aluminum with water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(23): 15 119-15 124.
- [11] Zhong S, Wang J, Liu H K, et al. Influence of bismuth on hydrogen and oxygen evolution on lead-calcium-tin-aluminium grid alloys[J]. Journal of Power Sources, 1997, 66(1): 159-164.
- [12] Ziebarth J T, Woodall J M, Kramer R A, et al. Liquid phase-enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(9): 5 271-5 279.

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0141-06

CF 表面改性及 PVD 法制备 Al 涂层的研究

张伟刚, 赵雪妮*, 刘军鹏, 王 瑶, 刘庆瑶, 郑佳梅, 杨 璞, 陈雪岩

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用混合酸对碳纤维(CF)进行表面改性处理,并通过 PVD 法在改性 CF 表面制备了 Al 涂层.研究了改性处理前后 CF 表面性能差异及电弧电流和沉积时间对 Al 涂层微观形貌的影响.结果表明,混合酸改性处理后 CF 表面粗糙度及比表面积增加,表面引入了一OH、—COOH 等活性官能团,表面润湿性得到改善.随着电弧电流和沉积时间的增加,Al 涂层的沉积速率不断增加,涂层更加连续致密.当电弧电流为 110 A,沉积时间为 30 min 时,涂层厚度约为 1.1 μm.具有 Al 涂层的 CF 平均拉伸强度为 3.62±0.29 GPa,相比于未处理 CF 的拉伸强度略有提高.抗热震循环测试表明 Al 涂层与 CF 基体之间具有良好的界面结合性能.

关键词:碳纤维(CF); 表面改性; PVD 法; Al 涂层

中图分类号:TB333 **文献标志码:**A

Study on surface modification of carbon fiber and preparation of Al coating by PVD method

ZHANG Wei-gang, ZHAO Xue-ni*, LIU Jun-peng, WANG Yao,
LIU Qing-yao, ZHENG Jia-mei, YANG Pu, CHEN Xue-yan

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

Abstract:In this paper,carbon fiber (CF) was modified with mixed acid,and Al coating was prepared on the surface of modified CF by PVD. The differences in surface properties of CF before and after modification were explored,and the effects of arc current and deposition time on the micromorphology of Al coating were studied. The results show that both of surface roughness and specific surface area of CF after mixed acid modification is increased,the surface of fiber introduces actively functional groups such as —OH and —COOH,and the surface wettability is improved. As arc current and deposition time increase,the deposition rate of Al coating continuously increases,and the coating is more continuous and dense. When arc current was 110 A and deposition time was 30 min,the prepared Al coating is uniform and dense,the particle size is uniform,and the coating thickness is about 1.1 μm. In addition,the average tensile strength of Al coating CF (Al-CF) was 3.62±0.29 GPa,which was a lightly increase compared to that of the untreated CF. The thermal shock resistance test shows that Al coating has good interfacial bonding properties with CF matrix.

Key words:carbon fiber; surface modification; PVD method; Al coating

* 收稿日期:2018-06-18
基金项目:国家自然科学基金项目(51772179,51072107); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(2016025, 201710708040)
作者简介:张伟刚(1995—),男,甘肃通渭人,在读硕士研究生,研究方向:功能涂层、生物复合材料制备
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, zhaoxueni@sust.edu.cn

0 引言

碳纤维(Carbon fiber, CF)是一种具有低密度(约 $1.74 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$)、高强度(拉伸强度为 $2 \sim 7 \text{ GPa}$)的新型纤维材料,具有高比强度、良好的化学稳定性,CF 增强金属基复合材料密度小,拉伸强度及弯曲模量高,而且具有优异的疲劳性能和耐热性能^[1].但是,利用未经表面改性处理的 CF 增强金属基复合材料时,由于 CF 表面惰性大,活性位点少,导致 CF 增强金属基复合材料的界面结合强度低、力学性能及稳定性差^[2,3].为改善 CF 和基体之间的界面润湿性,综合提高 CF 对复合材料的增强增韧效果,需要对 CF 表面进行改性处理,同时可通过制备金属涂层使 CF 表面金属化.

Al 涂层由于具有良好的抗腐蚀性能和导电导热性能,常被用作基体表面的金属化涂层制备.目前 Al 涂层的制备方法主要包括热浸镀铝^[4]、熔盐电镀^[5]和物理气相沉积法(PVD)^[6,7].其中,热浸镀铝很难实现对于微米级纤维表面 Al 涂层的制备.熔盐电镀铝一般采用 NaCl-KCl-AlCl_3 三元体系,制备过程中易产生 Cl_2 ,易对人体产生危害,造成环境污染.而 PVD 法能够制备纯度高,与基体结合力良好,沉积速率较快,膜厚可控性好的金属 Al 涂层,促使 PVD 法沉积金属 Al 涂层受到广泛重视^[8].张扬^[6]通过 PVD 法在 TiAl 合金表面制备了均匀致密的 Al 涂层.结果表明负偏压、沉积时间等工艺参数对铝涂层的微观形貌和组织结构具有显著的影响.张露等^[7]利用此方法在 SiC 长纤维表面沉积了 $(\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 涂层,Al 涂层能够有效缓解纤维与金属基体之间的热膨胀系数不匹配,提高了界面结合强度.采用 PVD 法制备的 Al 涂层与基材粘结良好,具有优异的耐蚀性,提高了复合材料的综合力学性能^[9].

综合上述文献可知,目前利用 PVD 法在金属基体及其合金表面制备 Al 涂层的工艺已相对成熟,而对于微米级 CF 表面 Al 涂层的制备工艺及涂层性能研究鲜有报道^[10,11].因此本研究通过 PVD 法在 CF 表面制备形貌可控、厚度均匀的 Al 涂层进而综合改善其增强复合材料的综合力学性能,具有重要的科学研究价值.通过混合酸对 CF 进行表面改性处理,改善其表面活性和润湿性,然后利用 PVD 法在其表面制备 Al 涂层.研究了电弧电流、沉积时间工艺参数对 CF 表面 Al 涂层厚度和微观形貌的影响.此外,进一步研究了 Al 涂层 CF 的力学性能以及 Al 涂层与 CF 之间的结合

强度.

1 实验部分

1.1 CF 表面改性处理

实验采用的纤维为日本东邦泰纳克斯有限公司生产的 PAN 基纤维;首先将一定质量的 CF 在超声波清洗器中用去离子水、无水乙醇和丙酮依次超声清洗.每次清洗过程中超声频率为 80 KHz 、功率设置 100 W ,超声清洗时间均为 20 min .然后将超声清洗后的 CF 完全浸入由质量分数均为 20% 的盐酸(HCl)、硝酸(HNO_3)和硫酸(H_2SO_4)以 $1:1:1$ 比例所组成的混合酸溶液中,在室温下超声处理 3 h 后.然后将 CF 完全浸没在 2.0 mol/L 的氢氧化钠(NaOH)溶液中,最后在 60°C 下静置处理 12 h 后取出用去离子水超声清洗,并于 80°C 下干燥 3 h 后装袋备用.

1.2 改性 CF 表面 Al 涂层的制备

实验采用 SINOARC 镀膜设备,辉光气体为高纯度的氩气(99.999%),靶材为纯度为 99.99% 的纯铝靶材.首先将混合酸表面改性处理后的 CF 试样装夹到真空室转架工作台上,控制靶间距为 1.5 cm ,关闭炉门,封闭炉体,抽本底真空度至 10^{-3} Pa .通入高纯度的氩气,流量为 132 sccm ,气压维持在 2 Pa ,此时,调节负偏压为 70 V ,Al 涂层制备过程中电弧电流分别为 80 A 和 110 A .控制沉积时间为 10 min 和 30 min .实验结束后获得的表面沉积 Al 涂层的 CF,标记为 Al-CF.

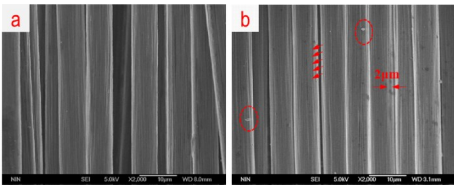
1.3 分析与表征

采用 JSM-6390A 型电子扫描显微镜(SEM)进行微观形貌测试表征;通过 D/max-2200X 型 X 射线衍射仪(XRD)(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 Al 涂层的物相成分进行检测;利用德国布鲁克 Bruker 公司的 VECTOER-22 型傅氏转换红外光谱分析仪(FTIR)检测改性处理前后 CF 表面羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)等基团的红外振动光谱.通过 JSF08 纤维力学性能测试装置对 Al-CF 的拉伸强度进行测试;利用 JC2000 接触角/界面张力测量仪测试改性前后 CF 表面的润湿角.通过抗热震循环实验(400°C ,循环 20 次,时间间隔 5 min)测定不同循环次数后 Al-CF 质量变化,表征 Al 涂层与 CF 的界面结合性能.

2 结果与讨论

2.1 CF 表面改性处理

CF 的表面性能对于其与涂层之间结合力及界面应力的传递具有重要的影响。CF 表面性能主要取决于表面的形态结构、比表面积、表面能以及表面粗糙度等。因此,在 CF 表面制备 Al 涂层之前,需要对其进行改性处理改善 CF 的表面性能。图 1 为混合酸处理前后 CF 表面 SEM 图。从图 1(a)中可以看出,未改性处理的 CF 表面平直光滑,仅存在生产过程中留下的纵向沟槽,没有明显的点蚀凹坑存在。而图 1(b)表明经混合酸改性处理之后的 CF 表面变得更加粗糙,形成了细小的纳米级点蚀凹坑和凸起斑痕,而且原有的纵向沟槽变宽,部分沟槽宽度增加至 $2\text{ }\mu\text{m}$,且混合酸的氧化刻蚀使其表面的沟槽变得均匀密集。分析原因是 CF 表面被混合酸氧化刻蚀的同时伴随有超声波的“空化效应”,在纤维和混合酸溶液界面处形成可了高速的微射流和冲击波,进而使 CF 表面得到有效改性处理^[12,13]。改性处理后 CF 的粗糙度及表面积的增加能够提高其与 Al 涂层的界面结合强度。



(a)未改性 CF (b)改性后 CF

图 1 混合改性前后 CF 表面的 SEM 图

图 2 是表面改性处理后 CF 的 FTIR 光谱。根据课题组前期的研究,未改性处理 CF 的 FTIR 曲线平整光滑,未出现任何明显的伸缩振动吸收峰^[14]。而从改性 CF 的 FTIR 光谱图可以看出,改性处理后的 CF 表面产生了大量的活性含氧官能团。在 672 cm^{-1} 、 $1\,579\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,150\text{ cm}^{-1}$ 处为 -OH 的伸缩振动吸收峰,在 916 cm^{-1} 、 $1\,723\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,969\text{ cm}^{-1}$ 处为 -COOH 的伸缩振动吸收峰^[15],这表明经过混合酸改性处理后的 CF 表面引入了新的活性含氧官能团,提高了 CF 的表面活性。含氧官能团的引入有利于 Al 涂层的沉积,改善 CF 与 Al 涂层之间的化学键合能力,进一步提高 Al 涂层的沉积质量,促进 Al-CF 与金属基体之间结合紧密界面的形成,为 PVD 法制备形貌可控的 Al 涂层提供了良好的沉积界面。

润湿性是材料表面的基本性能,研究表明,与疏水表面相比,亲水表面可以更好地诱导表面涂层的沉积。图 3 为混合酸改性处理前后 CF 表面润湿角的图。从图 3 可以看出:未改性 CF 与水溶液的

润湿角为 89.60° ,改性 CF 与水溶液的润湿角为 40.89° 。这是由于 CF 表面惰性 C 元素富集,活性 O、N 等元素的逸出使得未改性 CF 表面具有极高的惰性,溶液对其表面难以浸润^[16]。相反,改性 CF 表面易于水溶液浸润,润湿性得到极大改善。一方面,从图 2 改性 CF 的 FTIR 图谱分析可知,经混合酸改性后 CF 表面引入了一 -OH 、 -COOH 等活性官能团,显著的提高了纤维的表面活性,进而改善了溶液对改性 CF 表面的浸润性。另外改性处理后 CF 的表面粗糙度和比表面积明显增加,有利于水溶液的附着、铺展,从而使得纤维的表面润湿性得到改善^[17],因此,通过混合酸改性 CF 可以改善其表面的活性和润湿性,有利于提高 CF 与 Al 涂层之间的界面结合强度,进而综合提高 CF 对金属基复合材料的强韧效果。

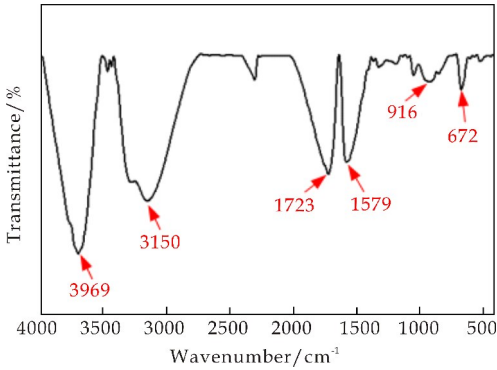
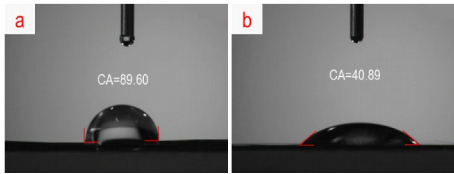


图 2 改性 CF 的 FTIR 图谱



(a)未改性 CF (b)改性后 CF

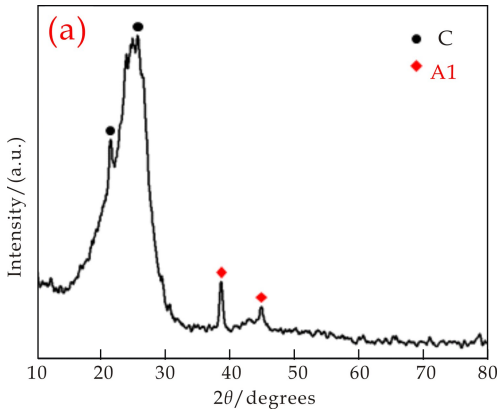
图 3 混合改性处理前后 CF 表面润湿角

2.2 CF 表面 Al 涂层的物相成分及微观形貌

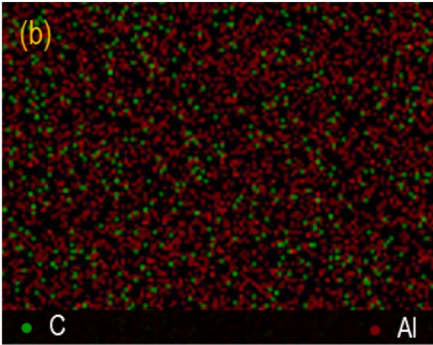
图 4 是镀铝工艺为负偏压 70 V ,电流 110 A ,沉积时间为 30 min 时在 CF 表面制备的涂层 XRD 及面扫 EDS 图。从图 4(a)可以看出,XRD 图谱中主要存在两种特征衍射峰。分别为来自 CF 基体的 C 峰和涂层的 Al 峰。在 2θ 为 25.6° 处的明显宽特征衍射峰对应于石墨微晶的 002 晶面。在 2θ 为 38.5° 、 44.8° 处出现了较为强烈的衍射峰,经过与标准卡片比对为 Al 的特征衍射峰^[18]。这表明利用 PVD 法在 CF 表面沉积得到了高纯度的 Al 涂层。图 4(b)表明 Al-CF 的主要成分化学元素为 C 和 Al,同时 Al 在整个扫描面上密集分布,进一步说明通过 PVD 法在 CF 表面制备的金属 Al 涂层是

连续致密的,能够实现 Al-CF 对金属基复合材料的增强增韧效果.

提供良好的结合界面,进而提高复合材料的综合力学性能.



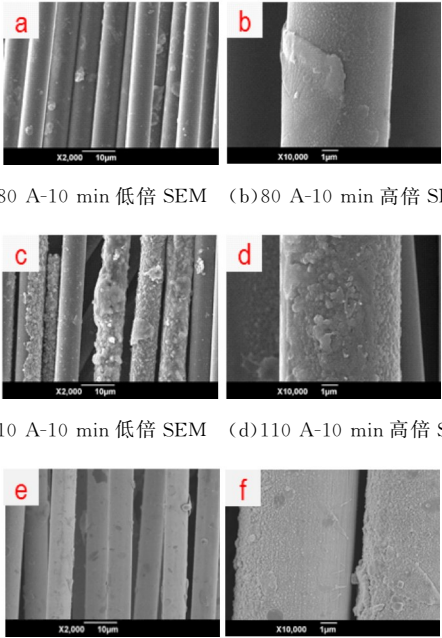
(a) Al-CF 物相成分 XRD 图



(b) Al-CF 面扫描 EDS 图

图 4 CF 表面 Al 涂层的 XRD 及面扫 EDS 图

图 5 是不同工艺条件下制备的 Al 涂层表面 SEM 图. 当电弧电流 80 A, 沉积时间为 10 min 时 (如图 5(a)、(b)所示), Al 涂层较薄, 表面分散着大块形状不规则物质, 分布也不均匀, 并未形成连续涂层结构完全包覆于 CF 基体, 主要是由于微小的 Al 液滴沉积所致. 但当电弧电流增加至 110 A 时 (如图 5(c)、(d)所示), CF 表面被 Al 涂层完整地包覆, 涂层由细小 Al 颗粒堆积形成, 表面较粗糙. 颗粒形状和尺寸分布也不均匀, 涂层的厚度大约为 0.8 μm. 电流不变, 时间增加至 30 min 时 (如图 5(e)、(f)所示), Al 涂层均匀致密且连续地包覆在 CF 表面, 颗粒尺寸均一, 涂层厚度达到 1.1 μm. 同时, Al 涂层表面不均匀的大颗粒减少, 涂层的致密度得到改善. 可以表明电弧电流和沉积时间的增加可以提高涂层的沉积速率和涂层形貌结构的完整性. 这是由于 Al 涂层制备过程中, 随着工作电流和沉积时间的增加, 氩离子不断轰击 Al 涂层表面, 会把与涂层结合较差的 Al 颗粒溅射掉, 进而使得涂层更加均匀致密^[9,19]. 因此, 通过 PVD 法并控制合适的工艺参数可以在 CF 表面制备得到连续致密的 Al 涂层. 为 CF 增强金属基复合材料中



(a) 80 A-10 min 低倍 SEM (b) 80 A-10 min 高倍 SEM

(c) 110 A-10 min 低倍 SEM (d) 110 A-10 min 高倍 SEM

(e) 110 A-30 min 低倍 SEM (f) 110 A-30 min 高倍 SEM

图 5 CF 表面 Al 涂层的 SEM 图

2.3 Al 涂层 CF 拉伸力学性能及涂层结合性能

图 6 是单丝 Al-CF 拉伸强度及拉伸测试后的断面 SEM 图. 由图 6(a)可知, 单丝 Al-CF 拉伸强度的散点值和直线的拟合效果较好, 这表明通过 PVD 法制备 Al 涂层后的 CF 拉伸强度离散性比小, 进一步说明 Al-CF 的拉伸性能均匀性较好. 图 6(b)表明 Al-CF 的拉伸强度值分布基本符合正态分布, 其值的分布范围主要集中在 3.5~4.0 GPa 之间, 平均拉伸强度为 3.62 ± 0.29 GPa, 相比于未处理 CF 的拉伸强度 (3.36 ± 0.12 GPa) 略有提高^[20]. 这可能是由于经过混合酸改性处理及 PVD 法在其表面制备 Al 涂层之后, CF 形态结构、比表面积及表面能得到改善, 进而 CF 的结构缺陷 (沟槽、凹坑) 及裂纹敏感性降低, 从而在一定程度上综合提高了 Al-CF 的拉伸强度. 从图 6(c)、(d)可以看出, 改性后 CF 的断裂表面比较光滑, 没有明显的阶梯状或其他特征断面形状出现, 进一步可以表明改性 CF 在拉伸失效的过程中发生了脆性断裂. 而 Al-CF 的断裂表面凹凸不平, 部分纤维内部晶粒凸起可以明显的观察到, 这可能由于纤维拉伸断裂过程由于 Al 涂层的存在, 致使纤维的断裂平面发生一定程度的偏转, 消耗了更多的断裂功, 进而使得 Al-CF 的拉伸强度相比于改性 CF 的略有提高^[21]. Al-CF 优异的拉伸力学性能可以综合提高其增强复合材料的性能.

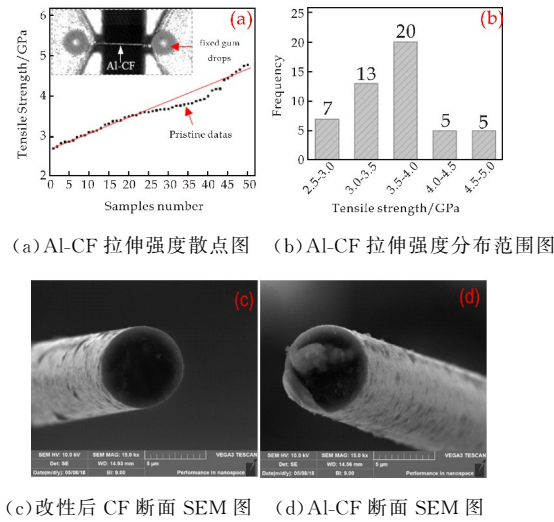


图 6 Al-CF 拉伸强度及断面 SEM 图

Al-CF 试样的热震循环实验在本文中被用于表征 CF 与表面 Al 涂层的表面结合性能. 图 7 是热震循环次数与涂层质量损失百分比之间的关系. 从实验结果可以表明, Al-CF 质量的损失率呈现了明显的阶段性. A 阶段(热循环次数为 5)中 Al-CF 的质量损失百分比仅为 0.49%. 而在阶段 B 和 C 中, 质量损失百分率随着热循环次数的增加呈现增加的趋势. 但值得注意的是, Al-CF 试样在整个热循环(20 次)过程中保持极小的质量损失速率, 百分比小于 5%. 这表明热震循环实验过程中 Al 涂层的剥落质量随着循环次数的增加并不明显, 进一步证明了 CF 表面均匀致密的 Al 涂层与 CF 基体之间具有良好的界面结合强度, 在后续增强金属基复合材料能够起到良好的增强增韧效果^[22].

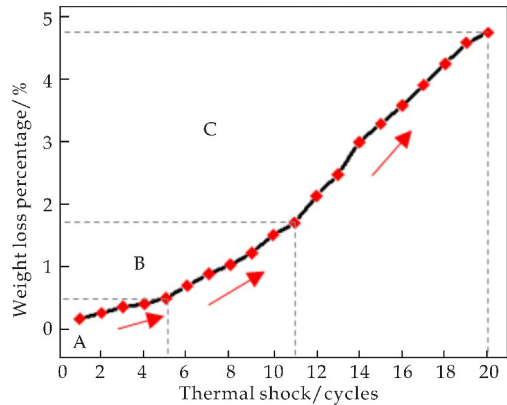


图 7 Al-CF 热震循环质量变化曲线图

3 结论

(1)混合酸改性处理后, CF 表面粗糙度及比表面积增加;同时引入了一OH、-COOH 等活性官能团,显著的提高了 CF 的表面活性,改善了 CF 表面的润湿性.

(2)通过 PVD 法在 CF 表面制备 Al 涂层时,

电弧电流和沉积时间对 Al 涂层的沉积速率和形貌结构具有重要的影响. 当电弧电流为 110 A, 沉积时间为 30 min 时, Al 涂层均匀致密且连续地包覆在 CF 表面, 涂层厚度约为 1.1 μm.

(3) Al-CF 的平均拉伸强度为 3.62 ± 0.29 GPa, 相比于未处理 CF 的拉伸强度略有提高. 热震循环实验表明 Al 涂层与 CF 基体之间具有良好的界面结合性能.

参考文献

[1] 武高辉,张云鹤,康鹏超. Cf+SiCp/Al 复合材料的微观组织与力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 328-330.

[2] 邱晓斌. 碳纤维增强铝基复合材料的制备及力学性能研究[J]. 轻合金加工技术, 2015, 43(7): 64-67.

[3] 林磊. 连续碳纤维增强铝基复合材料的制备及性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.

[4] Frutos E, Adeva P, González Carrasco J L, et al. Oxidation behavior of AISI 316 steel coated by hot dipping in an Al-Si alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 236(2): 188-199.

[5] Li M, Gao B, Liu C, et al. Electrodeposition of aluminum from AlCl₃/acetamide eutectic solvent[J]. Electrochimica Acta, 2015, 180: 811-814.

[6] 张 扬. γ-TiAl 合金高温抗氧化改性层的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.

[7] 张 露, 石南林, 宫 骏, 等. SiC 长纤维表面(Al+Al₂O₃)复合涂层的制备[J]. 金属学报, 2011, 47(4): 497-501.

[8] 卜 彤, 杨 莲, 刘为杰, 等. 多弧离子镀铝工艺对 TC₄ 钛合金微弧氧化膜结构及性能的影响[J]. 企业技术开发, 2016, 35(26): 14-16.

[9] Mao S, Yang H, Li J, et al. The properties of aluminium coating on sintered NdFeB by DC magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2011, 85(7): 772-775.

[10] Singh M M, Vijaya G, Krupashankara M S, et al. Deposition and characterization of aluminium thin film coatings using DC magnetron sputtering process[J]. Materials Today Proceedings, 2018, 5(1): 2 696-2 704.

[11] Xu F, Gong D. Improved the elevated temperature mechanical properties of Al-Si alloy deposited with Al-Si coating by magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2018, 150: 1-7.

[12] 易增博, 冯利邦, 郝相忠, 等. 表面处理对碳纤维及其复合材料性能的影响[J]. 材料研究学报, 2015, 29(1): 67-74.

[13] Zhu N W, Chen X, Zhang T, et al. Improved performance of membrane free single-chamber air-cathode microbial fuel cells with nitric acid and ethylenediamine surface modified activated carbon fiber felt anodes[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(1): 422-426.

[14] 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.

[15] Woodhead A L, Souza M L D, Church J S. An investigation into the surface heterogeneity of nitric acid oxidized

carbon fiber[J]. Applied Surface Science, 2016, 401: 79-88.

[16] 钱鑫,王雪飞,张永刚,等. 阳极氧化处理对 PAN 基碳纤维性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2016, 39(1): 1-5.

[17] Xu Z, Chen L, Yu dong, et al. Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(2): 494-503.

[18] 杨建军,赵雪妮,王旭东,等. 碳纤维表面局部熔覆 Al 涂层的制备及其氧化工艺研究[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(6): 66-71.

[19] Hasegawa H, Kawate M, Suzuki E. Effects of Al contents on microstructures of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films synthesized by cathodic arc method[J]. Surface and Coating Technology, 2005, 200(7): 2 409-2 413

[20] Zhao X, Zhang L, Wang X, et al. Preparation and mechanical properties of controllable orthogonal arrangement of carbon fiber reinforced hydroxyapatite composites[J]. Ceramics International, 2018, 44 (7): 8 322-8 333.

[21] F. Vautard, J. Dentzer, M. Nardin, et al. Influence of surface defects on the tensile strength of carbon fibers[J]. Applied Surface Science, 2014, 322: 185-193.

[22] Wei Y, Sun F J, Liu J R, et al. Cycling thermal shock resistance of Ti-Al-Cr coating deposited on Ti60 Alloy by Arc Ion plating[J]. Journal of Northeastern University, 2010, 31(3): 411-414.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 135 页)

参考文献

[1] 吕生华,朱琳琳,贾春茂,等. PCs/GO 复合物对水泥基材料微观结构和力学性能的影响[J]. 材料导报, 2017, 31(3): 125-129.

[2] 张萌,田清波,徐丽娜,等. 发泡水泥的研究现状及展望[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(10): 2 547-2 551.

[3] 兰明章,代丹丹,陈智丰,等. 超轻发泡水泥保温板孔结构与性能关系研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(2): 518-524.

[4] Lv S H, Sun T, Liu J J, et al. Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness[J]. Cryst Eng Comm, 2014, 16: 8 508-8 516.

[5] Lv S H, Zhang J, Zhu L L, et al. Preparation of cement composites with ordered microstructures via doping with graphene oxide nanosheets and an investigation of their strength and durability[J]. Materials, 2016, 9: 924.

[6] Wang L G, Zhang S P, Zheng D P, et al. Effect of graphene

oxide (GO) on the morphology and microstructure of cement hydration products[J]. Nanomaterials, 2017, 7: 429.

[7] 王琴,王健,吕春祥,等. 氧化石墨烯对水泥基复合材料微观结构和力学性能的影响[J]. 新型炭材料, 2015, 30(4): 349-356.

[8] Pan Z, He L, Qiu L, et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite[J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 58: 140-147.

[9] 王朝均,吴林烽,蒋玉萍,等. 氧化石墨烯对水泥砂浆力学性能的影响[J]. 技术与材料, 2017, 16(9): 59-61.

[10] 杨洪,张昊烨,陈新艳. 氧化石墨烯增强磷酸钙生物水泥[J]. 复合材料学报, 2016, 33(4): 852-858.

[11] Long W J, Wei J J, Ma H Y, et al. Dynamic mechanical properties and microstructure of graphene oxide nanosheets reinforced cement composites[J]. Nanomaterials, 2017, 7: 407.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 140 页)

[13] Ilyukhina A V, Kravchenko O V, Bulychev B M, et al. Mechan-ochemical activation of aluminum with gallams for hydrogen evolution from water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(5): 1 905-1 910.

[14] Ludwig W, D Bellet. Penetration of liquid gallium into the grain boundaries of aluminium: A synchrotron radiation microtomographic investigation[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 281(1-2): 198-203.

[15] Baniamerian M J, S E Moradi. Al-Ga doped nanostructured carbon as a novel material for hydrogen production in water[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(21): 6 307-6 310.

[16] Sigle W, Richter G, Rühle M, et al. Insight into the atomic-scale mechanism of liquid metal embrittlement[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(12): 51.

[17] Kodama Y, Choi P K, Koizumi H, et al. Acoustic emission associated with the fracture of Al and Al alloy embrittled by liquid gallium[J]. Materials Science and Engineering A, 1994, 176(1): 231-235.

[18] Srinivas M, S K Adapaka, L Neelakantan. Solubility effects of Sn and Ga on the microstructure and corrosion behavior of Al-Mg-Sn-Ga alloy anodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 683: 647-653.

[19] Moghanni Babil Olyaei H, Arjomandi J, Hosseini M. Effects of gallium and lead on the electrochemical behavior of Al-Mg-Sn-Ga-Pb as anode of high rate discharge battery[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 695: 2 637-2 644.

[20] Mahmudi R, S Moeendarbari. Effects of Sn additions on the microstructure and impression creep behavior of AZ91 magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 566: 30-39.

[21] Fan M Q, L X Sun, F Xu. Hydrogen production for micro-fuel-cell from activated Al-Sn-Zn-X (X: hydride or halide) mixture in water[J]. Renewable Energy, 2011, 36(2): 519-524.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0147-07

3-PPR 平面并联机构运动学与误差分析

郑甲红, 刘杰林, 李 均, 王亚雄, 陈 静, 毛廷廷

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 主要对 3-PPR 平面并联机构运动学特性进行分析. 首先, 建立机构的三维模型并详细介绍平面并联机构的结构组成; 其次, 运用矢量分析法给出机构运动学位置正解和逆解方程, 计算出整个机构的间隙误差方程, 分析出整个机构的工作空间; 再次, 分析机构在载荷作用下受力变形情况; 最后, 对机构进行运动学仿真分析, 得到动平台在 X 、 Y 、 θ 方向上的运动学特性曲线. 分析结果表明, 平面并联机构间隙误差小, 受载荷作用变形小, 运动平稳, 为进一步设计的 3-PPR 平面并联机构的控制提供依据.

关键词: 3-PPR 平面并联机构; 运动学分析; 间隙误差分析; 静力学分析; 运动学仿真

中图分类号: TH112.1 **文献标志码:** A

Kinematics and error analysis of 3-PPR planar parallel mechanism

ZHENG Jia-hong, LIU Jie-lin, LI Jun, WANG Ya-xiong, CHEN Jing, MAO Ting-ting

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

Abstract: This article mainly analyzes the kinematics of the 3-PPR planar parallel mechanism. Firstly, the three-dimensional model of the mechanism is established and the structure of the planar parallel mechanism is introduced in detail. Secondly, the forward and inverse solution equations of the mechanism kinematics are given by the vector analysis method; the gap error equation of the entire mechanism is calculated; and the working space of the entire mechanism is analyzed. Analyze the force deformation of the mechanism under load. Finally, the kinematics analysis of the mechanism is performed to obtain the kinematics curve of the moving platform in the X , Y , and θ directions. The analysis results show that the planar parallel mechanism has small gap error, little deformation due to load, and smooth movement, which provides a basis for the further realization of the design of the 3-PPR planar parallel mechanism.

Key words: 3-PPR planar parallel mechanism; kinematic analysis; gap error analysis; statics analysis; kinematics simulation

0 引言

目前具有高度精密对位功能的精密对位平台已成为智能制造和精密加工领域的重要组成部分,随着国内外制造业的不断发展,一些精密制造领域需要对位平台的对位精度能够达到微米级甚至纳米级,这样就对高精密并联平台提出了更高的要求.目前国内外生产的精密对位平台大多为 UVW 平台,这类平台采用共平面的结构设计思想,结构简洁灵活,能够快速准确的达到微米级对位精度的要求^[1].

UVW 平台采用并联机构进行整体结构设计,所谓并联机构是上下两个平台通过两个或者两个以上的独立支链相连的闭环机构,整个机构具有两个或者两个以上的自由度,并通过并联方式对机构的每个自由度进行驱动^[2].相比串联机构,并联机构具有结构简单稳定、刚度大、承载能力强等优点.

目前高精密对位平台大多采用三自由度并联机构,这种机构既不像简单的单自由度机构运动的确定性是肯定的,也不像 6 自由度机构运动完全可以任意给定,这种具有多自由度而又非完全自由的机构是并联机构研究的一个重要领域^[3],目前国内外一些学者对三自由度平面并联机构进行了大量的深入研究^[4-10].通过对这些新型机构的综合分析,丰富了三自由度并联机构的构型组成,扩大了三自由度并联机构的应用范围^[11].

本文以 3-PPR 平面并联机构为研究对象,建立机构运动简图,通过对并联机构运动简图的分析,求出机构的自由度;通过建立机构运动学正解和逆解模型,求出机构位置正解和逆解方程;同时基于 SolidWorks 建立并联机构的虚拟样机模型,导入仿真分析软件 ADAMS 中进行运动学仿真分析^[12],得到动平台质心移动线图,并以此来分析平面并联机构的运动学特性.

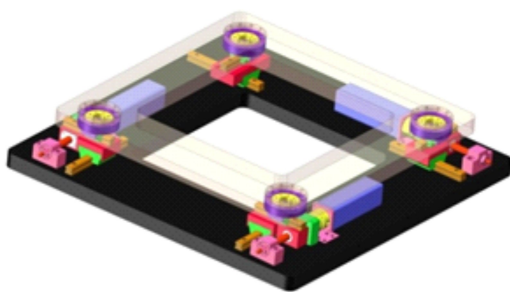
1 3-PPR 平面并联机构的结构描述

研究对象 3-PPR 平面并联机构主要由动平台、定平台和三条 PPR 运动支链和一条辅助运动支链组成^[13],三条 PPR 运动支链分别为 U、V、W 运动支链.能够分别完成动平台在 X、Y、 θ 方向的对位功能.四条运动支链在空间上对称分布,每条运动支链由一移动副 P 与定平台相连,一个转动副 R 与动平台相连,每组运动支链中两个移动副之间的轴线对应垂直.

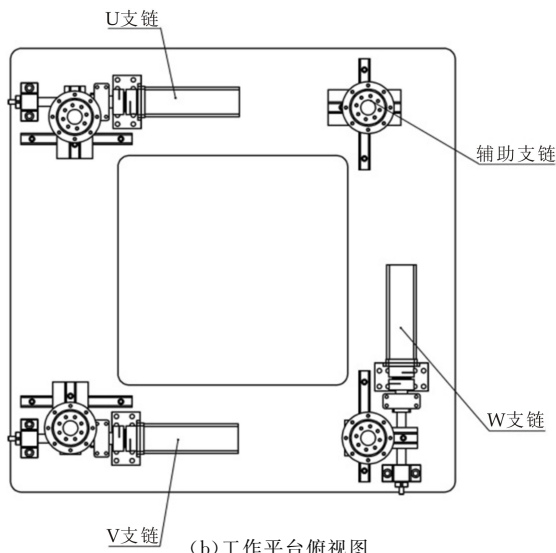
整个机构的工作原理:采用伺服电机驱动运动支链中的滚珠丝杠转动,丝杠螺母的移动带动直线导轨滑块的移动,三组直线导轨滑块的协同工作可

以使动平台完成指定方向上的移动.

根据上述设计理念,建立 3-PPR 平面并联机构的三维模型,如图 1 所示.平台尺寸为 500 mm × 500 mm × 110 mm,主要由四组对称分布的运动支链驱动动平台运动.并联机构中的运动主要以移动-移动-转动的方式进行传递,这样的传递方式使得设计的并联平台结构紧凑、运动平稳、对位精度更加精准.



(a) 工作平台示意图



(b) 工作平台俯视图

图 1 平面并联平台三维模型

2 3-PPR 平面并联机构运动学分析

2.1 3-PPR 平面并联机构的自由度分析

为了能更好的获得 3-PPR 平面并联机构的运动特性,需要对并联机构的自由度进行分析,本文要介绍的 3-PPR 平面并联机构的机构运动简图如图 2 所示.

由 Kutzbach-Grubler^[3]公式可计算 3-PPR 平面并联机构的自由度.

$$F = 6(n - g - 1) + \sum_{i=1}^g f_i = 6(8 - 9 - 1) + 15 = 3 \quad (1)$$

式(1)中: n 为机构总的构件数, g 为所有 n 个构件之间的运动副数目, f_i 为第 i 个运动副的自由度数.

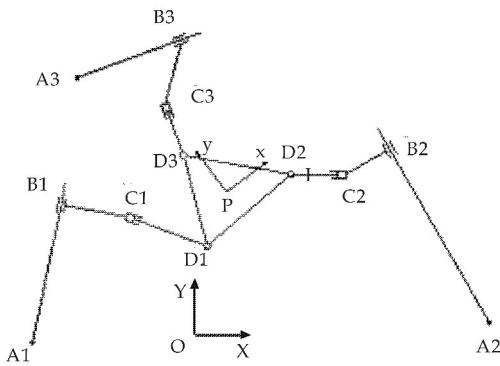
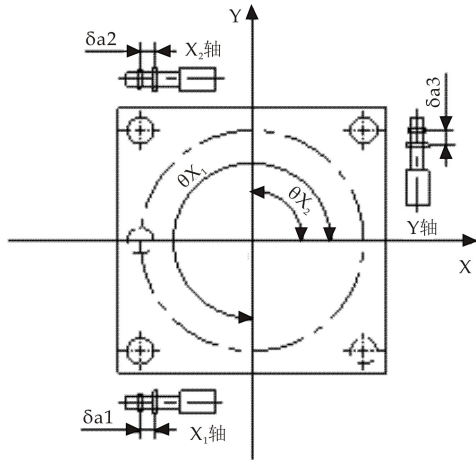


图 2 平面并联机构机构简图

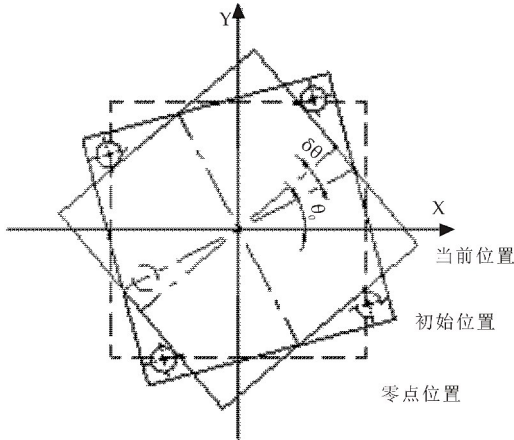
由自由度的计算结果可知,机构的自由度为 3,由于 3-PPR 平面并联机构由三个电机驱动,驱动数目与自由度数目相等。

2.2 3-PPR 平面并联机构的运动学逆解分析

逆运动学分析是在已知机构末端执行器运动规律的前提下,求解机构输入端及其他构件的运动参数.也就是给定动平台的位姿 (x,y,θ) 求解三条运动支链驱动器的位移 $a_i(i=1\sim3)$.3-PPR 平面并联机构的运动学反解几何模型如图 3 所示。



(a) 机构原点位置几何模型



(b) 机构运动位置几何模型

图 3 平面并联机构运动学逆解模型

由图 3 分析可知,当运动支链由零点位置运动到初始位置时,各轴相对进给量的计算公式如式 (2) 所示。

$$\begin{aligned}\Delta a_1 &= R\cos(\Delta\theta + \theta X_1 + \theta_0) - R\cos(\theta X_1 + \theta_0) \\ \Delta a_2 &= R\cos(\Delta\theta + \theta X_2 + \theta_0) - R\cos(\theta X_2 + \theta_0) \\ \Delta a_3 &= R\sin(\Delta\theta + \theta Y + \theta_0) - R\sin(\theta Y + \theta_0)\end{aligned}\quad (2)$$

当运动支链由初始位置运动到当前位置时,即从 A_1 点 (x_1,y_1,θ_0) 运动至 $A_2(x_2,y_2,\delta_\theta + \theta_0)$ 点,各轴的运动变化方程。

$$\begin{aligned}\Delta a_1 &= R\cos(\Delta\theta + \theta X_1 + \theta_0) - R\cos(\theta X_1 + \theta_0) + \delta_x \\ \Delta a_2 &= R\cos(\Delta\theta + \theta X_2 + \theta_0) - R\cos(\theta X_2 + \theta_0) + \delta_x \\ \Delta a_3 &= R\sin(\Delta\theta + \theta Y + \theta_0) - R\sin(\theta Y + \theta_0) + \delta_y\end{aligned}\quad (3)$$

此为该平台的运动学反解方程。

式 (3) 中: Δa_1 , X_1 轴的相对进给量, mm; Δa_2 , X_2 轴的相对进给量, mm; Δa_3 , Y 轴的相对进给量, mm; θX_1 , 与 X_1 轴连接的交叉滚柱轴环中心的角度位置, $5\pi/4$; θX_2 , 与 X_2 轴连接的交叉滚柱轴环中心的角度位置, $3\pi/4$; θX_3 , 与 X_3 轴连接的交叉滚柱轴环中心的角度位置, $\pi/4$; θ_0 , 计算前顶台角度; $\Delta\theta$, 顶台转角; R , 通过与各轴连接的交叉滚柱轴环中心的虚拟圆的半径; δ_x , 某一位置开始运动到下一位置时动平台在 X 方向上的角度变化量; δ_y , 某一位置开始运动到下一位置时动平台在 Y 方向上的角度变化量。

2.3 3-PPR 平面并联机构的运动学正解分析

运动学正解分析是给定机构输入端的运动规律,求解机构输出端指定点的位移、速度和加速度的变化规律.也就是已知电机输入参数 (a_1,a_2,a_3) ,求解输出参数也即平台位移量 (x,y,θ) 的过程.并联机构中求解位置正解方程常用环路矢量法,利用并联机构中形成的环路建立相应的矢量方程,通过消元得到并联机构位置正解表达式^[14]。

并联平台的运动学正解几何模型如图 4 所示。

由机构正解几何模型可以看出机构动平台位移的变化主要是由输入构件和中间构件的变化引起的.设 \mathbf{e}_1 和 \mathbf{e}_2 分别为定坐标 OXY 在 X 、 Y 方向的单位矢量, \mathbf{h}_i 为各驱动支链在定坐标系 OXY 中的方向向量.在图 4 所示闭环回路运动支链 $O-A_i-B_i-C_i-P$ 中,由矢量分析法可以建立各个支链的矢量方程。

$$\begin{aligned}i_1\mathbf{h}_1 + a_1\mathbf{e}_1 + b_1\mathbf{e}_1 + \mathbf{R}_{(\alpha_{x_1}+\theta_0)}\mathbf{e}_2R &= \overrightarrow{OP} \quad (i=1,2) \\ i_3\mathbf{h}_3 + a_3\mathbf{e}_2 + b_3\mathbf{e}_2 + \mathbf{R}_{(\alpha_{x_3}+\theta_0)}\mathbf{e}_2R &= \overrightarrow{OP}\end{aligned}\quad (4)$$

当运动支链由当前位置运动到下一位置时可得各支链的矢量方程。

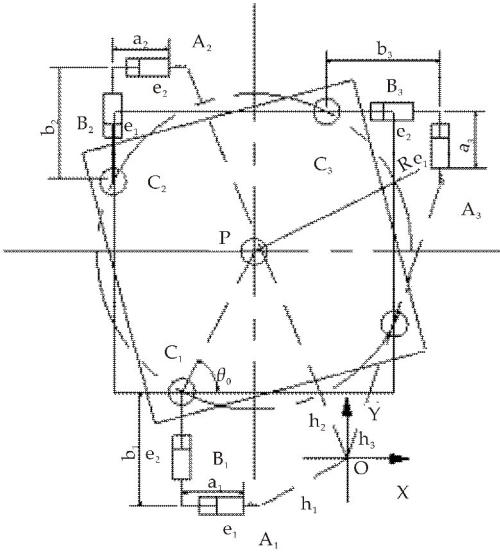


图 4 平面并联机构运动学正解模型

$$i_i \mathbf{h}_i + a_i' \mathbf{e}_2 + b_i' \mathbf{e}_1 + \mathbf{R}_{(\theta x_i + \theta_0 + \partial \theta)} \mathbf{e}_2 R = \overrightarrow{OP'} \quad (i=1,2) \quad (5)$$

$i_3 \mathbf{h}_3 + a_3' \mathbf{e}_2 + b_3' \mathbf{e}_1 + \mathbf{R}_{(\theta x_3 + \theta_0 + \partial \theta)} \mathbf{e}_2 R = \overrightarrow{OP'}$
(4)式和(5)式相减可得平台运动变化量的矢量方程。

$$\begin{aligned} \delta a_i \mathbf{e}_2 + \delta b_i \mathbf{e}_1 + (\mathbf{R}_{(\theta x_i + \theta_0 + \partial \theta)} - \mathbf{R}_{(\theta x_i + \theta_0)}) \mathbf{e}_2 R &= \overrightarrow{PP'} \\ (i=1,2) \\ \delta a_3 \mathbf{e}_1 + \delta b_3 \mathbf{e}_2 + (\mathbf{R}_{(\theta x_3 + \theta_0 + \partial \theta)} - \mathbf{R}_{(\theta x_3 + \theta_0)}) \mathbf{e}_2 R &= \overrightarrow{PP'} \end{aligned} \quad (6)$$

计算可得：

$$\begin{aligned} \Delta \theta &= \arcsin \left[\frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{\Delta a_1 - \Delta a_2}{R} \right) + \sin(\theta_0) \right] - \theta_0 \\ \Delta x &= \Delta a_2 + R \left[\sin \left(\frac{\pi}{4} + \theta_0 + \Delta \theta \right) - \sin \left(\frac{\pi}{4} + \theta_0 \right) \right] \\ \Delta y &= \Delta a_3 - R \left[\sin \left(\frac{\pi}{4} + \theta_0 + \Delta \theta \right) - \sin \left(\frac{\pi}{4} + \theta_0 \right) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

式(7)便为该平台的正解方程。

上式中 θx_1 为从 X_1 轴连接的交叉滚柱轴环中心指向动平台中心 O 点的角度位置, $\pi/4$; θx_2 为与 X_2 轴连接的交叉滚柱轴环中心指向动平台中心 O 点的角度位置, $-\pi/4$; θx_3 为与 X_3 轴连接的交叉滚柱轴环中心指向动平台中心 O 点的角度位置, $5\pi/4$ 。

2.4 雅可比矩阵分析

通过对机构位置正解分析,假设当前位置的偏角为 θ ,则由式(4)可得。

$$\mathbf{A} \begin{bmatrix} \dot{p} \\ \dot{\theta} \end{bmatrix} = \mathbf{B} \dot{\mathbf{s}} \quad (8)$$

式(8)中：

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{e}_1^T \mathbf{E}^T & -\mathbf{e}_1^T \mathbf{R}_{(\theta x_1 + \theta)} \mathbf{e}_2 R \\ \mathbf{e}_1^T \mathbf{E}^T & -\mathbf{e}_1^T \mathbf{R}_{(\theta x_2 + \theta)} \mathbf{e}_2 R \\ \mathbf{e}_2^T \mathbf{E}^T & 0 \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$\mathbf{B} = \text{diag} [\mathbf{e}_1^T \mathbf{E}^T \mathbf{e}_2^T, \mathbf{e}_1^T \mathbf{E}^T \mathbf{e}_2^T, \mathbf{e}_2^T \mathbf{E}^T \mathbf{e}_1^T]$$

$$\dot{\mathbf{s}} = [\dot{a}_1 \quad \dot{a}_2 \quad \dot{a}_3]$$

故该机构的雅可比矩阵为：

$$\mathbf{J} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B} \quad (10)$$

计算可得出速度方程：

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{\dot{a}_2 + \dot{a}_1}{2} \\ \dot{y} = \dot{a}_3 \\ \dot{\theta} = \frac{\dot{a}_1 - \dot{a}_2}{2R \sin(\frac{\pi}{4} + \theta)} \end{cases} \quad (11)$$

式(9)中：

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (12)$$

可用于方向向量求导或对变量的消元, R 为旋转矩阵。

2.5 工作空间分析

自原始位置开始 ($\theta_0 = 0$), 平台转角为 θ 。三条驱动丝杠 $\triangle a_1, \triangle a_2, \triangle a_3$ 的驱动行程均属于 $[-10, 10]$, 转动副中心到动平台中心距离 $|C_i P| = 225 \text{ mm}$, 计算和分析平面并联机构的工作空间如下：

采用上述的空间布局时, 可得 $R1 = 225 \times 2^{1/2} = 318 \text{ mm}$, 由反解方程：

$$\begin{aligned} \Delta a_1 &= R \cos(\Delta \theta + \frac{5\pi}{4}) - R \cos(\frac{5\pi}{4}) + \delta_x \\ \Delta a_2 &= R \cos(\Delta \theta + \frac{3\pi}{4}) - R \cos(\frac{3\pi}{4}) + \delta_x \\ \Delta a_3 &= R \sin(\delta \theta + \frac{\pi}{4}) - R \sin(\frac{\pi}{4}) + \delta_y \end{aligned} \quad (13)$$

可得：当 θ 为 1° 时：

$$\Delta x \in [-10, 10]$$

$$\Delta y \in [-10, 10]$$

当 θ 为 1° 时：

$$\Delta x \in [-6.107, 6.039]$$

$$\Delta y \in [-13.813, 6.107]$$

当 θ 为 2° 时：

$$\Delta x \in [-2.285, 2.011]$$

$$\Delta y \in [-17.715, 2.285]$$

分析可知 θ 分别为 $0^\circ, 1^\circ, 2^\circ$ 时, 平台的工作空间如图 5 所示。

由图 5 可知, 平台的对位主要发生在 $(0, 0)$ 点附近, 且随着角度增大, 平台的工作空间下移, 并逐渐偏离了原点位置。由此可知, 在平台对位过程中应尽量避免大的角度偏移。

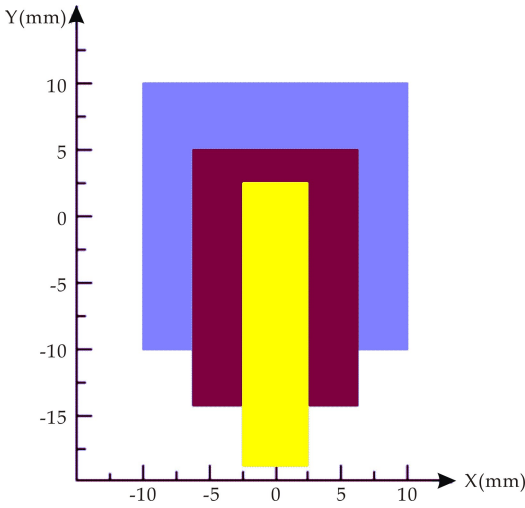


图 5 平面并联机构工作空间

3 间隙误差分析

3-PPR 平面并联机构的各组成部分在制造和装配过程中存在间隙,机构运动时产生的输入误差和传动副误差会对其末端执行器精度产生很大的影响^[15,16],因此分析平面并联机构的间隙误差方程可在设计平台时有效的降低整个机构的误差。

根据运动学正解模型可知,在理想情况下, $R_{\alpha_i}, R_{\beta_i}$ 均为单位矩阵, ρ_i 为 0 ($i=1,2,3$)。现考虑有误差的真实情况,可列方程如下。

$$i_i h_i + a_i R_{\alpha_i} e_2 + b_i R_{\beta_i} e_1 + \rho_i n_i + R R_{(\theta x_i + \theta)} e_2 = P (i=1,2) \quad (14)$$

$$i_3 h_3 + a_3 R_{\alpha_3} e_1 + b_3 R_{\beta_3} e_2 + \rho_3 n_3 = P$$

可得 P 点的位置误差表达式。

$$\begin{aligned} \delta P &= \delta a_i R_{\alpha_i} e_2 + \delta b_i R_{\beta_i} e_1 + b_i \delta \beta_i E R_{\beta_i} e_1 + \\ &\quad \delta \rho_i n_i + R \delta \theta E R_{(\theta x_i + \theta)} e_2 \\ \delta P &= \delta a_3 R_{\alpha_3} e_1 + \delta b_3 R_{\beta_3} e_2 + b_3 \delta \beta_3 E R_{\beta_3} e_2 + \delta \rho_3 n_3 \end{aligned} \quad (15)$$

在进行回程间隙计算时,第一个移动副与底板是完全固定的状态,故不存在摆动间隙的问题,也就是说 δa_i 为 0。

消除变量 δb_i 可得:

$$\begin{aligned} (R_{\beta_i} e_1)^T E^T \delta P &= \delta a_i (R_{\beta_i} e_1)^T E^T R_{\alpha_i} e_2 + \\ &\quad \delta \beta_i [b_i (R_{\beta_i} e_1)^T R_{\beta_i} e_1] + \delta \rho_i (R_{\beta_i} e_1)^T E^T n_i + \\ &\quad \delta \theta [R (R_{\beta_i} e_1)^T R_{(\theta x_i + \theta)} e_2] (i=1,2) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} (R_{\beta_3} e_2)^T E^T \delta P &= \delta a_3 (R_{\beta_3} e_2)^T E^T R_{\alpha_3} e_1 + \\ &\quad \delta \beta_3 [b_3 (R_{\beta_3} e_2)^T R_{\beta_3} e_2] + \delta \rho_3 (R_{\beta_3} e_2)^T E^T n_3 \end{aligned}$$

$$A \begin{bmatrix} \delta x \\ \delta y \\ \delta \theta \end{bmatrix} = H_\alpha \begin{bmatrix} \delta a_1 \\ \delta a_2 \\ \delta a_3 \end{bmatrix} + H_\beta \begin{bmatrix} \delta \beta_1 \\ \delta \beta_2 \\ \delta \beta_3 \end{bmatrix} + H_\rho \begin{bmatrix} \delta \rho_1 \\ \delta \rho_2 \\ \delta \rho_3 \end{bmatrix} \quad (17)$$

式(17)中:

$$A = \begin{bmatrix} (R_{\beta_1} e_1)^T E^T & -R (R_{\beta_1} e_1)^T R_{(\theta x_1 + \theta)} e_2 \\ (R_{\beta_2} e_1)^T E^T & -R (R_{\beta_2} e_1)^T R_{(\theta x_2 + \theta)} e_2 \\ (R_{\beta_3} e_2)^T E^T & -R (R_{\beta_3} e_2)^T R_{(\theta x_3 + \theta)} e_2 \end{bmatrix} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} H_\alpha &= \text{diag}[(R_{\beta_1} e_1)^T E^T R_{\alpha_1} e_2 \quad (R_{\beta_2} e_1)^T E^T R_{\alpha_2} e_2 \quad (R_{\beta_3} e_2)^T E^T R_{\alpha_3} e_1] \\ H_\beta &= \text{diag}[b_1 (R_{\beta_1} e_1)^T R_{\beta_1} e_1 \quad b_2 (R_{\beta_2} e_1)^T R_{\beta_2} e_1 \quad b_3 (R_{\beta_3} e_2)^T R_{\beta_3} e_2] \\ H_\rho &= \text{diag}[(R_{\beta_1} e_1)^T E^T n_1 \quad (R_{\beta_2} e_1)^T E^T n_2 \quad (R_{\beta_3} e_2)^T E^T n_3] \end{aligned} \quad (19)$$

式(18)中:A 是非奇异矩阵,在上式两边同乘以 A^{-1} 可得。

$$\begin{bmatrix} \delta x \\ \delta y \\ \delta \theta \end{bmatrix} = J_\alpha \begin{bmatrix} \delta a_1 \\ \delta a_2 \\ \delta a_3 \end{bmatrix} + J_\beta \begin{bmatrix} \delta \beta_1 \\ \delta \beta_2 \\ \delta \beta_3 \end{bmatrix} + J_\rho \begin{bmatrix} \delta \rho_1 \\ \delta \rho_2 \\ \delta \rho_3 \end{bmatrix} \quad (20)$$

其中

$$J_q = A^{-1} H_q, q \in \{\alpha, \beta, \rho\} \quad (21)$$

这样, J_q 便包含了每条传动链中的参数误差,称其为敏感系数。

故可写成如下的形式:

$$\begin{bmatrix} \delta p \\ \delta \theta \end{bmatrix} = J_{err} \delta_{var} \quad (22)$$

式(22)中:

$$\begin{aligned} \delta p &= \begin{bmatrix} \delta x \\ \delta y \end{bmatrix} \\ J_{err} &= [J_\alpha \quad J_\beta \quad J_\rho] \\ \delta_{var} &= [\delta \alpha^T \quad \delta \beta^T \quad \delta \rho^T]^T \end{aligned} \quad (23)$$

而且,

$$\delta \alpha^T = \begin{bmatrix} \delta a_1 \\ \delta a_2 \\ \delta a_3 \end{bmatrix}, \delta \beta^T = \begin{bmatrix} \delta \beta_1 \\ \delta \beta_2 \\ \delta \beta_3 \end{bmatrix}, \delta \rho^T = \begin{bmatrix} \delta \rho_1 \\ \delta \rho_2 \\ \delta \rho_3 \end{bmatrix} \quad (24)$$

这样, J_{err} 矩阵便是整个系统的敏感系数的雅可比矩阵, δ_{var} 是包含全部误差变量的向量。

4 3-PPR 平面并联机构受载荷变形分析

3-PPR 平面并联机构属于精密机械,在进行结构设计时要求其最大承受载荷能够达到 500 N;对位精度能够在 10s 内达到 $\pm 3 \mu\text{m}$ 。考虑载荷变化对整个机构变形的影响,分析在相同载荷不同作用条件的作用下,机构的变形大小。

在 ANSYS Workbench 中对平面并联机构进行结构静力学分析,将 500 N 的载荷均匀分布在动平台的上平面上可得机构受力变形云图如图 6 所示。

将 500 N 载荷集中分布在动平台上平面一小部分区域,得机构受力变形云图如图 7 所示。

对图 6 和图 7 受力变形云图进行对比分析可知,当载荷均匀分布在动平台上,机构的最大变形为 $2 \mu\text{m}$;当载荷集中分布在动平台一小片区域,机构的最大变形为 $8 \mu\text{m}$ 。为了防止过大变形对平台

间隙误差的影响,因此在机构对位过程中应避免将载荷集中分布,以免导致平台变形过大使其对位精度不准确.

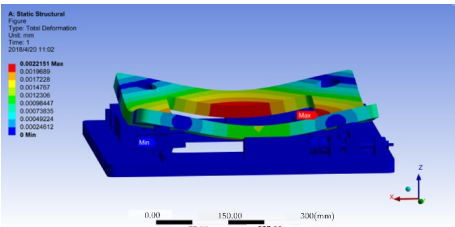


图 6 平面并联机构载荷均匀分布
受力变形云图

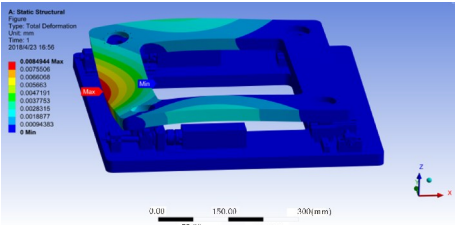


图 7 平面并联机构载荷集中分布
受力变形云图

5 基于 SolidWorks 和 ADAMS 的运动学仿真

5.1 平面并联机构虚拟样机模型建立

ADAMS,即机械系统自动分析(Automatic Dynamic Analysis of Mechanical Systems),是全球运用最为广泛的机械系统仿真软件,用户可以利用 ADAMS 在计算机上建立和测试虚拟样机,实现事实再现仿真,了解复杂机械系统设计的运动性能以及可以输出机械系统的位移、速度、加速度曲线等.

在满足虚拟样机仿真运动功能完整的前提下,虚拟样机的建立要尽可能的简化.模型中保留定平台、动平台和三条简化的运动支链,简化的运动支链主要由两个移动副和一个转动副组成,省略了电机、联轴器、齿轮等细化的零件.建立的简化模型如图 8 所示.

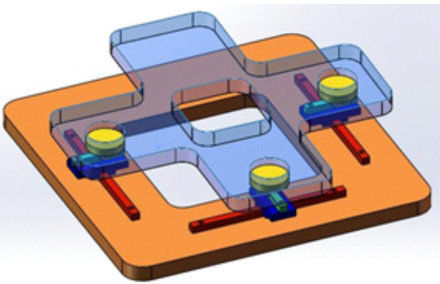


图 8 平面并联机构简化模型

将简化好的模型保存为 Parasolid 格式文件并导入 ADAMS,之后对导入 ADAMS 中的模型进

行前处理、添加运动副和驱动.添加完成的虚拟样机模型如图 9 所示.

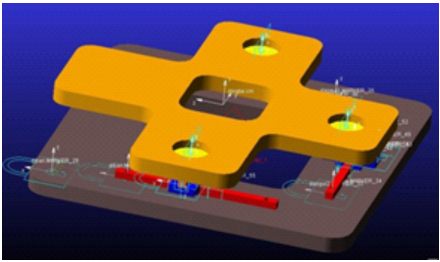


图 9 平面并联机构虚拟样机模型

5.2 运动学仿真

添加三条运动支链的三个与定平台相固联的移动副为驱动副,设 U 支链、V 支链为 X 方向,W 支链为 Y 方向,对平面并联机构进行运动学仿真.本文研究的 3-PPR 平面并联机构可以做 X、Y 方向、倾斜方向、绕定位平台中心及回转移动.下面对不同的移动方式对动平台质心运动轨迹的影响进行运动学仿真分析.

5.2.1 动平台质心分别做 X、Y 方向上的运动

设 U 支链、V 支链和 W 支链的驱动函数分别为 M_1 、 M_2 、 M_3 ,若不考虑摩擦力的影响,分别给定三个驱动副不同的驱动函数: $M_1 = 20 \times \sin(3 \times \text{time})$, $M_2 = 20 \times \sin(3 \times \text{time})$, $M_3 = 0$.设置运动仿真,仿真时间 10s,仿真步数 $\text{steps} = 500$,得到动平台质心在 X 方向位置变化曲线如图 10 所示.

同理给定三个驱动副不同的驱动函数: $M_1 = 0$, $M_2 = 0$, $M_3 = 20 \times \sin(3 \times \text{time})$,得到动平台质心在 Y 方向的位置变化曲线如图 11 所示.

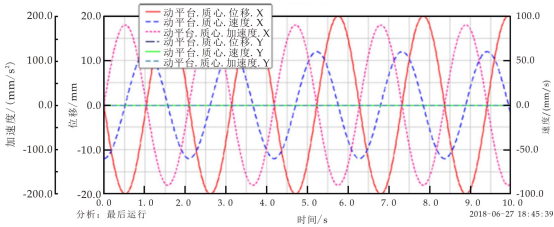


图 10 X 方向移动线图

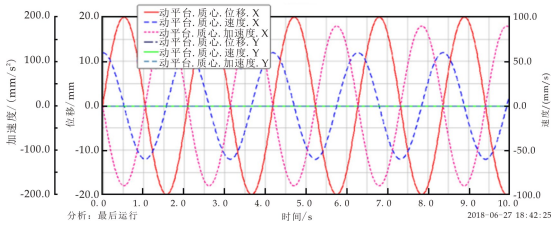


图 11 Y 方向移动线图

由图 10、11 可知:分别给定平面并联机构在 X、Y 方向上的驱动副不同的驱动函数,动平台分别沿 X、Y 方向按给定的驱动规律运动,运动过程平稳且无冲击的现象.

5.2.2 动平台质心做倾斜方向移动

分别给定三个驱动副不同的驱动函数： $M1 = 20 \times \sin(3 \times \text{time})$ ， $M2 = 20 \times \sin(3 \times \text{time})$ ， $M3 = -20 \times \sin(3 \times \text{time})$ 。设置运动仿真，仿真时间 10 s，仿真步数 steps=500，得到动平台质心做倾斜方向位置变化曲线如图 12 所示。

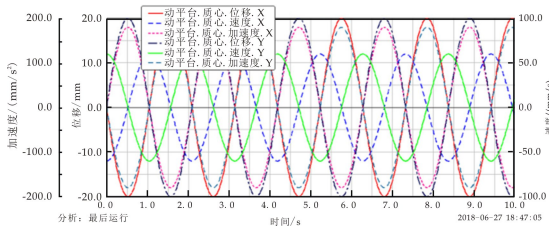


图 12 倾斜方向移动线图

由图 12 可知：平面并联机构做倾斜方向移动时，动平台质心在 X 和 Y 方向上的移动线图重合，说明平台在运行过程中运动平稳，无干涉和奇异点出现。

5.2.3 动平台质心绕定位平台中心移动

分别给定三个驱动副不同的驱动函数： $M1 = -20 \times \sin(3 \times \text{time})$ ， $M2 = 20 \times \sin(3 \times \text{time})$ ， $M3 = -20 \times \sin(3 \times \text{time})$ 。设置运动仿真，仿真时间 10 s，仿真步数 steps=500，得到动平台质心做绕定位平台中心移动变化曲线如图 13 所示。

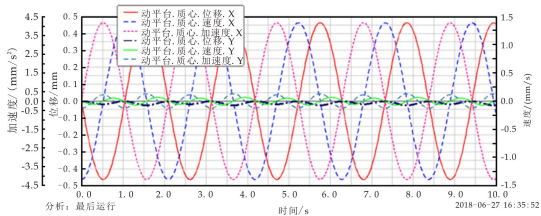


图 13 绕定位平台中心移动线图

由图 13 可知：平台做绕定位平台中心移动时，在 X 方向上的移动量要远远大于在 Y 方向的移动量。这是由于 Y 方向单电机驱动，由于运动的不平衡造成 Y 方向移动量过小。

5.2.4 动平台质心回转移动

分别给定三个驱动副不同的驱动函数： $M1 = 20 \times \sin(3 \times \text{time})$ ， $M2 = 0$ ， $M3 = -20 \times \sin(3 \times \text{time})$ 。设置运动仿真，仿真时间 10 s，仿真步数 steps=500，得到动平台质心做绕定位平台中心移动变化曲线如图 14 所示。

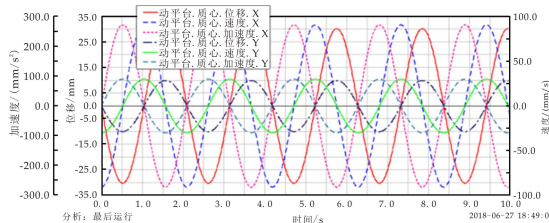


图 14 回转移动线图

由图 14 可知：动平台质心在 X 方向上的移动量大于在 Y 方向上的移动量，平台质心在驱动力的作用下做回转运动且在运动过程中，X、Y 方向上有共同的交点，表明平台在运动过程中运行平稳，无干涉和奇异点的出现。

以上分析结果为通过 ADAMS 后处理模块得到的平面并联机构在各种不同运动情况下动平台质心在 X、Y 方向的位移、速度和加速度线图。分析移动线图，可知线图光滑且呈一定的规律性进行波动，可以说明平台在运动的过程中具有良好的稳定性和周期性，能够很好的满足动平台在对位过程中所需要的高精度和高速度的要求。

6 结论

对于 3-PPR 平面并联机构文中基于共平面理论建立 3-PPR 平面并联机构的三维模型并详细介绍平面并联机构的结构组成并对其运动原理进行说明。建立机构简图并求出其自由度，求得平台的自由度数目与其驱动数目相同。建立机构的正反解几何模型并通过分析计算得到机构位置正反解方程。考虑输入误差和传动副误差对执行末端精度的影响，计算出整个结构的间隙误差方程。分析整个机构的受力变形云图，得到机构在不同载荷分布状况下的变形情况。对所建立的三维模型进行简化，分析得到动平台质心的位移、速度和加速度的曲线图，分析移动线图，可知线图光滑且呈一定的规律性进行波动，说明平台在运动的过程中具有良好的稳定性和周期性。本文的研究结果为精密对位平台进一步的动力学分析以及平台控制系统的设计与改进提供了理论基础。

参考文献

[1] 杨 青,裴仁清.精密对位系统中共平面 UVW 工作平台的研究[J].机械制造,2007,45(7):39-41.
[2] Stefan staicu. Inverse dynamics of the 3-PPR planar parallel[J]. Robotics and Autonomous Systems,2009,57(5): 556-563.
[3] 黄 真,赵永生,赵铁石.高等空间机构学[M].北京:高等教育出版社,2005:141-143.
[4] J. P. Merlet. Direct kinematics of planar parallel manipulators[J]. Processing of the 1996 IEEE International Conference on Robotics and Automation, Minneapolis, Minnesota,1996,11(4):3 744-3 749.
[5] G. Moroz,F. Rouiller,D. Chablat,et al. On the determination of cusp point of 3-RPR parallel manipulators[J]. Mechanism and Machine Theory,2010,45(11):1 555-1 567.

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0154-09

蒸发壁式超临界水氧化能量回收的模拟研究

陈海峰, 陈久林

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了解决蒸发壁式超临界水氧化(SCWO)反应产物余热回收率低,且相关高压分离参数缺乏的问题,采用有机朗肯循环(ORC)对反应产物余热进行深度回收,利用 Aspen Plus 建立余热回收及高压分离的模拟流程. 研究 ORC 回收余热过程中运行参数对系统性能(热效率和炯效率)的影响,并探讨温度、压力对反应产物中 O₂ 与 CO₂ 分离的影响规律. 研究表明:提高蒸发温度、增大过热度或降低冷凝温度均有利于 ORC 系统性能的提升,而增大过冷度则会降低系统性能. 此外,蒸发温度较高时,采用乏汽回热可显著提升 ORC 系统性能. 当高压分离器温度为 30 ℃~40 ℃、压力为 6~7 MPa 时,O₂ 与 CO₂ 分离效果最佳. 采用 ORC 系统回收反应产物余热可降低 SCWO 系统能耗,其中 ORC 系统投资回收期为 5.91 年.

关键词:超临界水氧化; 有机朗肯循环; 热效率; 炯效率; 高压分离

中图分类号:TK5 **文献标志码:** A

Simulation and optimization on energy recovery of the transpiring-wall supercritical water oxidation

CHEN Hai-feng, CHEN Jiu-lin

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

Abstract:In order to solve the problems of low waste heat recovery rate in the transpiring-wall SCWO system and the lack of relevant high pressure separation parameters,the organic Rankine cycle (ORC) was used to recover the waste heat of the reaction product,and Aspen Plus was used to establish the simulation process of waste heat recovery and high pressure separation. In this paper, the influence of operating parameters on system performance (thermal efficiency and exergy efficiency) during the recovery of ORC waste heat is studied, and the influence of temperature and pressure on the separation of O₂ and CO₂ from the reaction products is discussed. The predicted results showed that increasing the evaporation temperature,increasing the superheat,or lowering the condensing temperature are all beneficial to the improvement of the performance of the ORC system,while increasing the degree of undercooling reduce the system performance. When the evaporating temperature is higher, regenerative exhaust steam can significantly improve system performance. In addition,when the high-pressure separator's temperature and pressure were set to 30 ℃~40 ℃ and 6~7 MPa,the separation effect is the best. Using ORC system to recover the waste heat of the re-

action product can reduce the energy consumption of the SCWO system, and the ORC system has an investment recovery period of 5.91 years.

Key words: SCWO; ORC; thermal efficiency; exergetic efficiency; high-pressure separation

0 引言

超临界水($P_c \geq 22.1\text{ MPa}$, $T_c \geq 374.15\text{ }^\circ\text{C}$)具有良好的溶解性能和传递性能^[1],超临界水氧化(Supercritical Water Oxidation, SCWO)技术以超临界水作为反应介质,利用氧化剂将难降解的有机物(如造纸制浆黑液^[2]、城市污泥^[3]等)迅速、彻底氧化成无毒无害产物,是一种高效、清洁地水处理技术^[4].但腐蚀、盐沉积以及高运行成本等问题阻碍了该技术的工业化应用^[5,6].采用蒸发壁反应器可以有效地解决腐蚀和盐沉积问题^[7,8].

SCWO 反应需将物料和氧化剂加热加压到较高参数,该过程需消耗大量能量,而氧化反应过程放热,导致反应产物具有较高的能量,实现能量回收可降低系统能耗. Cocero M J 等^[9]对 SCWO 反应的余能回收进行研究,发现处理一定浓度有机物时系统的能量可以自给; Lavric E D 等^[10]利用多种方法回收 SCWO 反应产物中的余能,当采用 ORC 和超临界汽轮机时可以实现系统能量自给; 廖传华等^[11]设计了几种热量回收与能量回收系统的耦合工艺; 马承恩等^[12]对采用 SCWO 技术处理污泥过程的反应热的利用方式(发电等)进行了前景分析.

然而,上述文献中的能量回收针对温度在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的 SCWO 反应产物,其热能品位较高.而对于蒸发壁式 SCWO 系统而言,由于反应器需要注入大量亚临界水,导致反应器排出的反应产物平均温度在 $250\text{ }^\circ\text{C} \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ ^[13],其热能品位相对

较低. 沈晓芳^[14]设计一套基于蒸发壁式 SCWO 系统供热站,利用反应产物预热废液和蒸发水,反应产物剩余热量利用逆流换热对外供应热水,一定程度上提高了系统能量利用率.但该工艺仅采用余热交换技术,将余热转换为低品位热能,属于降级利用;且该系统预热完原料后的反应产物温度一般在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,属于低温余热范畴,此时再利用热交换技术回收余热的经济性较差.更适宜采用有机朗肯循环回收余热^[15].

本文采用有机朗肯循环(ORC)对蒸发壁式 SCWO 系统反应产物余热进行深度回收,将低品位热能转换成高品位电能.利用 Aspen Plus 建立基于 ORC 回收最终反应产物余热的模拟流程图,选用 R245fa 为有机工质,研究 ORC 主要运行参数对系统热效率和烟效率的影响.在此基础上,利用高压吸收法,建立回收 O_2 的高压分离模拟流程图,探讨温度、压力对分离效果的影响,并对 ORC 系统经济性进行分析.

1 模型建立

图 1 为蒸发壁式 SCWO 系统 Aspen Plus 模拟流程图.其中,混合器 1 模拟蒸发壁反应器的混合段,反应器模拟蒸发壁反应器的反应段,混合器 2 和混合器 3 模拟蒸发壁反应器的冷凝段,从混合器 3 出来的反应产物分两股经换热器分别预热有机废液和 tw1 上支路蒸发水,换热降温后的反应产物混合经换热器 3 对 tw2 中间支路蒸发水进行预热,然后排出.

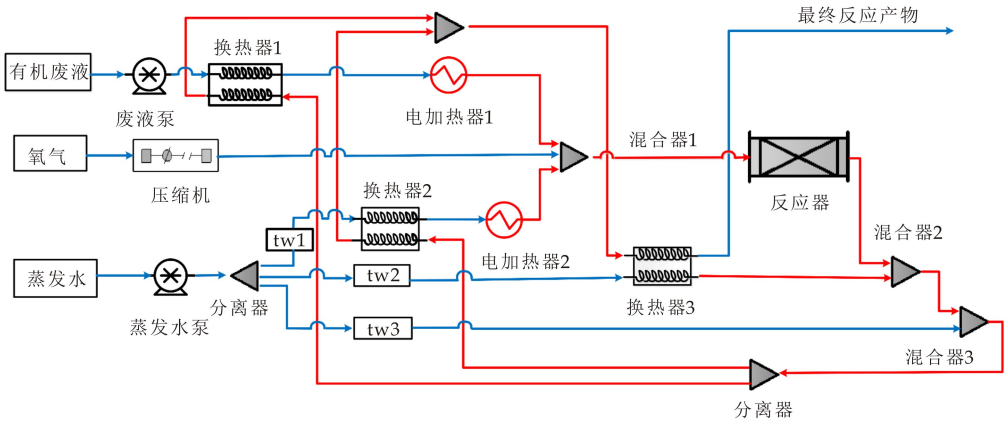


图 1 蒸发壁式 SCWO 系统模拟流程图

甲醇是化工、塑料、农药等领域常见的原料或中间体,本文选用甲醇-水溶液模拟有机废液,具有较强代表性,模拟系统其它主要参数设置见表 1.

表 1 蒸发壁式 SCWO 系统模拟
流程参数设置^[16]

参数	数值
Feed 流量/(kg/h)	10
废液中甲醇浓度/(wt%)	6
氧气流量/(kg/h)	1.8 ^①
tw1 支路蒸发水流量/(kg/h)	18
tw2 支路蒸发水流量/(kg/h)	6
tw3 支路蒸发水流量/(kg/h)	12
电加热器 1 温度/℃	400
电加热器 2 温度/℃	350

注:①-过量系数为 2.

其中甲醇反应动力学采用两步氧化反应,对应反应动力学方程及参数如式(1)~(4)^[16]:

$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \tag{1}$$

$$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}_2 \tag{2}$$

$$r_{\text{CH}_3\text{O}} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = 2.0 \times 10^{21} \times \exp\left(\frac{-303.85 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) [\text{CH}_3\text{OH}] \tag{3}$$

$$r_{\text{CO}} = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = 3.16 \times 10^6 \times \exp\left(\frac{-88 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) [\text{CO}] \tag{4}$$

式(3)、(4)中: $d[\text{CH}_3\text{OH}]/dt$ 为甲醇的反应速率, $d[\text{CO}]/dt$ 为 CO 的反应速率, R 为摩尔气体常数, T 为温度.

蒸发壁式 SCWO 系统模拟结果见表 2. 反应产物中仍有一定的剩余氧,且一般随着系统过量系数增加剩余氧量增加. 反应产物的有效能计算如式(5):

$$B = T_0(S_0 - S) - (H_0 - H) \tag{5}$$

式(5)中: T_0 为环境温度,取 25 ℃; S_0 、 H_0 为常温常压下反应产物的质量熵和焓, S 、 H 为反应产物在 223 ℃、23 MPa 下的熵、焓. 计算得反应产物有效能为 283.56 kJ/kg,其能量品位相对较低.

表 2 有机废液 SCWO 处理后最终
反应产物相关参数

参数	数值
温度/℃	223
压力/MPa	23
CH ₄ O 流量/(kg/h)	0
CO ₂ 流量/(kg/h)	0.83
O ₂ 流量/(kg/h)	0.9
H ₂ O 流量/(kg/h)	46.03

1.1 系统模拟流程介绍

图 2 红色框内为 ORC 回收最终反应产物余热的模拟流程图. ORC 工作流程为:有机质在蒸发器内吸收余热气化变为饱和(或过热)蒸汽,蒸汽通过膨胀机透平做功发电,膨胀机出口乏汽进入冷凝器中,冷凝后由工质泵升压送入蒸发器,完成循环.

图 2 蓝色框内为高压吸收法分离回收 O₂ 模拟流程图. 主要包括高压分离器和低压分离器. 其流程为:通过 ORC 降温后的反应产物进入高压分离器中,由于 O₂ 和 CO₂ 在高压液态水中溶解度差异较大,O₂ 从高压液态水中析出,从高压分离器气相出口排出实现回用;CO₂ 溶解在高压水中进入低压分离器,随着压力的降低解析出的 CO₂ 从分离器气相出口排出,从而完成 O₂ 和 CO₂ 的分离回收.

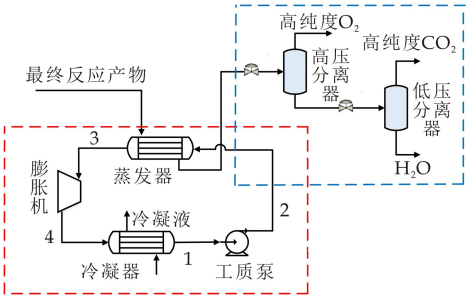


图 2 ORC 回收反应产物余热及
高压分离系统模拟流程图

1.2 ORC 余热回收模型

1.2.1 ORC 系统热力学分析

图 3 为选用 R245fa 作为工质的 ORC 系统温熵图. 主要包括四个热力学过程:等熵压缩(状态点 1~2)、定压吸热(状态点 2~3)、绝热膨胀(状态点 3~4)以及定压放热(状态点 4~1). 下面对每个热力过程进行分析.

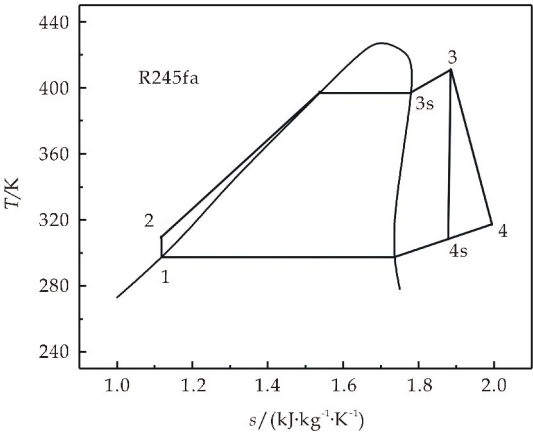


图 3 有机朗肯循环(ORC)温熵图

(1)1~2 过程:工质被等熵压缩,该过程中工质泵消耗功率 W_p 为:

$$W_p = q_m(h_2 - h_1) \tag{6}$$

工质泵焓损:

$$I_p = q_m T_0 (s_2 - s_1) \tag{7}$$

式(6)、(7)中: q_m 为工质流量, Kg/s; h_1 、 h_2 为工质在进入工质泵前后的焓, kJ/kg; T_0 为环境温度, K; s_2 、 s_1 为工质在进入工质泵前后的熵, kJ/(kg · K).

(2)2~3 过程:工质吸热气化变为过热蒸汽,该过程中吸收热量 Q_e 为:

$$Q_e = q_m(h_3 - h_2) \tag{8}$$

蒸发器焓损:

$$I_e = q_m T_0 \left[(s_3 - s_2) + \frac{h_2 - h_3}{T_H} \right] \tag{9}$$

式(8)、(9)中: s_3 为蒸发器出口工质的熵, kJ/(kg · K); h_3 为蒸发器出口工质的焓, kJ/kg; T_H 为最终反应产物(余热源)温度, K.

(3)3~4 过程:工质膨胀做功,输出电能,该过程考虑了透平过程中的不可逆损失. 3~4 s 过程:不考虑热损失的条件下,工质膨胀做功过程. 膨胀机等熵效率 η_T 为:

$$\eta_T = \frac{H_{4s} - h_3}{h_4 - h_3} \tag{10}$$

透平输出功为: $W_T = q_m \eta_T (h_3 - h_{4s})$ $\tag{11}$

膨胀机焓损为: $I_T = q_m T_0 (s_{4s} - s_3)$ $\tag{12}$

(4)4~1 过程:工质被定压冷凝,放出的热量 Q_c 为:

$$Q_c = q_m(h_4 - h_1) \tag{13}$$

冷凝器焓损为:

$$I_c = q_m T_0 \left[(s_1 - s_{4s}) + \frac{h_{4s} - h_1}{T_0} \right] \tag{14}$$

结合上式,得系统总焓损失为:

$$\begin{aligned} I_{sys} &= I_p + I_e + I_T + I_c \approx \\ & q_m T_0 \left[\frac{h_2 - h_3}{T_H} + \frac{h_{4s} - h_1}{T_0} \right] \end{aligned} \tag{15}$$

系统热效率:

$$\eta_t = \frac{W_T - W_p}{Q_e} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2} \tag{16}$$

系统焓效率:

$$\eta_{ex} = \frac{W_T - W_p}{Q_e \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right)} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{(h_3 - h_2) \left(1 - \frac{T_0}{T_H} \right)} \tag{17}$$

1.2.2 ORC 有机工质选择

本文选用 R245fa 作为有机工质, R245fa 为等熵流体,其汽化潜热高达 196.09 J/g,且对环境友

好,是低温余热发电优选工质. R245fa 特性参数见表 3 所示.

表 3 R245fa 的特性参数^[17]

参数	数值
有机工质	R245fa
分子式	CHF ₂ CH ₂ CF ₃
沸点/℃	15.14
临界温度/℃	154.01
临界压力/MPa	3.651
GWP 值(100yr)	1 030
ODP 值	0

1.2.3 ORC 其它相关参数

利用 Aspen Plus 模拟 ORC 系统时选用 PENG-ROB 热力学模型^[18]. 以 ORC 系统的焓效率和热效率为评价指标,衡量 ORC 回收反应产物余热的效果性能. ORC 系统相关参数设置见表 4 所示.

表 4 ORC 系统主要参数设置

参数	数值
最终反应产物温度/℃	223
最终反应产物流量/(kg/h)	47.76
环境温度/℃	25
冷却水温度/℃	15
膨胀机等熵效率	0.85
工质泵等熵效率	0.85

1.3 高压分离模型

采用 PSRK 状态方程预测反应产物在高压分离器中的汽液平衡^[19]. 研究高压分离器内温度、压力等参数变化对 O₂ 和 CO₂ 分离的影响. 以剩余 O₂ 的回收率和回收 O₂ 的纯度以及低压分离器中 CO₂ 的回收率和纯度为评价指标,对高压分离参数进行优化. 低压分离器设为常温常压,以利于水中 CO₂ 的解析分离. 评价指标定义:

(1)剩余 O₂ 的回收率:

$$\gamma_{O_2} = \frac{F'_{O_2,g}}{F'_{O_2,g} + F'_{O_2,l}} \tag{18}$$

(2)回收 O₂ 的纯度:

$$\beta_{O_2} = \frac{F'_{O_2,g}}{F'_{O_2,g} + F'_{CO_2,g}} \tag{19}$$

(3)反应产物中 CO₂ 的回收率:

$$\gamma_{CO_2} = \frac{F''_{CO_2,g}}{F'_{CO_2,g} + F'_{CO_2,l}} \tag{20}$$

(4)回收 CO₂ 的纯度:

$$\beta_{CO_2} = \frac{F''_{CO_2,g}}{F'_{O_2,g} + F''_{CO_2,g}} \tag{21}$$

式(18)、(19)、(20)、(21)中: $F'_{O_2,g}$ 为高压分离器气相中 O₂ 流量, $F'_{O_2,l}$ 为高压分离器液相中 O₂ 流量, $F'_{CO_2,g}$ 为高压分离器气相中 CO₂ 流量, $F'_{CO_2,l}$ 为高压分离器液相中 CO₂ 流量, $F''_{CO_2,g}$ 为低压分离器气相中 CO₂ 流量, $F''_{O_2,g}$ 为低压分离器气相中 O₂

流量,单位:kmol/h.

2 计算结果与分析

2.1 ORC 运行参数的影响分析

2.1.1 蒸发温度、过热度的影响

图 4 显示蒸发温度对 ORC 系统净输出功率和热效率的影响.可以看出,随着蒸发温度从 60 ℃ 升高到 150 ℃,ORC 系统净输出功率同比增长近 64.3%,达到 1.68 kW;系统热效率从 6.8%增长到 16.3%.原因是随着蒸发温度的升高透平焓降增大,有机工质做功能力增加.

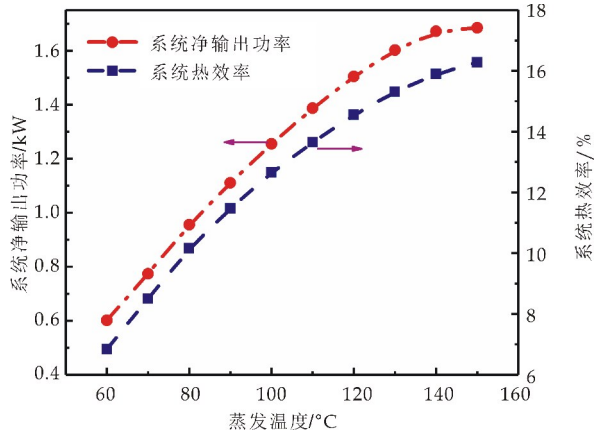


图 4 蒸发温度对系统热效率、净输出功率的影响

图 5 显示蒸发温度对 ORC 系统工质泵功耗和系统烟效率的影响.可以看出,系统烟效率和工质泵的功耗随着蒸发温度的升高而增加,当蒸发温度为 60 ℃ 时,系统烟效率为 16.72%,当温度上升到 140 ℃ 时,烟效率增加到 40.1%.原因是蒸发温度增加导致蒸发压力升高,膨胀机进出口压差增加,工质泵功耗增加.

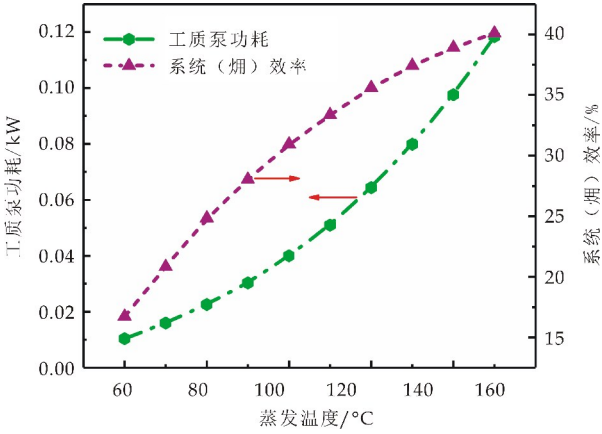


图 5 蒸发温度对系统烟效率、工质泵功耗的影响

图 6 显示蒸发压力 2.8 MPa、冷凝温度为 30 ℃ 时,过热度对烟效率和热效率的影响.当过热

度从 0 增加到 10 ℃ 时,系统热效率从 15.9% 提高到 16.03%;烟效率由 38.9% 增加到 39.14%.

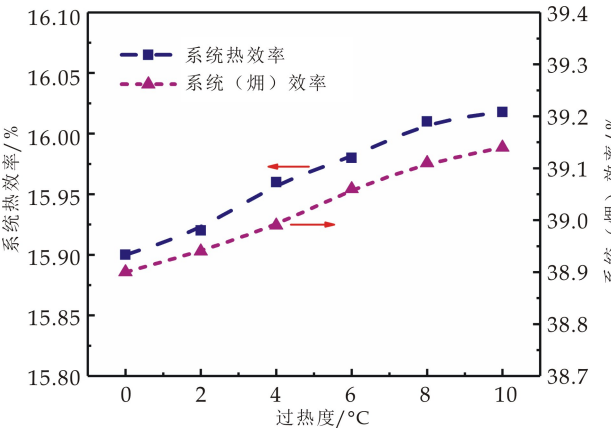


图 6 过热度对系统烟效率、热效率的影响

2.1.2 冷凝温度、过冷度的影响

图 7 显示冷凝温度对 ORC 系统净输出功率和热效率的影响.其中,蒸发温度和过冷度分别取 140 ℃、0 ℃.当冷凝温度为 25 ℃ 时,系统净输出功率为 1.8 kW,当温度升高到 45 ℃ 时,净输出功率减少近 26%;系统热效率由 16.59% 降至 13.78%,相对减少 16.9%.原因是随着冷凝温度的升高,透平焓降减少,输出功率降低.

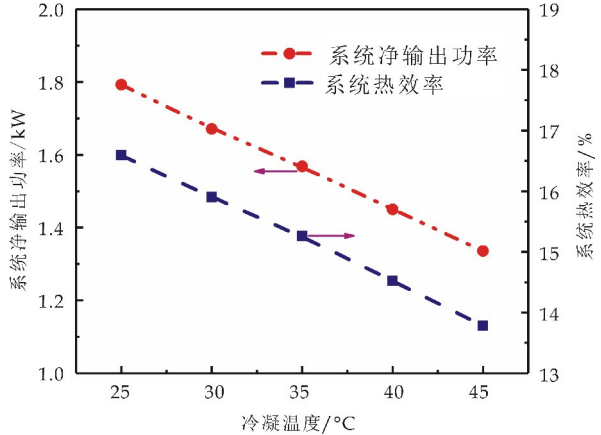


图 7 冷凝温度对系统热效率、净输出功率的影响

图 8 显示冷凝温度对 ORC 系统工质泵功耗和系统烟效率的影响.当冷凝温度从 25 ℃ 上升到 45 ℃ 时,工质泵功耗由 0.973 kW 降低到 0.96 kW,相对降低 1.3%;系统烟效率由 40.9% 降至 33.67%.原因是冷凝温度升高导致对应冷凝压力增大,膨胀机进出口压差变小,输出功率减少,烟效率降低,工质泵功耗降低.

图 9 显示过冷度对 ORC 系统烟效率和热效率的影响.当过冷度由 0 增加到 5 ℃ 时,系统热效率从 15.9% 下降至 15.4%,烟效率由 38.9% 降至 37.8%.原因是过冷度增加导致蒸发器侧吸收热量增大,当

热源温度不变时,膨胀机入口温度降低,输出功率减小,热效率降低.此外,过冷度增大导致蒸发器中换热温差增加,不可逆损失增大,炯效率降低.

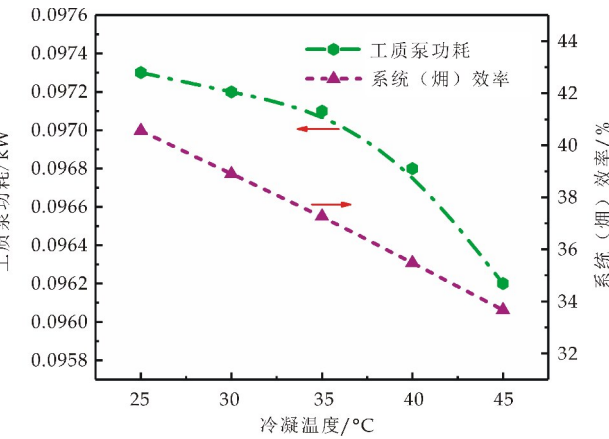


图 8 冷凝温度对系统炯效率、工质泵功耗的影响

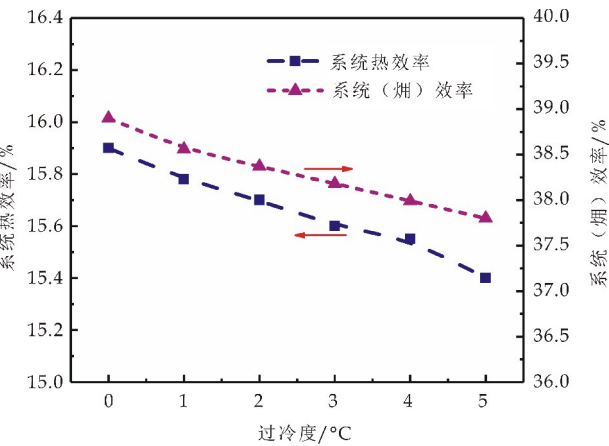


图 9 过冷度对系统炯效率、热效率的影响

图 10 为蒸发温度 90 °C、冷凝温度 30 °C 时, ORC 系统各部件炯损比例图. 可以看出,系统部件中蒸发器炯损占比最大,达到 47.65%,冷凝器炯损占比 34.56%,工质泵炯损较小,占比仅为 0.54%. 这是由于工质在蒸发器中与余热源的换热温差最大,不可逆损失高,导致炯损占比最大. 若能降低工质与余热源以及冷源的传热温差,则可降低热损失,提高 ORC 性能.

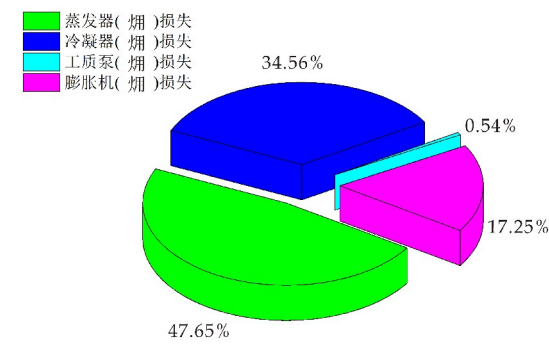


图 10 ORC 系统各部件炯损比例图

2.1.3 乏汽回热的影响

一般从膨胀机流出的乏汽温度仍然较高,而从工质泵流出的液态工质温度较低,液态工质将在蒸发器中吸热气化,该过程热损失较大. 添加回热器,利用较高温度的出口乏汽预热液态工质,既提高蒸发器入口温度,又降低冷凝器进口温度,减小传热温差,系统不可逆损失降低.

图 11(a)为乏汽回热的 ORC 系统结构图;图 11(b)为其对应的温熵图. 取冷凝温度 30 °C,对比不同蒸发温度下有/无乏汽回热对 ORC 系统性能的影响.

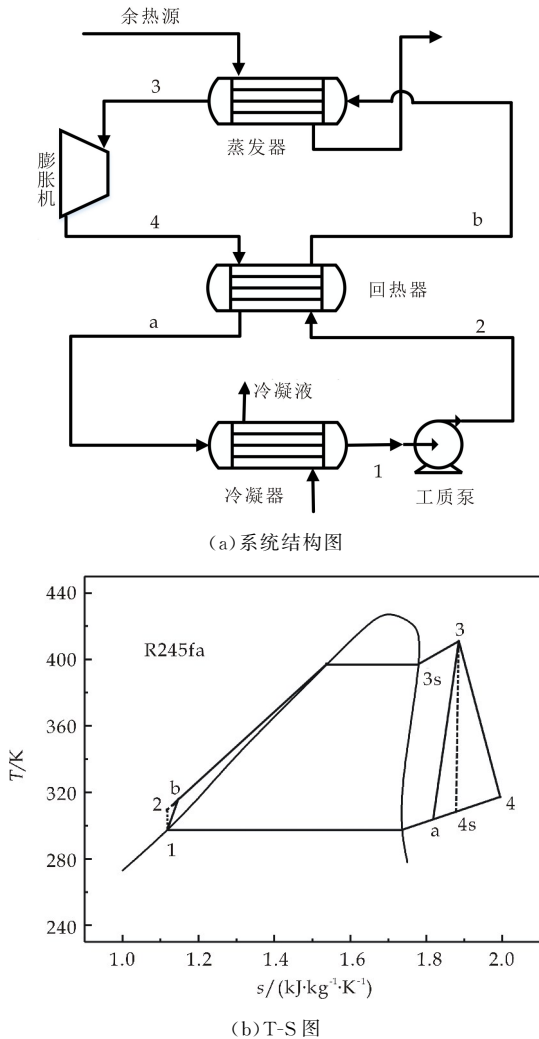


图 11 乏汽回热的 ORC 系统结构图及温熵图

图 12 显示有/无回热对 ORC 系统性能的影响. 可以看出,采用乏汽回热有助于提升系统性能,且随着蒸发温度升高(临界温度以下)提升效果越明显. 当蒸发温度为 150 °C 时,有回热系统的热效率由 16.28% 提高到 17.2%,炯效率由 40.1% 提高到 42.7%,原因是采用乏汽回热循环减小蒸发器和冷凝器中的换热温差,不可逆损失减小.

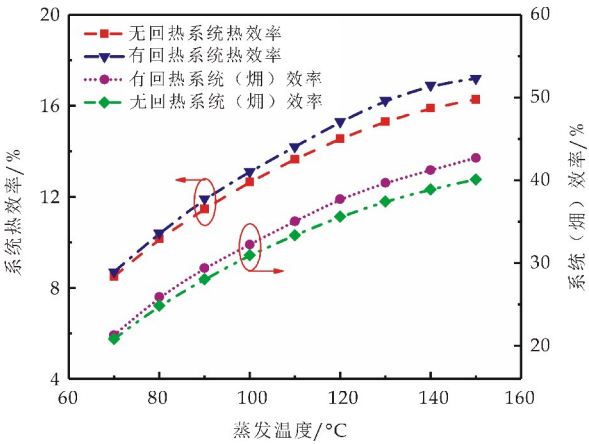


图 12 乏汽回热对系统热效率和烟效率的影响

2.2 高压分离参数的影响

2.2.1 温度的影响

从图 13(a)、(c)可以看出,随着高压分离器中温度的升高,剩余 O₂ 的回收率增加,但回收 O₂ 的纯度下降.当压力为 6 MPa,温度为 30 °C 时,剩余 O₂ 的回收率 92.86%,回收 O₂ 的纯度为 78.8%;当温度上升到 90 °C 时,O₂ 的回收率为 96.4%,但纯度下降至 71%.

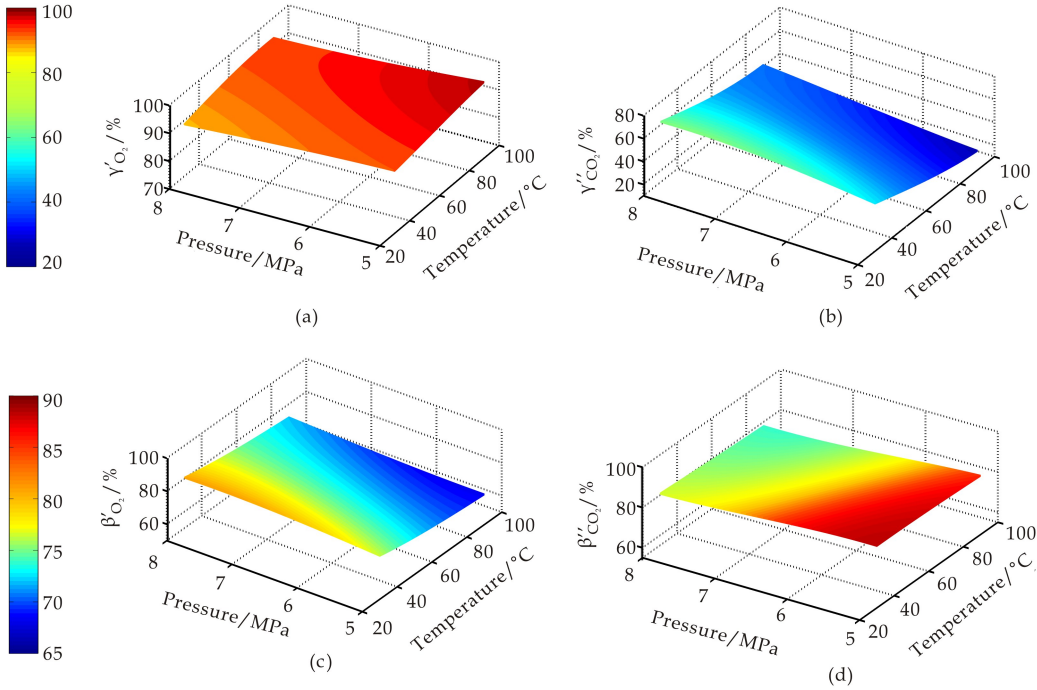
结合图 13(b)、(d),当高压分离器压力一定,温度较低时,反应产物中大部分 CO₂ 被高压水吸收,进入低压分离器中的 CO₂ 总量较高,常温常压下解析出 CO₂ 量较多,CO₂ 回收率较高;此外,由

于大量 O₂ 已在高压分离器中分离,只有少量 O₂ 溶解在高压水中进入低压分离器中解析分离,故回收 CO₂ 纯度较高.随着高压分离器温度不断升高,高压水对 O₂ 和 CO₂ 吸收能力逐渐下降,进入高压分离器气相中的 O₂ 和 CO₂ 含量增多(CO₂ 增速快于 O₂),故回收 O₂ 纯度下降;而反应产物中 O₂ 和 CO₂ 各自总含量一定,导致高压分离器液态水中 O₂ 和 CO₂ 含量逐渐减少,进入低压分离器中的 O₂ 和 CO₂ 总量逐渐降低,常温常压下解析出的 CO₂ 量减少,CO₂ 的回收率和纯度降低.

2.2.2 压力的影响

从图 13(a)、(c)可以看出,当温度一定时,随着高压气液分离器压力升高,高压水对 O₂ 和 CO₂ 吸收能力变大,进入高压分离器气相中 O₂ 和 CO₂ 含量不断降低,剩余 O₂ 回收率下降,但回收 O₂ 的纯度升高;溶解在高压分离器液相中的 O₂ 和 CO₂ 总含量不断升高,进入低压分离器中的 O₂ 和 CO₂ 的总含量逐渐增加,解析出 CO₂ 含量不断升高,CO₂ 回收率增加,但同时也解析出大量 O₂,导致回收的 CO₂ 纯度下降.

从图 13(b)、(d)可以看出,当温度为 40 °C,压力为 5 MPa 时,剩余 O₂ 回收率为 92.9%,纯度为 78.8%;低压分离器中 CO₂ 回收率为 57.8%,纯度 82%;当压力上升到 8 MPa 时,O₂ 回收率下降至 89.3%,纯度提高到 78%;此时低压分离器中 CO₂ 回收率为 31.5%,回收 CO₂ 纯度降至 78.6%.



(a)O₂ 回收率 (b)CO₂ 回收率 (c)O₂ 纯度 (d)CO₂ 纯度

图 13 温度、压力对 O₂ 和 CO₂ 分离效果的影响

根据上述温度、压力对分离效果的影响,当确定最佳分离参数范围时,必须同时兼顾反应产物中 O₂ 和 CO₂ 的回收率以及纯度问题,尽可能在得到高回收率 O₂ 条件下,同时得到较高纯度的 CO₂。以(O₂ 回收率≥89%,回收的 CO₂ 纯度≥81%)为参考指标,选取最佳的分离参数范围,见表 5。

表 5 高压分离最佳分离参数

参数	数值
高压分离器温度/℃	30~40
高压分离器压力/MPa	6~7
低压分离器温度/℃	25
低压分离器压力/MPa	0.101
O ₂ 回收率($\gamma_{O_2}/\%$)	89.3~92.86
O ₂ 纯度($\beta_{O_2}/\%$)	78~81
CO ₂ 回收率($\gamma_{CO_2}/\%$)	57.8~64.15
CO ₂ 纯度($\beta_{CO_2}/\%$)	81~85

结合 ORC 系统运行参数的模拟分析以及高压分离参数的探究,可以看出对于本系统而言,ORC 最佳参数的确定需要兼顾后续高压分离最佳参数的选择,若 ORC 蒸发温度太低,不仅导致系统热效率较低,也将使进入高压气液分离器中的反应产物温度较高,不利于后续 O₂ 和 CO₂ 的分离提纯。

当蒸发温度 140℃,过热度 4℃,冷凝温度 25℃,过冷度 0℃时,采用乏汽回热的 ORC 系统回收余热,余热回收后的最终反应产物温度达到 30.8℃,该反应产物的温度在最佳高压分离参数范围内(30℃~40℃),若蒸发温度进一步提高,反应产物温度将低于 30℃,不利于产物中 O₂ 和 CO₂ 的分离。故以此作为 ORC 系统最佳运行参数。

2.3 经济性分析

为了考察 ORC 系统回收蒸发壁式 SCWO 反应产物余热的应用可行性,需要对 ORC 系统进行经济性分析,主要从投资和收益两方面进行计算,此处暂不考虑工质充注量对系统经济性的影响。其中 ORC 系统设备(蒸发器、膨胀机、冷凝器、工质泵及回热器等)固定资产投资可按如下经济模型进行计算^[20]:

$C_{MB,C} = C_C F_{MB,C} = C_C (B_{1,C} + B_{2,C} F_{M,C} F_{P,C})$ (22)

$\lg C_C = K_{1,C} + K_{2,C} \lg X_C + K_{3,C} (\lg X_C)^2$ (23)

$\lg F_{P,C} = C_{1,C} + C_{2,C} \lg P_C + C_{3,C} (\lg P_C)^2$ (24)

式(22)、(23)、(24)中:C 为设备在环境压力下运行和使用碳钢作为基准估算的设备成本,美元;X 为设备参数(对于工质泵为功耗,kW;对于换热器为换热面积,m²);P 为设备实际运行压力,bar;K₁、K₂、K₃、C₁、C₂、C₃、B₁、B₂ 为常系数;F_P为压力

修正系数;F_M为材料修正系数;C_{BM}为修正后的设备成本。根据各设备运行参数范围选出对应计算系数见表 6 所示。

表 6 设备相关计算系数取值^[20]

设备	膨胀机	工质泵	蒸发器/回热器	冷凝器
K ₁	2.247	3.389	4.034	4.830
K ₂	1.496	0.054	0.234	-0.851
K ₃	-1.162	0.154	0.049	0.318
C ₁	/	-0.395	-0.125	/
C ₂	/	0.396	0.154	/
C ₃	/	-0.002	-0.028	/
B ₁	/	1.89	0.96	1.63
B ₂	/	1.35	1.21	1.66
F _M	/	2.2	/	1.4
F _{MB}	3.5	/	/	/

以上计算费用是以 1996 年物价作为基准的,为了估算最新的投资成本,引入化工工厂成本指数(CEPCI),CEPCI₁₉₉₆ = 382,CEPCI₂₀₁₆ = 606^[21],投资换算如式(25):

$Cost_{2016} = Cost_{1996} \left(\frac{EPCI_{2016}}{CEPCI_{1996}} \right)$ (25)

ORC 系统中换热器均采用壳管式,其换热面积 A 可由下式计算^[22]:

$A = Q / (U \cdot \Delta T)$ (26)

式(26)中:A 为换热器面积(m²);Q 为换热器热负荷;U 为传热系数;ΔT 为对数平均传热温差,K;对数平均温差计算公式^[22]:

$\Delta t_m = \frac{\Delta t_{max} - \Delta t_{min}}{\ln(\Delta t_{max} / \Delta t_{min})}$ (27)

式(27)中:Δt_{min},Δt_{max} 分别为换热器各换热段的最大与最小换热温差。

本文采用投资回收期作为经济性分析的主要指标,ORC 系统投资回收期 DPP^[23]:

$DPP = \frac{-\ln(1 - K \times Cost_{2016} / F_{n0})}{\ln(1 + K)}$ (28)

$F_{n0} = E_P \times W_{net} \times OP_s - f_K \times Cost_{2016}$ (29)

式(28)、(29)中:K 为折旧率,取 5%;F_{n0} 为 ORC 系统年净收益;E_P 为系统售出电价,取 0.8 ¥/(kW·h)。f_K 为系统管理运行费用,取设备总投资费用的 1.65%;系统年运行时间取 8 000 h;ORC 系统正常使用寿命设为 20 年;此处设膨胀机发电效率为 1。

选取最佳 ORC 系统运行参数,带入相关数据,经济性计算结果见表 7 所示。可以看出,系统投资较少,投资回收期较短(5.91 年),利用 ORC 系统回收蒸发壁式 SCWO 系统反应产物余热在经济上是可行的。

表 7 ORC 系统经济性分析相关参数

参数	数值
蒸发温度/℃	140
冷凝温度/℃	25
过热度/℃	4
过冷度/℃	0
热效率/%	17.1
烟效率/%	42.2
设备总投资/万元	25.6
投资回收期/年	5.91

3 结论

本文建立利用 ORC 系统回收 SCWO 最终反应产物余热的模拟流程,研究了主要运行参数对 ORC 系统热效率和烟效率的影响;并对后续反应产物在高压分离器中的分离参数进行优化.分析结果如下:

(1)蒸发温度提高或冷凝温度降低,均有利于 ORC 系统性能的提升;此外,增加过热度也有助于提升性能,但增大冷凝度则会降低系统性能.

(2)利用高压吸收法可较好地实现 O₂ 与 CO₂ 的分离,当高压气液分离器温度为 30℃~40℃,压力为 6~7 MPa 时,可以对 89.3%以上的剩余氧进行回收,且回收氧纯度达到 78%以上.

(3)利用 ORC 回收蒸发壁式 SCWO 反应产物余热发电是经济可行的,系统投资回收期为 5.91 年,产生的电能可用于 SCWO 系统用电设备功耗的补偿,从而降低系统能耗.

参考文献

[1] Brunner G. Near critical and supercritical water: Hydrolytic and hydrothermal processes[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47(3): 373-381.

[2] 董磊,陈海峰.超临界水氧化法处理造纸黑液[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2006, 24(6): 53-56.

[3] 鲁元峰,王树众,林宗虎.超临界水氧化工艺处理城市污泥[J]. 中国给水排水, 2004, 20(9): 9-12.

[4] Chen Z, Wang G W, Yin F J, et al. A new system design for supercritical water oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 343-351.

[5] Marrone P A. Supercritical water oxidation current status of full-scale commercial activity for waste destruction[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2013, 79: 283-288.

[6] Xu D H, Huang C B, Wang S Z, et al. Salt deposition problems in supercritical water oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 1 010-1 022.

[7] Vadillo V, Sánchez Oneto J, Portela J R, et al. Problems in supercritical water oxidation process and propose solutions

[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(23): 7 617-7 629.

[8] Bermejo M D, Cocero M J. Supercritical water oxidation: A technical review[J]. Aiche Journal, 2010, 52(11): 3 933-3 951.

[9] Cocero M J, Alonso E, Sanz M T, et al. Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2002, 24(1): 37-46.

[10] Lavric E D, Weyten H, Ruyck J D, et al. Delocalized organic pollutant destruction through a self-sustaining supercritical water oxidation process[J]. Energy Conversion & Management, 2005, 46(9-10): 1 345-1 364.

[11] 廖传华,李永生.基于超临界水氧化过程的能源环境系统设计[J]. 环境工程学报, 2009, 3(12): 2 232-2 236.

[12] 马承恩,赵晓春,朱飞龙,等.污水处理厂污泥超临界水氧化处理及热能利用的前景[J]. 现代化工, 2007, 27(2): 497-499.

[13] Zhang F M, Chen S Y, Xu C Y, et al. Energy consumption analysis of a transpiring-wall supercritical water oxidation pilot plant based on energy recovery[J]. Desalination & Water Treatment, 2013, 51(37-39): 7 341-7 352.

[14] 沈晓芳.超临界水氧化能量转换供热站系统设计与技术经济分析[D]. 济南: 山东大学, 2009.

[15] 连红奎,李艳,束光阳子,等.我国工业余热回收利用技术综述[J]. 节能技术, 2011, 29(2): 123-133.

[16] Zhang F M, Shen B Y, Su C J, et al. Energy consumption and exergy analyses of a supercritical water oxidation system with a transpiring wall reactor[J]. Energy Conversion & Management, 2017, 145: 82-92.

[17] Yang F, Dong X, Zhang H, et al. Performance analysis of waste heat recovery with a dual loop organic rankine cycle (ORC) system for diesel engine under various operating conditions[J]. Energy Conversion & Management, 2014, 80(2): 243-255.

[18] Budisulistyo D, Krumdieck S. Thermodynamic and economic analysis for the pre-feasibility study of a binary geothermal power plant[J]. Energy Conversion & Management, 2015, 103: 639-649.

[19] 高晓林,李志坚,李敏,等.应用 PSRK 状态方程预测高压汽液平衡[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(4): 305-307.

[20] Turton R, Bailie R C, Whiting W B, et al. Analysis, synthesis and design of chemical processes[M]. New Jersey: Prentice Hall, 2012.

[21] Mignard D. Correlating the chemical engineering plant cost index with macro-economic indicators [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2014, 92(2): 285-294.

[22] 杨世铭,陶文铨.传热学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2000.

[23] Tian H, Shu G Q, Wei H Q, et al. Fluids and parameters optimization for the organic Rankine cycles(ORCs) used in exhaust heat recovery of internal combustion engine (ICE)[J]. Energy, 2012, 47(1): 125-136.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0163-07

基于 FPGA 与 Qsys 的宽带高精度频率计的设计与实现

张俊涛, 王 帅

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:频率是电子信息领域中重要的物理量之一,为了实现对信号频率的宽频带、高精度测量,采用“三计数器同步并行计数法”设计了一种基于 FPGA 与 Qsys 的测量系统.首先通过信号调理电路对输入的信号进行整形处理,然后输入至 FPGA 进行脉冲计数,最后使用 Qsys 在 FPGA 上构建 Nios II 处理器对信号进行处理与运算,并在液晶屏上显示测量结果,实现了频率的宽频带、高精度测量,并增加了周期测量、正占空比测量和时间间隔测量等测量功能.经测试,系统可实现 1 Hz~300 MHz 正弦信号的频率测量,测量误差不大于 0.002%.结果表明,与传统的频率测量方法相比,数据处理部分采用一片 FPGA 即可实现,系统测量精度高、测量迅速、稳定性高,可以应用在仪器仪表中.

关键词:频率计; FPGA; Qsys; 宽带; 高精度
中图分类号:TM935.1 **文献标志码:**A

Design and implementation of wide-band and high-precision frequency meter based on FPGA and Qsys

ZHANG Jun-tao, WANG Shuai

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

Abstract:Frequency is one of the important physical quantities in the field of electronic information, in order to measure the frequency in high-precision and wide-band, a measurement system based on FPGA and Qsys is designed using "three counters synchronous parallel counting method". First, the input signal is shaped by the signal conditioning circuit, and then input to FPGA for pulse counting, finally, the Nios II processor is built in FPGA using Qsys to process and calculate the signal, and the measurement results are displayed on the LCD screen, wide-band, high-precision measurement of frequency is achieved, and measurement functions such as period measurement, positive duty cycle measurement, and time interval measurement are added. After testing, the system can achieve 1 Hz~300 MHz sinusoidal signal frequency measurement, the measurement error is not greater than 0.002%. The result shows that compared with the traditional frequency measurement method, the data process-

ing part can be realized with a single FPGA, the system has high measurement accuracy, short measurement period and high stability, and can be applied in the instruments.

Key words: frequency meter; FPGA; Qsys; wide-band; high-precision

0 引言

高精度电子测量仪器的测量参数当中测量信号的频率参数是最常用的测量量之一. 在电力系统、控制系统和通信系统等系统中频率是反映系统运行的重要参数. 在电力系统中, 通过系统的频率可以得知系统的运行是否处于稳定的状态从而判断是否需要采取切负荷等保护措施; 在控制系统中, 通过了解系统此时的频率可以预测下一时刻系统所处的状态, 进而采取相应的控制措施; 在通信系统中, 通过准确地测得信号的频率可以多方位掌握信号中的信息, 进而依照信息完善通信系统的搭建, 增强系统可靠性.

测量频率时, 传统的测量方法主要有直接测频法和测周法^[1]. 直接测频法适用于高频信号的频率测量, 测量低频信号时误差较大. 测周法适用于低频信号的频率测量, 测量高频信号时误差较大. 因此以上两种方法均不能覆盖较宽的频率测量范围.

针对宽范围频率的测量, 同时提升对高频信号的测量能力, 增加多样的测量功能, 提出了一种基于 FPGA、Qsys 与 Nios II 的三计数器同步并行计数的频率测量方案^[2-10]. 其中 FPGA 内部有大量逻辑门电路, 具有很强的灵活性和可重构性, 可以处理高速数字信号, Qsys 为 Quartus II 内新一代的在 FPGA 上定制 Nios II 处理器的工具, 可以根据需求可裁剪的定制处理器. 基于此, 预期可以实现高精度、宽频率范围信号的频率测量.

1 系统方案设计

系统整体设计框图如图 1 所示.

外部被测信号 1 和被测信号 2 经过信号调理电路输入至 FPGA 系统进行各个参数的测量. 首先由拨码开关选择测量功能, 从频率测量、周期测量、正占空比测量和时间间隔测量中选择测量方式之后进行计数. 标准信号由片外晶振倍频后产生, 闸门信号由分频器分频后产生并对计数开始和结束的时间进行限制. 最后将测量结果输入至 Nios II 处理器中进行数据的处理与运算, 得出结果并在 LCD1602 上显示.

2 频率测量方法选择

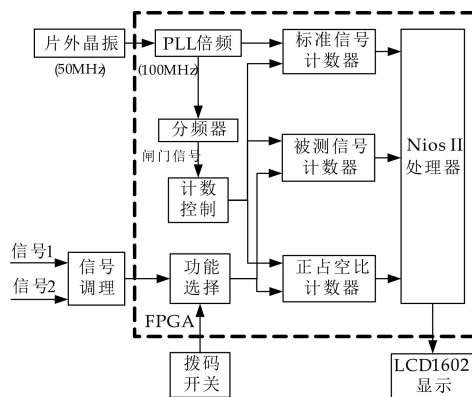


图 1 系统设计框图

2.1 直接测频法

直接测频法即在一定的时间门限内测量信号的脉冲个数^[11], 其原理如图 2 所示.

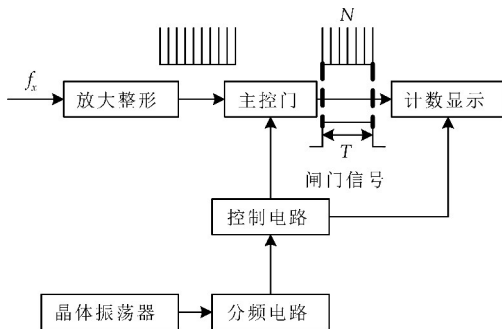


图 2 直接测频法原理框图

闸门信号由晶体振荡器输出的信号分频后控制主控门闭合而产生. 被测信号首先经过信号调理电路放大整形后成为标准的方波, 然后由控制电路控制主控门的开关, 进而在闸门信号时间内对被测信号进行计数, 然后显示.

设闸门信号时间为 T , 对被测信号的计数值为 N , 被测信号的频率为 f_x . 则被测信号的频率为:

$$f_x = \frac{N}{T} \quad (1)$$

直接测频法在测量频率较高的信号时比较准确, 但在测量频率较低的信号时会产生严重的误差, 如图 3 所示.

GT 与 GT' 为开启时刻不同的闸门信号, 虽然闸门时间都为 T , 但因为闸门开启的时刻不同, 计数值也不同, 对于 GT 信号来说在 T 时间内被测信号的上升沿有 4 个, 而对于 GT' 信号来说, T 时间被测信号的上升沿有 5 个. 因此产生的计数误差

最大值为±1,为了减少最大计数误差的影响,应该尽量增加闸门时间,但这会造成仪器的测量周期加长,可见直接测频法并不适用于宽范围的信号测量。

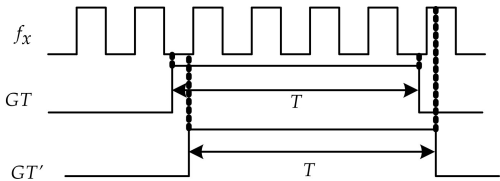


图 3 直接测频法误差示意图

在被测信号频率较低时,采用直接测频法误差太大,为了提高测量的准确度,可以先测被测信号的周期 T_x ,然后计算频率 f_x 。

2.2 测周法

测周法的原理与直接测频法类似^[12],其测量原理如图 4 所示,先测量出周期 T_x 和标准信号个数 N ,然后再通过周期 T_x 算出频率 f_x 。

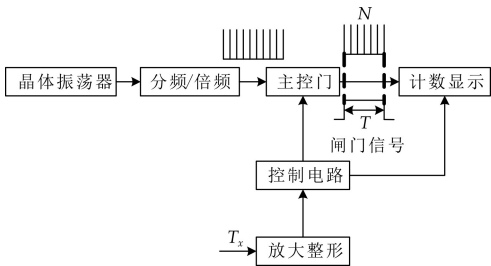


图 4 测周法原理框图

与测频法不同的是测周法利用被测信号充当闸门信号,其周期为 T_x ,然后对标准信号通过闸门信号的个数 N 进行计数,则该信号的周期为:

$$T_x = \frac{T}{N} \tag{2}$$

由以上分析可知,测周法适用于测量频率较低的信号,但在测量频率较高的信号时,由于此时被测信号与标准信号频率相差不大,因此会造成在闸门信号时间内对标准信号进行计数的计数值出现偏差或者为零值,进而使得测量误差很大。

由以上分析看来,两种传统的方法都不适合测量宽范围的信号,显然,需要界定一个中界频率,设其为 f_m ,当被测信号频率大于 f_m 时宜采用直接测频法,当信号频率小于 f_m 时宜采用测周法。但是,此种方法的测量范围虽然被加宽了,但测量宽范围信号时,在中界频率附近,仍不能达到较高的测量精度。

2.3 计数器同步并行计数法

计数器同步并行计数法在直接测频法和测周

法的基础上增加了对标准高速脉冲信号的计数,其频率为 f_s ,并且增加了计数器的控制。被测信号和标准信号同在被控制电路控制的闸门时间 T 内进行测量计数,所得的计数值分别为 N_x 和 N_s 。三计数器其中的两个计数器用来测量频率,另一个用来测占空比,其原理框图如图 5 所示。

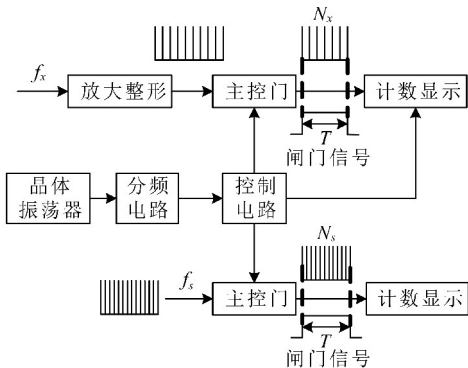


图 5 计数器同步并行计数法原理框图

控制电路的作用是控制闸门开启的时刻。当闸门时间信号的上升沿到来时,如果被测信号的上升沿未到,则此时不计数,只有在被测信号的上升沿到来时,计数器才开始计数。当闸门信号 CL 经过 T_c 时间结束时,若闸门时间信号的下降沿到来时,被测信号的上升沿未到,则此时不停止计数,只有在被测信号的上升沿到来时计数器才停止计数,并读取此时的计数值,此时实际的闸门信号 GT 有效的时间为 T_d 。这样就在一定程度上克服被测信号与闸门信号不同步的问题。其时序波形图如图 6 所示。

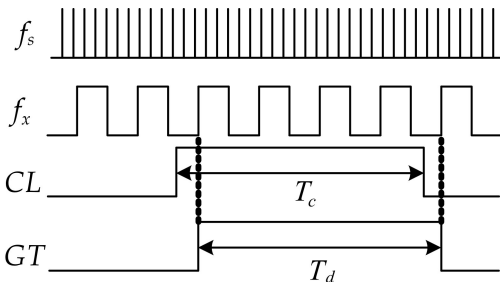


图 6 计数器同步并行计数法时序波形图

设标准信号频率为 f_s ,被测信号频率为 f_x ,对标准时钟信号和被测信号的计数值分别为 N_s 和 N_x ,则可建立如下关系式:

$$\frac{1}{f_s} \times N_s = \frac{1}{f_x} \times N_x \tag{3}$$

则被测信号频率 f_x 可由下式求得:

$$f_x = \frac{f_s \times N_x}{N_s} \tag{4}$$

计数器同步并行计数法的测量误差与被测信号的频率大小无关,仅与闸门时间和标准信号频率

有关,因此实现了整个测试频段的等精度测量,在实测中采用 FPGA 内部 PLL 将输入时钟倍频至 100 MHz 作为标准信号,减小了测量误差。

从以上结果可以看出,与测频法和测周法相比,计数器同步并行计数法测量范围宽、测量精度高,因此将这种方法选作测频方法。

3 系统工作原理

3.1 频率测量原理

频率测量以上述计数器同步并行计数法为基础,采用 Verilog HDL 硬件描述语言对测量当中的电路结构进行设计并实现^[13,14]。

3.2 正占空比测量原理

在测量正占空比时,利用测量频率的思想,增加第三个计数器,正占空比测量的时序波形图如图 7 所示。

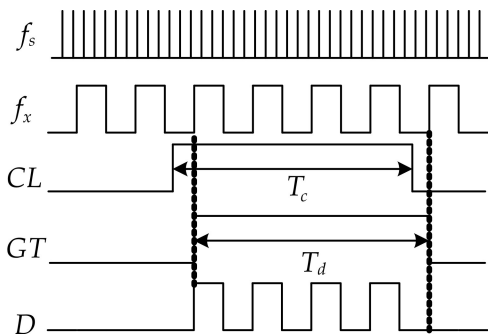


图 7 正占空比测量时序波形图

将待测信号与实际闸门信号相与,产生信号 D,并将此信号作为正占空比计数器的控制信号。在 D 信号高电平期间对标准信号进行计数的结果为 N_z ,在整个闸门信号 T_d 内对标准信号进行计数的结果为 N_s ,则正占空比 D_x 可以用下式表示:

$$D_x = \frac{N_z}{N_s} \times 100\% \quad (5)$$

3.3 时间间隔测量原理

时间间隔是指两同频同相信号之间的时间间隔,在测量时采用将两路信号同时输入异或门的方式,进而测量输出信号的频率与正占空比,然后算得周期,从而利用之前测得正占空比 D_x 与周期 T_x 计算出时间间隔 T_{12} :

$$T_{12} = T_x \times D_x \quad (6)$$

时间间隔测量的时序波形图如图 8 所示。信号 1 和信号 2 为两同频同相信号,第三个信号为两者异或后的信号,则其正脉冲时间即为两者的时间间隔。

针对在测量时判断一信号是超前还是滞后于另一个,采用 D 触发器,两路信号分别输入至 D 端和时钟端,将触发器的输出接至发光二极管,用二极管的亮灭来指示信号是超前还是滞后。

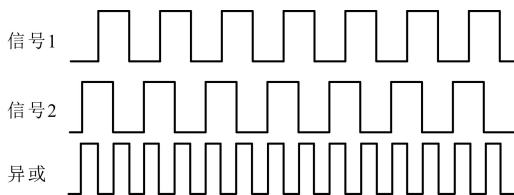


图 8 时间间隔测量时序波形图

4 硬件设计

4.1 信号整形电路设计

信号在进入 FPGA 进行处理前需要对其进行预处理,其中核心部分就是对波形的整形,包括将正弦波、三角波、锯齿波等波形整形成为标准的便于 FPGA 处理的方波。

系统采用 TLV3501 轨到轨的高速比较器,响应速度快,可达 4.5 ns,供电电压范围宽,可达 +2.7 V 到 +5.5 V^[15]。具体的电路原理图如图 9 所示。

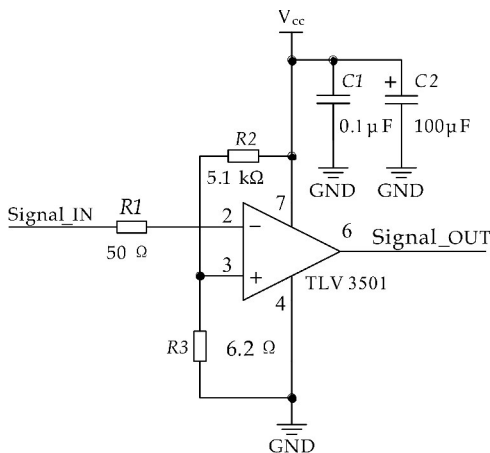


图 9 整形电路原理图

4.2 数字逻辑与 Nios II 处理器设计

数字逻辑电路主要是指在 FPGA 内部利用其逻辑资源完成的部分。该部分主要有功能选择器、计数器、锁存器、分频器、触发器以及一些简单的逻辑门^[16,17]。采用 Verilog HDL 语言将各部分功能描述,测试通过后生成文件并在顶层设计文件当中调用。

Nios II 处理器采用 Quartus II 软件下的 Qsys 工具进行定制,由于 Nios II 处理器在定制时具有高度的可裁剪性,因此在设计时完全按照需求来进行定制。本系统主要采用的部件有 Nios II 处理器、

时钟源、并行输入输出口、系统识别号、EPCS 控制器、RAM、LCD1602 控制器和 JTAG 串口。

将这些部件按照需求配置参数后进行编译并实例化即可产生一个可以使用的软处理器,即 Nios II 处理器,再将前面的计数器输出接至 Nios II 处理器对应的 I/O 上即可将数据送入 Nios II 处理器进行处理。

5 软件设计

在定制完处理器后,会产生对应的板级支持包文件,然后在 Nios II SBT 中用 C 语言进行系统软件的编写。Nios II 处理器主要完成的是数据的读取、计算和显示。程序的流程如图 10 所示。

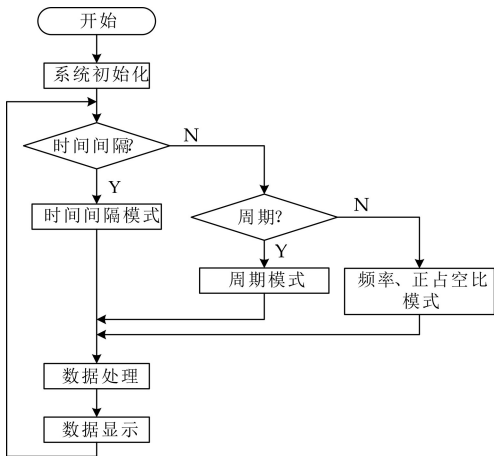


图 10 系统主程序流程图

系统开始运行时首先完成硬件设备驱动的初始化,对计数器的值清零,之后进入 while 主循环。主循环内首先读取测量功能所处的模式,然后读取三个计数器的计数值进行数据的计算和格式化处理,得到被测信号频率、周期、正占空比和时间间隔,最后将数据显示在 LCD1602 液晶屏上并启动下一次测量,进行数据的刷新。

6 结果分析

在实际测量中,利用信号源输出待测信号并输入至测量系统进行各个参数的测量,相对误差由下式计算而得:

相对误差 = $\frac{|标准值 - 测量值|}{标准值} \times 100\%$ (7)

式(7)中:标准值为信号源输出的待测信号的值,测量值为测量系统实际的测量值。

闸门时间分别为 0.1 s、1 s 和 10 s 时直接测频法和三计数器同步并行计数法的测量结果及误差如表 1~6 所示。

表 1 闸门时间为 0.1 s 时直接测频法测量结果表

标准值/Hz	测量值/Hz	误差/%
1	0	100.000 0
11	10	9.090 9
101	100	0.990 1
1 001	1000	0.099 9
10 001	10 000	0.010 0
100 001	100 000	0.001 0
1 000 001	1 000 000	0.000 1
10 000 001	9 999 990	0.000 1
100 000 001	99 998 560	0.001 4
200 000 001	199 997 180	0.001 4
300 000 000	299 995 760	0.001 4

表 2 闸门时间为 0.1 s 时三计数器同步并行计数法测量结果表

标准值/Hz	测量值/Hz	误差/%
1	0.999 998	0.000 2
11	10.999 966	0.000 3
101	100.999 828	0.000 2
1 001	1 000.998 096	0.000 2
10 001	10 000.977 097	0.000 2
100 001	100 000.68	0.000 3
1 000 001	999 998.50	0.000 2
10 000 001	9 999 978.00	0.000 2
100 000 001	99 998 590.00	0.001 4
200 000 001	199 997 180.00	0.001 4
300 000 000	299 995 770.00	0.001 4

表 3 闸门时间为 1 s 时直接测频法测量结果表

标准值/Hz	测量值/Hz	误差/%
1.1	1	9.090 9
10.1	10	0.990 1
100.1	100	0.099 9
1 000.1	1000	0.010 0
10 000.1	10 000	0.001 0
100 000.1	100 000	0.000 1
1 000 000.1	999 998	0.000 2
10 000 000.1	9 999 983	0.000 2
100 000 000.1	99 998 542	0.001 5
200 000 000.1	199 997 085	0.001 5
300 000 000.1	299 995 626	0.001 5

表 4 闸门时间为 1 s 时三计数器同步并行计数法测量结果表

标准值/Hz	测量值/Hz	误差/%
1.1	1.099 998	0.000 2
10.1	10.099 983	0.000 2
100.1	100.099 834	0.000 2
1 000.1	1 000.098 349	0.000 2
10 000.1	10 000.083 500	0.000 2
100 000.1	99 999.937 000	0.000 2
1 000 000.1	999 998.46	0.000 2
10 000 000.1	9 999 984.30	0.000 2
100 000 000.1	99 998 639.99	0.001 4
200 000 000.1	199 997 216.00	0.001 4
300 000 000.1	299 995 822.00	0.001 4

表 5 闸门时间为 10 s 时直接
测频法测量结果表

标准值/Hz	测量值/Hz	误差/%
1.01	1.0	0.990 1
10.01	10.0	0.099 9
100.01	100.0	0.010 0
1 000.01	1000.0	0.001 0
10 000.01	10 000.0	0.000 1
100 000.01	100 000.0	0.000 01
1 000 000.01	999 998.4	0.000 2
10 000 000.01	9 999 984.2	0.000 2
100 000 000.01	99 998 553.6	0.001 4
200 000 000.01	199 997 111.5	0.001 4
300 000 000.01	299 995 007.6	0.001 4

表 6 闸门时间为 10 s 时三计数器同步
并行计数法测量结果表

标准值/Hz	测量值/Hz	误差/%
1.01	1.009 998	0.000 2
10.01	10.009 989	0.000 1
100.01	100.009 891	0.000 1
1 000.01	1 000.008 931	0.000 1
10 000.01	9 999.999 270	0.000 1
100 000.01	100 000.00	0.000 0
1 000 000.01	999 998.96	0.000 1
10 000 000.01	9 999 989.55	0.000 1
100 000 000.01	99 998 603.90	0.001 4
200 000 000.01	199 998 261.00	0.000 9
300 000 000.01	299 996 714.00	0.001 1

由表 1~6 可以看出,测量的标准值并没有选择在整频率上,这是因为直接测频法的测量原理为在闸门信号内对被测信号进行计数.在实际测量中,假设计数值均为 N_x ,则闸门时间长度为 0.1 s 时,被测信号的频率为 $10N_x$;闸门时间长度为 1 s 时,被测信号的频率为 N_x ;闸门时间长度为 10 s 时,被测信号时间长度为 $0.1N_x$.这样就造成了测量值小数点后的截短误差,以闸门时间长度为 1 s、计数值为 1 为例,此时测量结果为 1 Hz,但是若被测频率在 1~2 Hz 之间小数位数超过 1 位时,例如频率为 1.1 Hz 时计数值只能是 1 或者 2,得到的测量值则为 1 Hz 或 2 Hz,因此会产生很大误差.所以在选择标准值时,在闸门时间为 0.1 s 时选择 11 Hz、101 Hz 等数值进行测量;在闸门时间为 1 s 时选择 1.1 Hz、10.1 Hz 等数值进行测量;在闸门时间为 10 s 时选择 1.01 Hz、10.01 Hz 等数值进行测量.这样就可以直观地显示出直接测频法的误差.

由表 1~6 还可以看出,在三种不同的闸门信号时间下在整个被测范围内(1 Hz~300 MHz),

无论是低频段还是高频段,三计数器同步并行计数法的误差均小于 0.002%,而直接测频法在低频段误差较大,在表 1 中甚至可达 100%.由此可得,与直接测频法相比,三计数器同步并行计数法更适合于宽带高精度测量.

测周法因为被测信号本身为闸门信号,一直在变化,因此在这里改变标准信号的频率分别为 10 MHz 和 100 MHz 进行测量,进而方便对比各方法的测量误差和优缺点.

标准频率分别为 10 MHz 和 100 MHz 时测周法测量结果如表 7 和表 8 所示.

表 7 标准信号频率为 10 MHz 时
测周法测量结果表

标准值/Hz	测量值/Hz	误差/%
1	0.999 998	0.000 2
3	3.000 000	0.000 0
10	9.999 988	0.000 1
30	30.000 030	0.000 1
100	99.999 900	0.000 1
300	300.003 000	0.001 0
1 000	1 000.000 000	0.000 0
3 000	3 000.300 030	0.010 0
10 000	9 999.999 270	0.000 0
30 000	300 30.030 030	0.100 1
100 000	100 000	0.000 0
300 000	303 030.303030	1.010 1
1 000 000	1 000 000	0.000 0
3 000 000	3 333 333.333 333	11.111 1
10 000 000	10 000 000	0.000 0
100 000 000	0	100.000 0
200 000 000	0	100.000 0
300 000 000	0	100.000 0

表 8 标准信号频率为 100 MHz 时
测周法测量结果表

标准值/Hz	测量值/Hz	误差/%
1	0.999 998	0.000 2
3	3.000 000	0.000 0
10	9.999 988	0.000 1
30	30.000 003	0.000 0
100	99.999 900	0.000 1
300	300.000 300	0.000 1
1 000	1 000.000 000	0.000 0
3 000	3 000.030 000	0.001 0
10 000	9 999.999 270	0.000 0
30 000	30 003.000 300	0.010 0
100 000	100 000	0.000 0
300 000	300 300.300 300	0.100 1
1 000 000	1 000 000	0.000 0
3 000 000	3 030 303.030 303	1.010 1
10 000 000	10 000 000	0.000 0
100 000 000	100 000 000	0.000 0
200 000 000	0	100.000 0
300 000 000	0	100.000 0

由表 7 和表 8 可以看出,测周法在低频段测量

误差比较小,可达 0.000 2%,但在高频段测量范围测量误差较大,可达 100%。与三计数器同步并行计数法相比,在标准信号频率同为 100 MHz 时,前者可测到 300 MHz,但后者只能测到 100 MHz。因此,由表 1~8 可以看出,整个被测范围内(1 Hz~300 MHz),相比于直接测频法和测周法,三计数器同步计数法更适合宽带高精度测量。对于三种方法而言,当闸门时间加长时,即测量时间加长时,确实会减小测量误差,但是 10 s 的测量时间显然太长了,因而最终采用 1 s 的闸门信号。

在输入信号的频率为 1 Hz 到 10 MHz 的范围内时,占空比测量的相对误差不大于 0.1%。以输入 10 kHz 占空比为 20%和 80%的方波为例,测量结果如图 11 所示。

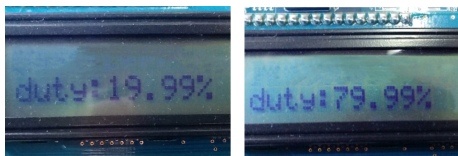


图 11 占空比为 20%和 80%时测量结果图

在输入信号的频率为 1 Hz 到 10 MHz 的范围内时,时间间隔测量的相对误差不大于 0.1%,以两时间间隔为 12.5 μ s 的同频同相周期为 100 μ s 方波的测量结果为例,测量结果如图 12 所示。

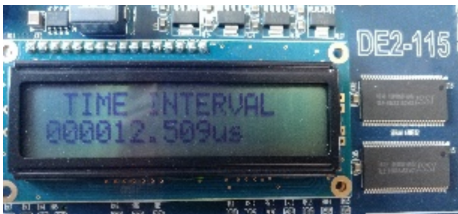


图 12 两时间间隔为 12.5 μ s 的方波时间间隔测量结果图

7 结论

为了提高测量精度与测量范围并增加测量的功能,采用基于 FPGA、Qsys 与 Nios II 的三计数器同步并行计数法实现了频率的宽带高精度测量,并增加了周期测量、正占空比测量和时间间隔测量等功能,频率测量范围可达 1 Hz~300 MHz,相对误差小于 0.002%。实验结果表明,这种方法精确度高、测量迅速、稳定性高,可以在实际测量当中使

用。

参考文献

- [1] 雷 胜. 基于 FPGA 的数字频率计设计与仿真[D]. 哈尔滨:黑龙江大学,2015.
- [2] 陈彭鑫,仲思东. 基于 FPGA 和自动增益控制技术的宽带数字频率计[J]. 仪表技术与传感器,2017(12):105-109.
- [3] 孔德春,施慧彬. 基于 Nios II 软核的多核处理器系统的设计与实现[J]. 电子产品世界,2014,21(5):36-38.
- [4] 许 芳,席 毅,陈 虹,等. 基于 FPGA/Nios-II 的矩阵运算硬件加速器设计[J]. 电子测量与仪器学报,2011,25(4):377-383.
- [5] 吴国增,韦照川,唐振辉,等. 基于 Qsys 的 HPS 与 FPGA 数据通信接口 IP 核的实现[J]. 桂林电子科技大学学报,2018,38(1):16-22.
- [6] 周 珊,王金波. 基于软件和逻辑联合仿真的 SOPC 验证技术研究[J]. 微电子学与计算机,2016,33(6):82-86.
- [7] 叶朝辉,华成英,张利伟,等. 基于 FPGA 的 SOPC 电子系统设计实验研究[J]. 实验技术与管理,2018,35(3):161-164.
- [8] 江国强. SOPC 技术与应用[M]. 1 版. 北京:机械工业出版社,2006.
- [9] 井新宇. 基于 SOPC 的 FPGA NiosII 嵌入式等精度频率计设计[J]. 实验室研究与探索,2012,31(6):217-220.
- [10] 陈晓静,吴爱平. 基于 NiosII 的 SOPC 实验教学平台设计[J]. 长江大学学报(自科版),2016,13(22):9-13.
- [11] 张永瑞. 电子测量技术基础[M]. 3 版. 西安:西安电子科技大学出版社,2014.
- [12] 张 玲,王靖怡,王永祥. 基于 proteus 的数字频率计的设计与仿真[J]. 自动化与仪器仪表,2016(1):175-176.
- [13] 潘 松,陈 龙,黄继业. EDA 技术与 Verilog HDL[M]. 2 版. 北京:清华大学出版社,2013.
- [14] 康 磊,张燕燕. Verilog HDL 数字系统设计:原理、实例及仿真[M]. 1 版. 西安:西安电子科技大学出版社,2012.
- [15] 黄志伟. 全国大学生电子设计竞赛基于 TI 器件的模拟电路设计[M]. 1 版. 北京:北京航空航天大学出版社,2014.
- [16] Yin Thu Win, Aung Lwin Moe, Aung Ko Ko Thet. Design and implementation of shift frequency measurement system for metal detector[J]. Applied Mechanics and Materials,2015,695:844-849.
- [17] Yi-yuan Fang, Xue-jun Chen. Design of equal precision frequency meter based on FPGA[J]. Engineering,2012,4(10):696-700.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2018)06-0170-06

基于偏微分法的光度立体三维重建

李 健¹, 张博文¹, 何 斌²

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 同济大学 电子与信息工程学院, 上海 201804)

摘 要:光度立体法通过物体表面光照变化来恢复物体的三维信息. 目前许多算法都是基于灰度图像, 同时深度需要通过法向量的求解来得到, 这在一定程度上影响了重建的精度和效率. 采用了一种基于偏微分法的光度立体三维重建技术, 通过原始 RGB 图像间的光度比构建线性偏微分方程组来对深度直接进行求解, 从而避免了由彩色图向灰度图转化造成的信息丢失和由于变量的多步求解造成的累积误差, 并且消除了多反射率对重建结果的影响. 通过人工数据集的仿真和真实环境中物体的重建实验验证了该方法的有效性.

关键词:光度立体; 三维重建; 偏微分方程; RGB 图像; 多反射率

中图分类号:TP273

文献标志码:A

Photometric stereo 3D reconstruction based on partial differential method

LI Jian¹, ZHANG Bo-wen¹, HE Bin²

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Electronic and Information Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The photometric stereo recovers the three dimensional information of object measured through the change of illumination direction. Many algorithms are generally based on grayscale images, and the depth is obtained by solving the normal beforehand. Therefore, the reconstruction efficiency and accuracy are not ideal. This article uses a photometric stereo reconstruction technology which based on partial differential method to get the depth directly. This method avoids the information loss caused by the conversion from the color image to the grayscale image and the accumulated error caused by the multi-step solution of the variable, and eliminates the influence of multiple reflectivity on the reconstruction result. The effectiveness of the proposed method is verified by the simulation under artificial data and the reconstruction experiment in real environment.

Key words: photometric stereo; three-dimensional reconstruction; partial differential equation; RGB image; multi-reflectivity

* 收稿日期:2018-07-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51538009); 陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2015GY044)

作者简介:李 健(1975—), 男, 陕西渭南人, 教授, 博士, 研究方向: 计算机视觉、计算机图形学

0 引言

光度立体法^[1]通过一组在同一视角,由不同角度光源照射引起的物体表面光照变化的图像来求解物体法向量和深度,从而恢复其三维信息.该技术具有简单高效、成本低、恢复表面细节准确等优势,同时与基于双目视觉的立体匹配法相比,可以避免其中匹配困难的问题^[2].

为了改进明暗恢复形状^[3](Shape from shading,简称SFS)解的病态性,Woodham^[1]提出了由物体表面光照变化来求解深度的光度立体法.经典光度立体法^[1]基于朗伯体漫反射模型,并在已知平行光源的条件下对物体进行重建.在此基础上,许多研究目前着重解决非朗伯体^[4]、无光源标定^[5]、非刚性和动态物体^[6]以及自然光^[7]下的重建.另外在增加算法鲁棒性^[8]的同时,为了提高重建精度,研究融合几何先验信息和光度信息^[9]的高精度方法.其中经典的工作包括Shi B等^[10]通过低秩矩阵法来消除表面高光和阴影,从而对于存在镜面反射等离群点的物体能够得到一个较好的重建结果;Basri R等^[11]利用低阶球谐函数来表示任意复杂的光照模型,并通过低维空间的优化求解来实现无标定和任意光照条件下的光度立体重建;Hernandez C等^[12]对经典光度立体中多平行白光光源依次照射的条件进行改进,通过RGB三色光对物体同时照射,从而实现了动态非刚性体的重建;另外,Yu H等^[13]借助深度相机来直接获取深度值,并将采集到的深度信息与光度信息融合,从而实现了一个更高精度的重建效果.

与本文相关的典型工作主要有经典光度立体法^[1](CPS)实现物体的三维数字化;Ikehata S等^[14]通过稀疏贝叶斯线性回归法(SBL)来求解普通漫反射表面的法向量.这些算法都是基于灰度图像,同时,在求解深度时,首先对法向量进行求解,之后通过法向量的积分或近似差分来获取深度值.

然而,上述相关算法普遍存在以下一些问题.首先,在将RGB图像转化为灰度图像的过程中会丢失一些信息.其次,法向量和深度的依次求解在降低算法效率的同时会造成累积误差,信息的丢失和误差的累积会影响物体的重建精度.最后对于多反射率物体,反射率的不一致也会在一定程度上影响最终的重建精度.

为此,本文在相关工作的基础上,采用了一种基于偏微分法(PDE)的光度立体三维重建技术,首先基于原始RGB图像,通过图像三色通道间的光度比消除反射率,之后构建无反射率的线性偏微分

方程组,最后通过最小二乘估计的正规方程来对深度直接进行求解.与之前的有关工作相比,本文的主要贡献有以下几个方面:

(1)基于原始RGB图像,充分利用彩色光度信息,避免了在向灰度图像转化过程中造成的信息丢失.

(2)通过图像RGB三通道间的光度比构建无反射率的线性偏微分方程组,进而直接对深度进行求解,从而在提高算法效率的同时避免了法向量和深度的依次求解造成的累积误差.

(3)无反射率线性偏微分方程组的构建和深度的直接求解消除了反射率不一致对物体重建的影响,从而对于多反射率物体能够得到一个更加理想的结果.

1 理论基础与算法设计

1.1 基础原理与光源估计

根据经典光度立体法^[1]的原理,其求解过程可以转化为对一组线性方程组的求解:

$$I^i(x, y) = \rho(x, y) \mathbf{s}^i \cdot \mathbf{n}(x, y), i \in [1, m] \quad (1)$$

式(1)中: m 为图像数量, \mathbf{s}^i 为光源向量, $I^i(x, y)$ 为某一像素点 (x, y) 的亮度, $\rho(x, y)$ 为点 (x, y) 处的反射率, $\mathbf{n}(x, y)$ 为 (x, y) 处的法向量.

当 $m=3$ 时该方程组具有唯一解,在已知光源矩阵 \mathbf{s} 的情况下可求解出法向量,并进一步得到深度 z ,从而恢复出物体表面形状.

光度立体重建过程中,首先是要获取光源信息,即在非自然光条件下,对各个光源进行标定.Powell M.和Sarkar S.^[15]提出了一种使用三镜面球体的标定方法,虽然可以获得相对准确的光源信息,但标定过程较为繁琐.因此,为了高效、准确地获取光源信息,本文通过单采样球法来对光源进行标定,求解光源矩阵.

对于单反射率的球体来说,公式(1)可以写为如式(2)的形式:

$$\mathbf{I} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{N} \quad (2)$$

式(2)中: $\mathbf{M} = \rho \cdot \mathbf{s}$, ρ 为反射率常量.

虽然目标物体材质与采样球的材质不同,但对求解出的 \mathbf{M} 进行归一化处理,可近似求得光源矩阵 \mathbf{s} .

如图1所示,右边为空间坐标系中的采样球,左边为正交投影后采样球在图像平面坐标系中所对应的像,并且图像平面坐标系与空间坐标系中的 $yo\alpha z$ 平面重合.

对于采样球映射到图片上的圆,可以先求出圆心坐标 (y_0, z_0) ,以及半径 r ,再通过公式(3)求出

圆上任何一点 $t(y_t, z_t)$ 所对应的采样球上的点 $T(X_t, Y_t, Z_t)$, 由于原点在球心上, 坐标值也为该点所在切面的单位法向量。

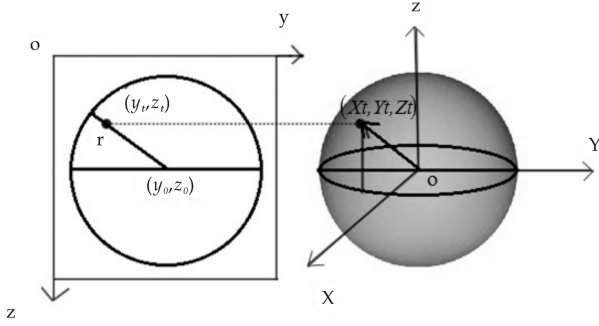


图 1 采样球的二维到三维转化

$$\begin{cases} X_t = \sqrt{r^2 - (y_t - y_0)^2 - (z_t - z_0)^2} / r \\ Y_t = (y_t - y_0) / r \\ Z_t = -(z_t - z_0) / r \end{cases} \quad (3)$$

球上任一点 T 都有对应的 \mathbf{I} 向量 (I_1, I_2, I_3) , 因此由公式(4)可得:

$$\begin{bmatrix} I_{t1} & \cdots & I_{tm} \\ I_{t1} & \cdots & I_{tm} \\ I_{t1} & \cdots & I_{tm} \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} X_{t1} & \cdots & X_{tm} \\ Y_{t1} & \cdots & Y_{tm} \\ Z_{t1} & \cdots & Z_{tm} \end{bmatrix} \quad (4)$$

把圆上每个像素点所对应的值带入公式(4)通过最小二乘法求解出矩阵 \mathbf{M} , 之后对 \mathbf{M} 进行归一化处理可得光源矩阵 \mathbf{s} 。

1.2 光度比

经典光度立体法^[1]首先对法向量进行求解, 之后通过已知的法向量来进一步求解深度值, 这样重建的结果就会受每一步求解时误差的影响, 最终累积的误差降低重建精度。通过光度比的方式消除反射率, 并构建关于梯度的无反射率线性偏微分方程组, 从而避免法向量、深度依次求解带来的累积误差。

在光度立体法中物体每一像素点的单位法向量可表示为公式(5)的形式:

$$\mathbf{n}_0(x, y) = \frac{1}{\sqrt{\|\nabla z(x, y)\|^2 + 1}} \begin{bmatrix} -\nabla z(x, y) \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

式(5)中: $\nabla z(x, y)$ 为梯度, $\begin{bmatrix} -\nabla z(x, y) \\ 1 \end{bmatrix} = \mathbf{n}(x, y)$ 为表面法向量, $\mathbf{n}_0(x, y)$ 为对应的单位法向量。

基于公式(1)当物体被第 i 个和第 j 个光源照射时, 对于某一像素点有如等式(6)、(7)所示:

$$I_k^i(x, y) = \rho_k(x, y) \mathbf{s}^i \cdot \frac{\mathbf{n}(x, y)}{\|\mathbf{n}(x, y)\|} \quad (6)$$

$$I_k^j(x, y) = \rho_k(x, y) \mathbf{s}^j \cdot \frac{\mathbf{n}(x, y)}{\|\mathbf{n}(x, y)\|} \quad (7)$$

式(6)~(7)中: $\frac{\mathbf{n}(x, y)}{\|\mathbf{n}(x, y)\|}$ 为单位法向量 $\mathbf{n}_0(x, y)$ 。

从而由等式(6)、(7)可得光度比方程(8):

$$\frac{I_k^i(x, y)}{\mathbf{n}(x, y) \mathbf{s}^i} = \frac{\rho_k(x, y)}{\|\mathbf{n}(x, y)\|} = \frac{I_k^j(x, y)}{\mathbf{n}(x, y) \mathbf{s}^j} \quad (8)$$

式(8)中: $k \in \{R, G, B\}$ 三基色通道之一。

由光度比方程(8)可得方程(9):

$$[I_k^i(x, y) \mathbf{s}^j - I_k^j(x, y) \mathbf{s}^i] \cdot \mathbf{n}(x, y) = 0 \quad (9)$$

当图像数量为 m 时, 对于每个基色通道可得 c_m^2 个这样的方程。

然而方程(9)包含法向量, 而通过法向量 \mathbf{n} 来求解深度会造成之前所述的累积误差。因此为了避免对法向量的求解, 以提高算法效率, 并减少累积误差。对方程(9)进行变形, 通过公式(5)将法向量 \mathbf{n} 用含有梯度 ∇z 的形式进行替代, 构建有关梯度的线性偏微分方程。

1.3 偏微分方程组的构建

通过式(5)、(9)构建以梯度为未知量的线性偏微分方程(10):

$$\begin{bmatrix} I_k^i(x, y) s_1^j - I_k^j(x, y) s_1^i \\ I_k^i(x, y) s_2^j - I_k^j(x, y) s_2^i \\ I_k^i(x, y) s_3^j - I_k^j(x, y) s_3^i \end{bmatrix}^T \cdot \nabla z(x, y) = 0 \quad (10)$$

从而最终可得如下线性偏微分方程组:

$$\mathbf{A}(x, y) \nabla z(x, y) = \mathbf{b}(x, y), (x, y) \in \Omega \quad (11)$$

式(11)中: \mathbf{A} 为 $R^{3 \binom{m}{2} \times 2}$ 矩阵, 梯度 $\nabla z(x, y)$ 为二维列向量, \mathbf{b} 为 $R^{\binom{m}{2}}$ 列向量, Ω 是重建区域。

对于方程组(11), 其矩阵展开如式(12):

$$\begin{bmatrix} A_{11}(x, y) & A_{12}(x, y) \\ A_{21}(x, y) & A_{22}(x, y) \\ \vdots & \vdots \\ A_{\binom{m}{2} 1}(x, y) & A_{\binom{m}{2} 2}(x, y) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial z}{\partial x} \\ \frac{\partial z}{\partial y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{\binom{m}{2}} \end{bmatrix} \quad (12)$$

1.4 正规方程的深度求解

由于方程组(11)是以梯度为未知量。为了直接对深度进行求解, 将方程组(11)进行离散化处理, 使其从以梯度为未知量转化为以深度为未知量的形式, 通过求解变换后的方程组来得到物体的深度值。

另外, 方程组(11)是通过 RGB 图像间的光度比进行构建, 系数矩阵 \mathbf{A} 的行数总大于列数, 即该方程组为超定的, 无确定解。因此采用最小二乘估计的正规方程来对未知深度直接求解, 从而可以得到一个较为准确的结果。

假设对于一个图像有效像素点为 N 的物体进行重建. 通过方程组(12), 将其中的系数矩阵 \mathbf{A} 按像素 N 进行对角排列, 得到如下稀疏矩阵(13):

$$\mathbf{A}_s = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \mathbf{A}_N \end{bmatrix} \quad (13)$$

式(13)中:

$$\mathbf{A}_N = \begin{bmatrix} A_{11}^N(x, y) & A_{12}^N(x, y) \\ A_{21}^N(x, y) & A_{22}^N(x, y) \\ \vdots & \vdots \\ A_{3(\frac{m}{2})_1}^N(x, y) & A_{3(\frac{m}{2})_2}^N(x, y) \end{bmatrix}$$

同样将列向量 \mathbf{b} 按像素行排列, 得到列向量(14):

$$\mathbf{B} = [\mathbf{b}_1 \quad \mathbf{b}_2 \quad \cdots \quad \mathbf{b}_N]^T \quad (14)$$

将构造的稀疏矩阵 \mathbf{A}_s 与梯度算子 \mathbf{G} 进行相乘得 \mathbf{A}_{s0} , 完成方程组的离散化处理, 由对梯度的求解转化为对深度的求解, 并通过正规方程来获得该超定线性方程组的最终解. 构造伪逆矩阵(15), 最终的深度由式(16)所得:

$$\mathbf{M} = (\mathbf{A}_{s0}^T \mathbf{A}_{s0})^{-1} \mathbf{A}_{s0}^T \quad (15)$$

$$\text{则深度 } \mathbf{z} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B} \quad (16)$$

2 结果与讨论

2.1 实验设计

本文以经典光度立体法^[1](CPS)、稀疏贝叶斯线性回归法^[14](SBL)以及基于灰度图像的偏微分法(PDEG)作为对比算法. 通过仿真环境下的人工标准模型和真实环境中的物体重建来验证所述算法的有效性. 人工标准模型重建的仿真环境是在 3ds Max 三维渲染软件平台上搭建, 并配备 Vray 渲染引擎, 从而可以得到一个理想的反射模型和光照场景. 仿真和真实环境下的实验, 光照设置统一采用三平行白光光源, 光源的摆放遵循光度立体三光源最优配置法^[16], 即在物体的正投影面上互成 120 度角.

各算法通过 Matlab 仿真软件来执行, 执行算法的配置为 2.1 Hz i7 3612QM 处理器和 8G 内存的 PC.

2.2 人工数据集仿真

首先, 通过对一组不同分辨率的多反射率衣物模型区域进行重建, 以测试各算法的效率. 如图 2 所示为多反射率重建区域分别在三个不同方向白光光源照射下的 RGB 图像.

如图 3 所示, 分别为所述偏微分法和各对比算法在区域分辨率依次递增的情况下进行重建所消

耗的时间走势图. 通过图中数据可以看出偏微分重建法的算法效率要高于经典法^[1]和稀疏贝叶斯法^[14], 特别是随着重建区域的增大, 其优势更加明显. 另外由于灰度图像的单通道性减低了方程组的维度, 因此基于灰度图像的偏微分法在效率上要略微高于基于 RGB 图像的偏微分法.



图 2 重建区域 RGB 图像

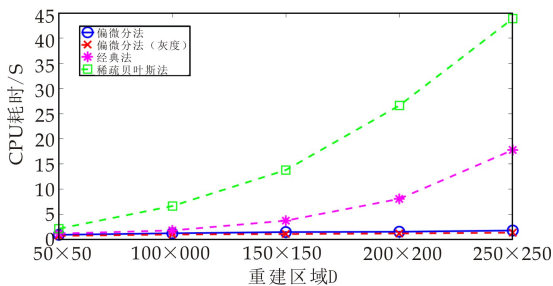


图 3 算法效率对比

通过对多反射率衣物区域的重建验证了所述偏微分法在效率方面的优势. 之后, 分别利用所述偏微分法(PDE)、基于灰度图像的偏微分法(PDEG)、经典法^[1](CPS)以及稀疏贝叶斯法^[14](SBL)对三个人工标准模型进行重建, 并比较所得结果与基准数据间的误差.

首先对多反射率斯坦福兔子进行重建, 其结果如图 4 所示. 其中, 图 4(a)列为采集模型的三幅 RGB 图像, 图 4(b)~(e)列分别为通过所述偏微分法(PDE)、基于灰度图像的偏微分法(PDEG), 经典法^[1](CPS)以及稀疏贝叶斯法^[14](SBL)得到的重建结果、法向图以及与基准数据误差表示的伪彩色图, 其中伪彩色图颜色越偏黄表示误差越大. 通过伪彩色图可以直观地看出所述基于 RGB 图像的偏微分法得到的物体深度值最接近基准数据, 而基于灰度图像的偏微分法由于图像转化造成的信息丢失, 其重建精度要稍低于前者. 此外, 其他两种对比算法的误差要明显大于偏微分的重建法.

通过对单反射率浮雕和多反射率衣服模型的重建来更加全面地验证算法的有效性. 其结果如图 5 所示. 其中, 图 5(a)列为采集的模型的 RGB 图像, 图 5(b)列为通过所述偏微分法(PDE)得到的法向图, 图 5(c)~(f)列则分别为通过该所述偏微分法(PDE), 基于灰度图像的偏微分法(PDEG)、经典法^[1](CPS)以及稀疏贝叶斯法^[14](SBL)得到的重建结果.

为了更加准确地验证本文所述算法对重建精度的提升,将各算法得到的重建结果分别与基准数据进行比较,计算其与基准数据间的豪斯多夫距离,最终结果如表 1 所示. 通过与基准数据间豪斯多夫距离的均值误差和均方根误差可以看出,所述偏微分法(PDE)在避免了信息丢失和累积误差的同时,一定程度上消除了多反射率的影响,从而能够恢复出一个精度相对较高的三维信息. 进一步分析,所述算法对于浮雕模型的精度提升要高于兔子

和衣服. 这是由于如经典光度立体法^[1](CPS)以及稀疏贝叶斯法^[14](SBL)等算法需要通过法向量的积分或近似差分来求解深度,浮雕这类模型存在许多深度突变的区域,即不连续的法向量不可积分区域,因而最终对于深度值的恢复相较于连续区域物体来说并不理想. 本文所述算法对深度的直接求解,克服了不连续区域对重建结果的影响,更具鲁棒性.

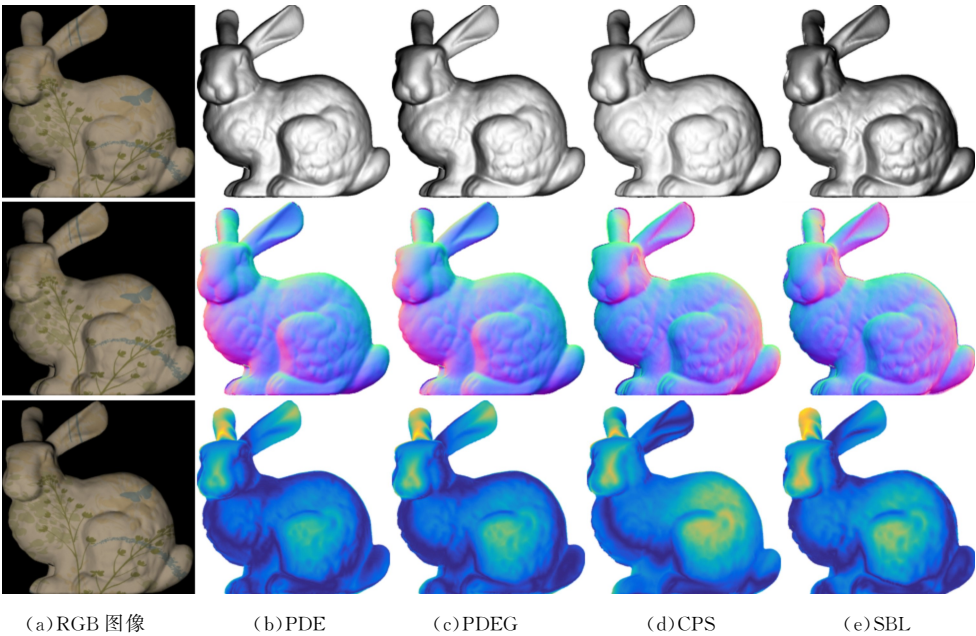


图 4 人工标准模型仿真结果及误差对比

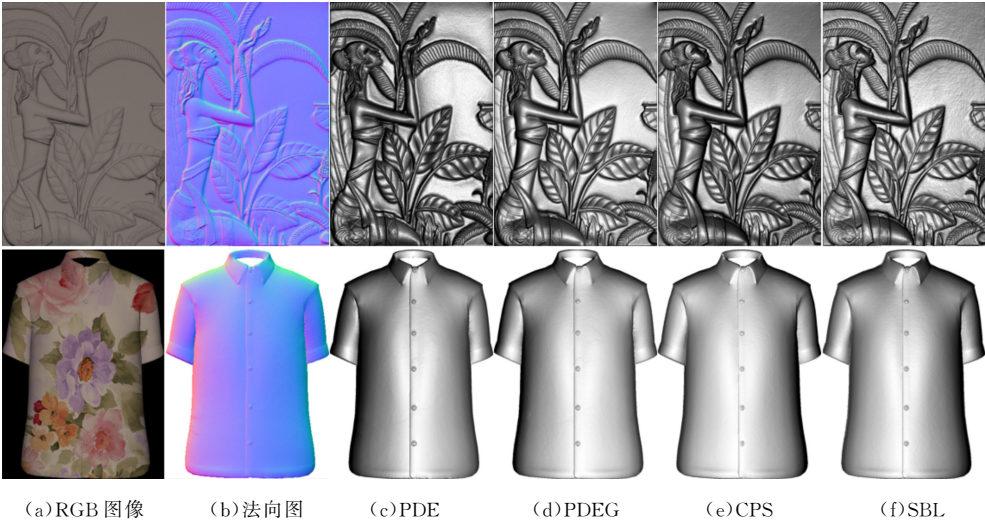


图 5 人工标准模型仿真结果

表 1 仿真结果误差对比

模型	均值误差				均方根误差			
	PDE	PDEG	CPS	SBL	PDE	PDEG	CPS	SBL
兔子	11.317	12.387	17.698	14.553	14.621	15.882	21.268	18.208
浮雕	5.262	6.614	13.326	10.223	7.776	8.585	18.799	13.436
衣物	8.031	8.716	12.686	11.112	10.072	11.382	16.632	14.972

2.3 真实环境重建

为了更进一步验证算法的有效性,选择在真实环境下对单反射率石膏像和多反射率陶瓷像进行重建,其结果如图 6 所示。通过重建结果可以看出在具有各种噪声的非理想环境下,所述偏微分法(PDE)在能够得到一个较为理想的整体重建结果的同时,对物体细节也做出了较好地恢复和呈现,算法具备一定的实用性和鲁棒性。然而通过与真实模型对比能够发现其同样存在依靠单一光度信息恢复深度不足的问题。



(a)RGB 图像 (b)法向图 (c)重建结果

图 6 真实物体重建

3 结论

本文采用了一种基于偏微分法的光度立体三维重建技术,其通过原始 RGB 图像间的光度比来构建无反射率的线性偏微分方程组,并使用最小二乘估计的正规方程对深度直接进行求解。该算法具有以下三个优势。

其一,充分利用彩色图像信息,避免了向灰度图像转化造成的信息丢失;其二,通过构建的线性偏微分方程组来对深度直接进行求解,提高了算法的效率,并避免了对法向量和深度的依次求解而造成的累积误差;其三,消除反射率不一致对于重建结果的影响。基于以上三点,并通过仿真和真实环境中的重建实验验证了算法的有效性。

本文所述算法可以得到一个较为理想的物体三维信息,但重建精度,特别是深度的恢复与基准

模型相比还存在一定的误差。另外由于光源依次变换的限制,该算法对于实时动态物体还不能得到一个较好的结果,同时仍旧基于朗伯体漫反射模型,物体的材质对于重建具有较大的限制。因此,未来的工作主要是通过融合几何信息,提升重建精度,并在此基础上改进和优化现有光照模型,以实现精度更高的非朗伯体的动态重建。

参考文献

- [1] Woodham R J. Photometric method for determining surface orientation from multiple images[J]. Optical Engineering, 1980, 19(1): 1-22.
- [2] Jian Sun, Heung Yeung Shum, Nan Ning Zheng. Stereo matching using belief propagation[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence, 2003, 25(7): 787-800.
- [3] Horn B K P, Brooks M J. Shape from shading[M]. Cambridge, Massachusetts: MIT Press, 1989.
- [4] Shi B, Tan P, Matsushita Y, et al. Bi-polynomial modeling of low-frequency reflectance[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence, 2014, 36(6): 1 078-1 091.
- [5] Midorikawa K, Yamasaki T, Aizawa K. Uncalibrated photometric stereo by stepwise optimization using principal components of isotropic BRDFs[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Las Vegas: IEEE, 2016: 4 350-4 358.
- [6] Anderson R, Stenger B, Cipolla R. Color photometric stereo for multicolored surfaces[C]//International Conference on Computer Vision, Barcelona: IEEE, 2011: 2 182-2 189.
- [7] Logothetis F, Mecca R, Quéau Y, et al. Near-field photometric stereo in ambient light[C]//British Machine Vision Conference, York: BMVA, 2016: 1-12.
- [8] Ikehata S, Wipf D, Matsushita Y, et al. Robust photometric stereo using sparse regression[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Providence: IEEE, 2012: 318-325.
- [9] Chatterjee A, Madhav Govindu V. Photometric refinement of depth maps for multi-albedo objects[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Boston: IEEE, 2015: 933-941.
- [10] Wu L, Ganesh A, Shi B, et al. Robust photometric stereo via low-rank matrix completion and recovery[C]//Asian Conference on Computer Vision, Queenstown: Springer, 2010: 703-717.
- [11] Basri R, Jacobs D, Kemelmacher I. Photometric stereo with general, unknown lighting[J]. International Journal of Computer Vision, 2007, 72(3): 239-257.

(下转第 182 页)

* 文章编号:2096-398X(2018)06-0176-07

一类具有常数免疫输入的病毒-免疫 应答动力学模型分析

李亚男, 王晓琴*, 李健全

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在假设病毒以饱和形式刺激免疫应答的基础上,将免疫细胞的常数输入引入病毒-免疫应答模型. 此模型平衡点的存在性和稳定性得到了完整的分析. 其全局稳定性是通过构造恰当的 Lyapunov 函数证得. 并发现免疫存在时的病毒内禀增长率决定模型的动力学性态. 也就各免疫因素对病毒持续的影响进行了讨论,同时用数值模拟验证了所得的理论结果.
关键词:病毒感染; 免疫应答; 平衡点; 稳定性
中图分类号:O175.12 **文献标志码:**A

Analysis of a class of virus-immune response dynamic model with constant immune input

LI Ya-nan, WANG Xiao-qin*, LI Jian-quan

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

Abstract:Based on the assumption that the virus stimulates the immune response in a saturated form,the constant input of the immune cell is incorporated into the virus-immune response model. The existence and stability of equilibria of the model are completely analyzed. Their global stabilities are proved by constructing the appropriate Lyapunov functions. Our results show that the dynamics of the model is determined by the intrinsic growth rate of the virus in the presence of immunity. The effect of various immune factors on the persistence of virus is also discussed. The theoretic results obtained are verified by means of numerical simulation.
Key words:viral infection; immune response; equilibrium; stability

0 引言

众所周知,乙肝病毒(HBV)、丙肝病毒(HCV)和艾滋病病毒(HIV)等在人体内可以建立长久的慢性感染,对人们的健康甚至生命造成了严重的威胁. 病毒在人体内的慢性感染程度,通常与个体的免疫应答强度密切相关. 目前,在临床上已基本了

解人体免疫系统对大多数病毒的作用机理,但具体的作用方式仍未完全理解. 于是,借助数学模型来刻画免疫系统对病毒感染作用的具体形式,对认识 and 了解以及控制病毒对人体的感染有着重要的现实意义,并且已取得一些显著的成果^[1,2].

人体的免疫形式分为体液免疫和细胞免疫两类. 体液免疫通常是以抗体对病毒的抑制作用为

* 收稿日期:2018-06-06

基金项目:国家自然科学基金项目(11371369)

作者简介:李亚男(1992—),女,山西长治人,在读硕士研究生,研究方向:生物数学

通讯作者:王晓琴(1973—),山西忻州人,副教授,研究方向:非线性动力系统,wangxiaqin@sust.edu.cn

主,而细胞免疫则主要以免疫 T 细胞对作为抗原的被感染细胞进行溶解等作用来控制病毒的产生^[3]. 对此,用数学模型描述病毒的感染过程时,至少需要引入未感染细胞、被感染细胞和病毒三种变量^[2,4,5]. 若再考虑免疫应答的作用,就需要增加数学模型中的变量个数,这样模型的结构变得比较复杂,同时也增加了模型动力学性态的分析难度. 进一步,若是以 Holling II 或 III 等非线性函数来刻画相互作用形式时,模型的动力性质往往难以得到较全面的理论分析结果^[6,7]. 为了能清晰地研究病毒和免疫应答的直接作用方式,一些不考虑宿主细胞,而仅考虑病毒和免疫应答相互作用的简单数学模型已经提出,这就为后续的数学分析提供了方便^[8-12].

在文献[10,11,12]中,对于免疫细胞的输入,均假设仅因个体体内存在的病毒刺激免疫系统而产生,这就意味着病毒不存在时,免疫系统的免疫力消失. 同时以具有饱和形式 Holling II 函数描述病毒对免疫细胞的刺激产生率. 但临床检测已经发现,当病毒不存在时,由免疫系统(如淋巴系统)分泌的免疫细胞会处于一种动态平衡状态. 因此,本文将在已有文献所述模型的基础上,再将不依赖于病毒的免疫细胞输入引入模型之中,进而分析其动力学性态.

1 模型及其有界性

为了用简单模型描述免疫应答与个体体内病毒的相互作用,假设当免疫应答不存在时,病毒的变化符合 logistic 模型,即 $v' = rv\left(1 - \frac{v}{k}\right)$, 其中 $v = v(t)$ 表示 t 时刻个体体内的病毒载量, r 表示病毒的内禀增长率, k 表示个体体内病毒的最大量. 假设没有病毒存在时,免疫细胞数量的变化满足模型 $z' = \lambda - dz$, 其中 $z = z(t)$ 表示 t 时刻个体体内的免疫细胞数量, λ 表示免疫细胞的输入率, d 表示免疫细胞的死亡率系数. 在现实中,当个体被病毒感染时,个体体内的病毒与免疫细胞会相互作用. 免疫细胞对病毒具有杀伤作用,在此假设这种杀伤作用符合质量作用定律,即杀伤率与病毒载量和免疫细胞数量的乘积成正比,设比例系数为 p , 则 t 时刻免疫细胞对病毒的杀伤率为 pvz . 另一方面,病毒的出现会刺激个体的免疫系统分泌产生相应的免疫细胞. 这里假设被刺激的免疫系统以饱和形式 $\frac{cvz}{v+\epsilon}$ 产生免疫细胞,其中 c 为最大的免疫细胞刺激产生率, ϵ 为半饱和常数. 在以上假设下,可建立如下病毒与免疫细胞相互作用的数学模型

$$\begin{cases} v' = rv\left(1 - \frac{v}{k}\right) - pvz \\ z' = \lambda + \frac{cvz}{v+\epsilon} - dz \end{cases} \quad (1)$$

对于模型(1)有

定理 1 对 $t \geq 0$, 模型(1) 在非负初始条件下的解 $(v(t), z(t))$ 非负且最终一致有界.

证明: 由模型(1)的第一个方程可得, 当 $v(0) = 0$ 时, 对所有的 $t \geq 0$, 都有 $v(t) \equiv 0$.

由于 $v(t) \equiv 0$ 是模型(1) 的解, 所以根据自治系统解轨线的唯一性知, 当 $v(0) > 0$ 时, 对所有的 $t \geq 0$, 都有 $v(t) > 0$.

对于 $z(0) \geq 0$, 由模型(1) 第二个方程可知, 对于 $t > 0$, $z = z(t)$ 总是正的. 事实上, 如果 $z(0) > 0$, 假设存在 $t_0 (t_0 > 0)$ 使得 $z(t)$ 在 t_0 处首次为零, 即 $z(t_0) = 0$, 且当 $t \in [0, t_0)$ 时, $z(t) > 0$, 所以 $\left. \frac{dz(t)}{dt} \right|_{t=t_0} \leq 0$. 但由模型(1) 的第二个方程有 $\left. \frac{dz(t)}{dt} \right|_{t=t_0} = \lambda > 0$, 与实际相矛盾, 因此假设不成立. 故对所有的 $t \geq 0$, $z(t) > 0$. 如果 $z(0) = 0$, 则 $\left. \frac{dz(t)}{dt} \right|_{t=0} = \lambda > 0$. 根据 $z = z(t)$ 的连续性, 存在 \bar{t} 使得当 $t \in (0, \bar{t})$ 时 $z(t) > 0$. 同情形 $z(0) > 0$ 类似可知, 对于 $t > 0$ 有 $z(t) > 0$.

综上所述, 当 $t \geq 0$ 时, 模型(1) 在非负初始条件下的解 $(v(t), z(t))$ 是非负的.

取 $L_1 = v + \frac{p}{c}z$, 则 L_1 沿着模型(1) 的解的全导数为

$$\begin{aligned} \frac{dL_1}{dt} &= rv\left(1 - \frac{v}{k}\right) - pvz + \frac{p\lambda}{c} + \frac{pvz}{v+\epsilon} - \frac{pd}{c}z \leq \\ &rv\left(1 - \frac{v}{k}\right) + \frac{p\lambda}{c} - \frac{pd}{c}z = \\ &v\left[r\left(1 - \frac{v}{k}\right) + d\right] + \frac{p\lambda}{c} - d\left(v + \frac{p}{c}z\right) \leq \\ &\frac{k(r+d)^2}{4r} + \frac{p\lambda}{c} - d\left(v + \frac{p}{c}z\right) \end{aligned} \quad (2)$$

所以 $\limsup_{t \rightarrow \infty} \left[v(t) + \frac{p}{c}z(t)\right] \leq \frac{k(r+d)^2}{4rd} + \frac{p\lambda}{cd}$. 因此模型(1) 在非负初始条件下的解是最终有界的.

定理 1 证毕.

同时, 对于 $v, z \geq 0$, 由模型(1) 的第一个方程有 $v' = rv\left(1 - \frac{v}{k}\right) - pvz \leq rv\left(1 - \frac{v}{k}\right)$, 所以 $\limsup_{t \rightarrow \infty} v(t) \leq k$. 由模型(1) 的第二个式子得到 $z' = \lambda + \frac{cvz}{v+\epsilon} - dz \geq \lambda - dz$, 故 $\liminf_{t \rightarrow \infty} z(t) \geq \frac{\lambda}{d}$. 于是结合定理 1 的证明知, 模型(1) 有正不变集

$$\Gamma = \left\{ (v, z) : v \geq 0, z > 0, v \leq k, z \geq \frac{\lambda}{d}, v + \frac{p}{c}z \leq \frac{k(r+d)^2}{4rd} + \frac{p\lambda}{cd} \right\}.$$

因此,只需在 Γ 上分析模型(1)的动力学性态.

2 平衡点的存在性和局部渐近稳定性

模型(1)的平衡点 $P(v, z)$ 坐标满足方程组:

$$\begin{cases} rv\left(1 - \frac{v}{k}\right) - pvz = 0 \\ \lambda + \frac{cvz}{v + \varepsilon} - dz = 0 \end{cases} \quad (3)$$

显然,方程组(3)总存在解 $\left(0, \frac{\lambda}{d}\right)$, 因此模型(1)

总存在边界平衡点 $P_0\left(0, \frac{\lambda}{d}\right)$. 下面讨论模型(1)正平衡点的存在性.

当 $v \neq 0$ 时,由方程组(3)中的第一个方程有

$$z = \frac{r}{p}\left(1 - \frac{v}{k}\right) \quad (4)$$

由于在正不变集 Γ 上 $z \geq \frac{\lambda}{d}$, 所以由式(4)知,

对于模型(1)的平衡点 $P(v, z)$ 有 $\frac{r}{p}\left(1 - \frac{v}{k}\right) \geq \frac{\lambda}{d}$, 即 $v \leq k\left(1 - \frac{p\lambda}{rd}\right) =: \bar{v}$. 这意味着对于正平衡点 $P(v, z)$ 有 $v < k$.

为了保证 v 的正性, $rd > p\lambda$ 就是模型(1)正平衡点存在的必要条件.

进一步,将式(4)代入方程组(3)中的第二个方程,并整理可得

$$\frac{k\lambda}{k-v} + \frac{r}{p}\left[\frac{(c-d)v - d\varepsilon}{v + \varepsilon}\right] = 0 \quad (5)$$

$$\text{记 } f(v) = \frac{k\lambda}{k-v} + \frac{r}{p}\left[\frac{(c-d)v - d\varepsilon}{v + \varepsilon}\right]$$

$$\text{易得 } f(\bar{v}) = \frac{rc\bar{v}}{p(v + \varepsilon)} > 0, f'(v) = \frac{k\lambda}{(k-v)^2} +$$

$$\frac{rc\varepsilon}{p(v + \varepsilon)^2} > 0, \text{ 且当 } rd > p\lambda \text{ 时}, f(0) = \lambda - \frac{rd}{p} <$$

0. 因此,函数 $f(v)$ 在区间 $(0, \bar{v})$ 上有唯一正零点,

记为 v^* . 相应地 $z^* = \frac{r}{p}\left(1 - \frac{v^*}{k}\right)$. 于是模型(1)当

且仅当 $rd > p\lambda$ 时有唯一正平衡点 $p^*(v^*, z^*)$.

综上所述,关于模型(1)在正不变集 Γ 上的平衡点存在性有如下定理.

定理 2 模型(1)总有边界平衡点 $P_0\left(0, \frac{\lambda}{d}\right)$.

当且仅当 $rd > p\lambda$ 时模型(1)还有唯一正平衡点 $p^*(v^*, z^*)$, 其中 v^* 是方程 $f(v) = 0$ 的正根, $z^* =$

$$\frac{r}{p}\left(1 - \frac{v^*}{k}\right).$$

下面讨论平衡点 P_0 和 P^* 的局部渐近稳定

性.

模型(1)在 P_0 点的 Jacobi 矩阵为:

$$J(P_0) = \begin{pmatrix} r - \frac{p\lambda}{d} & 0 \\ \frac{c\lambda}{d\varepsilon} & -d \end{pmatrix}$$

矩阵 $J(P_0)$ 的两个特征根分别为

$$\lambda_1 = r\left(1 - \frac{p\lambda}{rd}\right), \lambda_2 = -d$$

所以当 $rd < p\lambda$ 时模型(1)的边界平衡点 P_0 是局部渐近稳定的; 当 $rd > p\lambda$ 时 P_0 是不稳定的.

当 $rd = p\lambda$ 时, 矩阵 $J(P_0)$ 的两个特征根为 $\lambda_1 = 0$ 和 $\lambda_2 < 0$. 因此 P_0 是模型(1)的高阶平衡点, 同时在 P_0 附近满足局部中心流形存在的条件. 下面用中心流形来判断 P_0 在正不变集 Γ 上的稳定性.

为了便于计算, 首先做变换, 令 $u = v, y = z - \frac{\lambda}{d}$, 则模型(1)变为

$$\begin{cases} u' = -pu\left(y + \frac{\lambda}{kd}u\right) \\ y' = \frac{c\lambda}{d\varepsilon}u - dy + \frac{cu}{u + \varepsilon}\left(y - \frac{\lambda u}{d\varepsilon}\right) \end{cases} \quad (6)$$

将系统(6)第二式中 $\frac{1}{u + \varepsilon}$ 在 0 点处 Taylor 展开得

$$\begin{pmatrix} u \\ y \end{pmatrix}' = A \begin{pmatrix} u \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} f_1(u, y) \\ g_1(u, y) \end{pmatrix} \quad (7)$$

其中:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \frac{c\lambda}{d\varepsilon} & -d \end{pmatrix}, f_1(u, y) = -pu y - \frac{p\lambda}{kd}u^2,$$

$$g_1(u, y) = \frac{c}{\varepsilon}u y - \frac{\lambda c}{d\varepsilon^2}u^2 - \frac{c}{\varepsilon^2}u^2 y + \frac{\lambda c}{d\varepsilon^3}u^3 + o(|u, y|^3).$$

直接计算知, $\xi_1 = \left(d, \frac{c\lambda}{d\varepsilon}\right)^T, \xi_2 = \left(0, \frac{c\lambda}{d\varepsilon}\right)^T$ 分别是矩阵 A 的两个特征值 $\lambda_1 = 0, \lambda_2 = -d$ 对应的特征向量. 利用线性变换

$$\begin{pmatrix} u \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d & 0 \\ \frac{c\lambda}{d\varepsilon} & \frac{c\lambda}{d\varepsilon} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w \\ x \end{pmatrix} \quad (8)$$

系统(7)变为

$$\begin{pmatrix} w \\ x \end{pmatrix}' = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w \\ x \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} f_2(w, x) \\ g_2(w, x) \end{pmatrix} \quad (9)$$

其中:

$$f_2(w, x) = -p\left(\frac{c\lambda}{d\varepsilon} + \frac{\lambda}{k}\right)w^2 - \frac{pc\lambda}{d\varepsilon}wx,$$

$$g_2(w, x) = a_1w^2 + a_2wx + a_3w^3 + a_4w^2x + o(|w, x|^3)$$

其中 a_1, a_2, a_3, a_4 分别为:

$$a_1 = p\lambda\left(\frac{c}{d\varepsilon} + \frac{1}{k}\right) + \frac{d(c-d)}{\varepsilon}, a_2 = \frac{pc\lambda}{d\varepsilon} + \frac{dc}{\varepsilon},$$

$$a_3 = -\frac{d^2(c-d)}{\epsilon^2}, a_4 = -\frac{d^2c}{\epsilon^2}.$$

根据中心流形定理^[13],假设系统(9)在 P_0 的局部中心流形为

$$x = h(w) = bw^2 + o(w^2) \quad (10)$$

其中: b 为待定常数.

对式(10)两边沿着系统(9)的解关于 t 求导得

$$\begin{aligned} & -2bp\left(\frac{c\lambda}{d\epsilon} + \frac{\lambda}{k}\right)w^3 - \frac{2bpc\lambda}{d\epsilon}w^2x + o(|w, x|^3) = \\ & -dx + a_1w^2 + a_2wx + a_3w^3 + a_4w^2x + o(|w, x|^3) \end{aligned} \quad (11)$$

再将 $x = h(w) = bw^2 + o(w^2)$ 代入式(11)得

$$\begin{aligned} & -2bp\left(\frac{c\lambda}{d\epsilon} + \frac{\lambda}{k}\right)w^3 - \frac{2b^2pc\lambda}{d\epsilon}w^4 + o(w^4) = \\ & (a_1 - bd)w^2 + (a_2b + a_3)w^3 + a_4bw^4 + o(w^4) \end{aligned} \quad (12)$$

比较式(12)两端 w 的同次幂系数得 $b = \frac{a_1}{d}$, 即

$$b = \frac{p\lambda}{d}\left(\frac{c}{d\epsilon} + \frac{1}{k}\right) + \frac{c-d}{\epsilon}.$$

于是系统(9)在 P_0 的局部中心流形为

$$x = h(w) = \left[\frac{p\lambda}{d}\left(\frac{c}{d\epsilon} + \frac{1}{k}\right) + \frac{c-d}{\epsilon}\right]w^2 + o(w^2) \quad (13)$$

进一步将式(13)代入系统(9)中的第一方程,得中心流形上系统(9)的退化方程为

$$\begin{aligned} & w' = -p\lambda\left(\frac{c}{d\epsilon} + \frac{1}{k}\right)w^2 - \\ & \frac{pc\lambda}{d\epsilon}\left[\frac{p\lambda}{d}\left(\frac{c}{d\epsilon} + \frac{1}{k}\right) + \frac{c-d}{\epsilon}\right]w^3 + o(w^3) \end{aligned} \quad (14)$$

注意到在式(14)右端 w 的最低次数是 2, 且 w^2 的系数小于零, 并结合式(8)以及平移变换易知当 $rd = p\lambda$ 时, 边界平衡点 P_0 在正不变集 Γ 上是局部渐近稳定的.

模型(1)在正平衡点 P^* 的 Jacobi 矩阵为

$$J(P^*) = \begin{pmatrix} r - \frac{2rv^*}{k} - pz^* & -pv^* \\ \frac{c\epsilon z^*}{(v^* + \epsilon)^2} & \frac{cv^*}{v^* + \epsilon} - d \end{pmatrix}$$

借助 v^* 和 z^* 满足的方程组(3) 可将矩阵 $J(P^*)$ 化简为

$$J(P^*) = \begin{pmatrix} -\frac{r}{k}v^* & -pv^* \\ \frac{c\omega z^*}{(v^* + \epsilon)^2} & -\frac{\lambda}{z^*} \end{pmatrix}$$

显然, $\det J(P^*) > 0, \text{tr} J(P^*) < 0$. 因此正平衡点 P^* 只要存在就是局部渐近稳定的.

于是关于模型(1)平衡点的局部稳定性有如下定理.

定理 3 当 $rd \leq p\lambda$ 时, 模型(1)的边界平衡点 P_0 在正不变集 Γ 上是局部渐近稳定的, 当 $rd > p\lambda$

时 P_0 是不稳定的; 模型(1)的正平衡点 P^* 只要存在, 在正不变集 Γ 内就是局部渐近稳定的.

3 平衡点的全局渐近稳定性

关于模型(1)平衡点的全局稳定性有如下定理.

定理 4 当 $rd \leq p\lambda$ 时, 模型(1)的边界平衡点 P_0 在正不变集 Γ 上是全局渐近稳定; 正平衡点 P^* 只要存在, 在正不变集 Γ 内就是全局渐近稳定的.

证明: 为了讨论模型(1)边界平衡点 $P_0\left(0, \frac{\lambda}{d}\right)$ 的全局稳定性, 可将模型(1)化为

$$\begin{cases} v' = v\left[r\left(1 - \frac{v}{k}\right) - \frac{p\lambda}{d} - p\left(z - \frac{\lambda}{d}\right)\right] \\ z' = z\left[\lambda\left(\frac{1}{z} - \frac{d}{\lambda}\right) + \frac{cv}{v + \epsilon}\right] \end{cases} \quad (15)$$

定义 Lyapunov 函数

$$L_2 = \frac{c}{p}\ln\left(\frac{v + \epsilon}{\epsilon}\right) + \left(z - \frac{\lambda}{d} - \frac{\lambda}{d}\ln\frac{dz}{\lambda}\right)$$

则 L_2 沿着系统(15)解的全导数为

$$\begin{aligned} L_2'|_{(15)} &= \frac{c}{p}\frac{1}{v + \epsilon}v' + \left(1 - \frac{\lambda}{dz}\right)z' = \\ & \frac{c}{p}\frac{v}{v + \epsilon}\left(r - \frac{p\lambda}{d} - \frac{r}{k}v\right) + \lambda\left(2 - \frac{\lambda}{dz} - \frac{dz}{\lambda}\right) \end{aligned}$$

显然, 当 $rd \leq p\lambda$ 时 $L_2'|_{(15)}$ 在正不变集 Γ 上关于点 P_0 负定, 因此由 Lyapunov 稳定性定理^[14]知, 当 $rd \leq p\lambda$ 时, 模型(1)的边界平衡点 P_0 在正不变集 Γ 上是全局渐近稳定的.

对于模型(1)的正平衡点 $P^*(v^*, z^*)$, 由方程组(3)有

$$r = \frac{r}{k}v^* + pz^*, d = \frac{\lambda}{z^*} + \frac{cv^*}{v^* + \epsilon}$$

于是模型(1)可表示为

$$\begin{cases} v' = -v\left[\frac{r}{k}(v - v^*) + p(z - z^*)\right] \\ z' = z\left[\lambda\left(\frac{1}{z} - \frac{1}{z^*}\right) + c\left(\frac{v}{v + \epsilon} - \frac{v^*}{v^* + \epsilon}\right)\right] \end{cases} \quad (16)$$

为了证明平衡点 P^* 在正不变集 Γ 内的全局渐近稳定性, 构造函数 $L_3 = F(v) + \frac{pz^*(v^* + \epsilon)}{c}G(z)$, 其中

$$F(v) = (v^* + \epsilon)\ln(v + \epsilon) - v^*\ln v$$

$$G(z) = \frac{z}{z^*} - \ln\frac{z}{z^*}$$

易知, $v = v^*$ 是函数 $F(v)$ 在 $(0, \infty)$ 上的唯一极值点, 并且 $F(v)$ 在 $v = v^*$ 处取到最小值. 同样, $z = z^*$ 是函数 $G(z)$ 在 $(0, \infty)$ 上的唯一极值点, 并且 $G(z)$ 在 $z = z^*$ 处取到最小值.

直接计算可得, 函数 L_3 沿着系统(16)解的全导数为

$$L_3'|_{(16)} = F'(v)\frac{dv}{dt} + \frac{pz^*(v^* + \epsilon)}{c}G'(z)\frac{dz}{dt} =$$

$$\left(\frac{v^* + \epsilon}{v + \epsilon} - \frac{v^*}{v}\right)v' + \frac{pz^*(v^* + \epsilon)}{c}\left(\frac{1}{z^*} - \frac{1}{z}\right)z' = -\frac{\epsilon r}{k} \frac{(v - v^*)^2}{v + \epsilon} - \frac{p\lambda}{c} \frac{z^*(v^* + \epsilon)}{zz^{*2}}(z - z^*)^2$$

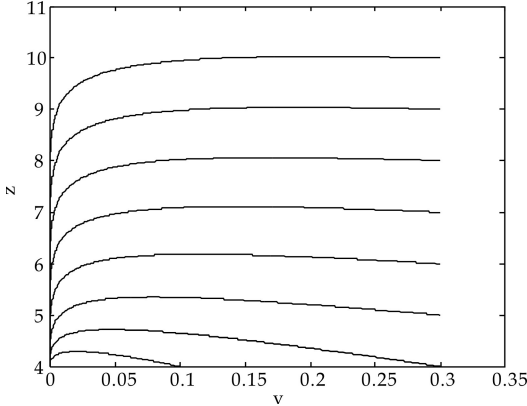
因此 $L'_3|_{(16)}$ 关于正平衡点 P^* 是负定的. 所以由 Lyapunov 稳定性定理^[14] 知, 正平衡点 $P^*(v^*, z^*)$ 在正不变集 Γ 内是全局渐近稳定的.

定理 4 证毕.

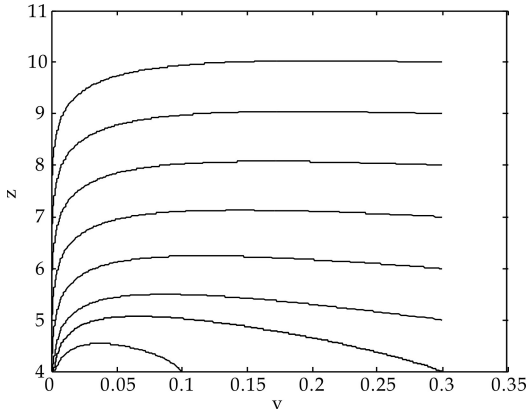
4 数值分析与讨论

前述定理 2、3、4, 从平衡点的存在性、局部稳定性和全局稳定性在理论上说明了模型(1)的全局动力学性态. 为进一步从数值上进行验证, 下面将对 $rd < p\lambda, rd = p\lambda, rd > p\lambda$ 三种情形予以数值模拟以显示理论结果的正确性.

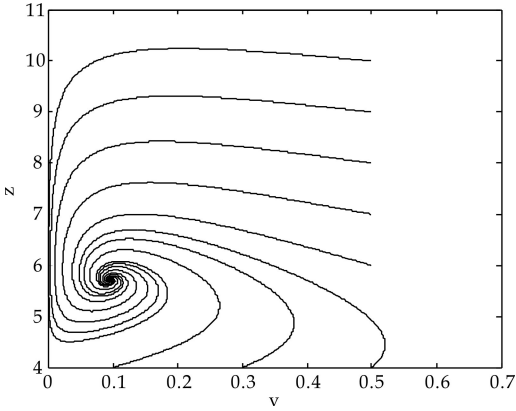
由图 1(a)、(b)、(c)可以看出, 对于情形 $rd < p\lambda$, 此时模型的可行平衡点仅为单重无感染平衡点 $P_0(0, 4)$, 是全局渐近稳定的; 对于情形 $rd = p\lambda$, 模型的可行平衡点仅为重无感染平衡点 $P_0(0, 4)$, 是全局渐近稳定的; 对于情形 $rd > p\lambda$, 模型的可行平衡点有单重无感染平衡点 $P_0(0, 4)$ 和感染平衡点 $P^*(0.1, 5.7)$. 这里 P_0 是不稳定的, P^* 在可行域内是全局渐近稳定的.



(a)情形 $rd < p\lambda$ 时的轨线图($k = 2, p = 1, \lambda = 2, c = 2.5, \epsilon = 1.5, d = 0.5, r = 3$)



(b)情形 $rd = p\lambda$ 时的轨线图($k = 2, p = 1, \lambda = 2, c = 2.5, \epsilon = 1.5, d = 0.5, r = 4$)



(c)情形 $rd > p\lambda$ 时的轨线图($k = 2, p = 1, \lambda = 2, c = 2.5, \epsilon = 1.5, d = 0.5, r = 6$)

图 1 $rd < p\lambda, rd = p\lambda, rd > p\lambda$ 三种情形的轨线图

根据本文的模型假设, 当没有病毒存在 $z' = \lambda - dz$ 时, 免疫细胞数量的变化服从于方程, 则其最终收敛于 $z = \frac{\lambda}{d}$. 因此当免疫细胞以处于无病毒时的平衡值杀伤病毒时, 对病毒的杀伤率系数就为 $p \frac{\lambda}{d}$. 此时病毒的内禀增长率即为 $r - p \frac{\lambda}{d}$.

本文对模型(1)的分析结果显示, $\frac{rd}{p\lambda} = 1$ 即 $r -$

$p \frac{\lambda}{d} = 0$ 是决定模型(1)动力学性态的阈值条件. 因此, 当免疫系统发生作用时, 病毒的内禀增长率决定模型(1)的动力学性态. 同时, 模型的最终状态是要么收敛于无感染平衡点, 即病毒被清除, 要么感染持续, 病毒载量收敛于 v^* . 病毒被清除, 即边界平衡点 P_0 全局渐近稳定, 因此平衡点 P_0 可称为无感染平衡点, 相应的条件为 $r \leq p \frac{\lambda}{d}$. 而正平衡点 P^* 的全局渐近稳定意味着感染虽然受到免疫应答的抑制, 但仍持续存在, 因此平衡点 P^* 可称为免疫控制感染平衡点, 相应的条件为 $r > p \frac{\lambda}{d}$. 从这里的两个条件可以看出免疫系统的作用如何决定病毒感染的最终结局.

下面进一步考虑在免疫作用下, 感染持续并处于平衡状态时病毒载量对各免疫因素 p, λ 和 c 的依赖性.

当免疫系统起作用时, 若模型(1)的正平衡点存在, 则感染平衡点 $P^*(v^*, z^*)$ 中病毒的分量 v^* 满足方程 $f(v) = 0$. 此方程也可写为

$$f_1(v) = \frac{p\lambda}{r} + \left(\frac{cv}{v + \epsilon}\right)\left(1 - \frac{v}{k}\right) = 0 \tag{17}$$

根据 v^* 的存在范围有 $\frac{cv^*}{v^* + \epsilon} < d$ 和 $v^* < k$.

所以直接计算可显示 $f'_1(v^*) > 0$. 进一步, 对于由

式(17)所确定的隐函数 $v=v^*(p), v=v^*(\lambda)$ 和 $v=v^*(c)$, 有 $\frac{\partial v^*}{\partial p} < 0, \frac{\partial v^*}{\partial \lambda} < 0$ 以及 $\frac{\partial v^*}{\partial c} < 0$.

由于模型(1)中的参数 p, λ 和 c 分别表示免疫细胞对病毒的杀伤率系数、免疫细胞的输入率和免疫细胞受病毒刺激的最大产生率, 所以由 $\frac{\partial v^*}{\partial p} < 0, \frac{\partial v^*}{\partial \lambda} < 0$ 以及 $\frac{\partial v^*}{\partial c} < 0$ 可知, 任何能使得参数 p, λ 和 c 中任意一个增大的措施都能降低个体体内的病毒载量. 图 2(a)、(b)、(c) 分别显示了病毒载量平衡值对参数 p, λ 和 c 的依赖性.

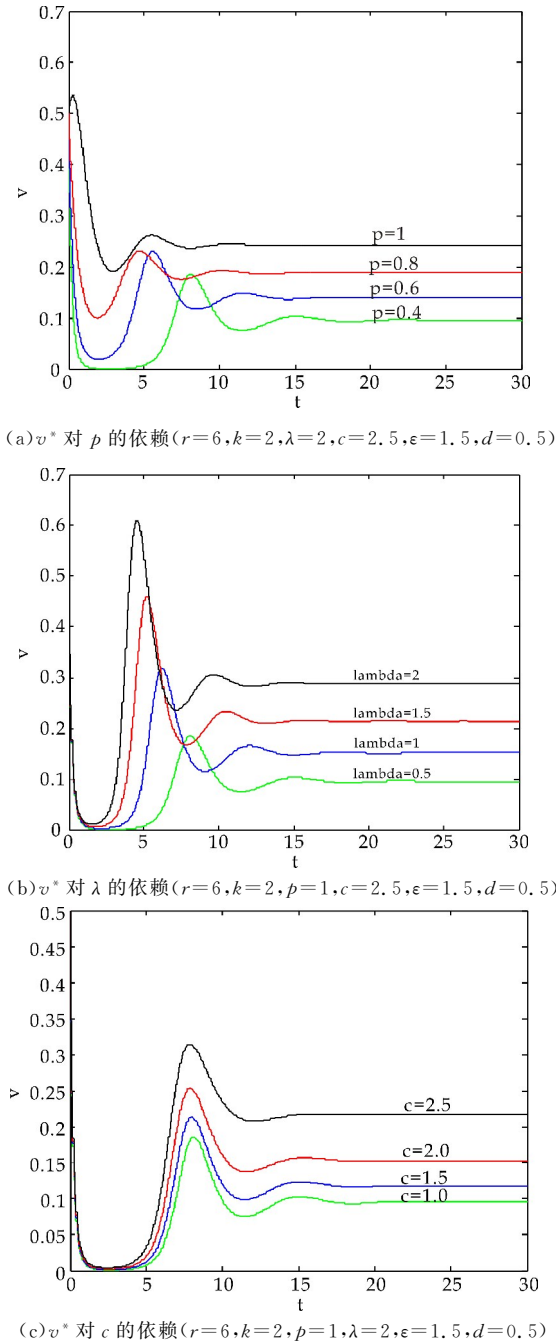


图 2 病毒载量平衡值对参数 p, λ 和 c 的依赖性

应当注意, 根据定理 2、3、4, 决定感染能否灭绝的阈值条件不依赖于参数 c , 这就意味着增大免疫细胞的刺激产生率只会降低病毒载量, 不会使得感染灭绝. 相反, 增大免疫细胞对病毒的杀伤率系数或免疫细胞的输入率都可清除感染.

5 结论

本文考虑了一类具有常数免疫输入的病毒-免疫应答动力学模型, 通过对模型进行分析和研究得到模型的边界平衡点和正平衡点, 并对模型的边界平衡点和正平衡点的局部稳定性和全局稳定性进行了详细的分析和研究, 发现免疫存在时的病毒内禀增长率决定模型的动力学性态. 最后针对各免疫因素对病毒持续的影响进行了讨论.

参考文献

[1] Anderson R M, May R M. The mathematics of infection [J]. Science, 1991, 254(2): 591-592.

[2] M A Nowak, R M May. Virus dynamics: Mathematical principles of immunology [J]. Virus Research, 2001, 80 (1): 85-86.

[3] 刘燕明. 免疫学与病原生物学 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 2008.

[4] Perelson A S. Modelling viral and immune system dynamics [J]. Nature Reviews Immunology, 2002, 2(1): 28-36.

[5] Li J, Wang K, Yang Y. Dynamical behaviors of an HBV infection model with logistic hepatocyte growth [J]. Mathematical and Computer Modelling, 2011, 54 (1-2): 704-711.

[6] A M Elaiw, N H Alshamrani. Dynamics of viral infection models with antibodies and general nonlinear incidence and neutralize rates [J]. International Journal of Dynamics and Control, 2016, 4(3): 303-317.

[7] Regoes R R, Wodarz D, Nowak M A. Virus dynamics: The effect of target cell limitation and immune responses on virus evolution [J]. Journal of Theoretical Biology, 1998, 191(4): 451-462.

[8] Shu H, Wang L, Watmough J. Sustained and transient oscillations and chaos induced by delayed antiviral immune response in an immunosuppressive infection model [J]. Journal of Mathematical Biology, 2014, 68(1-2): 477-503.

[9] Boer R J D, Boerlijst M C. Diversity and virulence thresholds in AIDS [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1994, 91(2): 544-548.

[10] Komarova N L, Barnes E, Kleenerman P, et al. Boosting immunity by antiviral drug therapy: A simple relationship among timing, efficacy, and success [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2003, 100 (4):

1 855-1 860.

- [11] 李 佳,李建全,李益群. 一类带有特异性免疫细胞增殖率的慢性病毒感染模型的全局动力学性态[J]. 工程数学学报, 2017, 34(4): 424-436.
- [12] Wodarz D, Hall S E, Usuku K, et al. Cytotoxic T-cell abundance and virus load in human immunodeficiency virus type 1 and human T-cell leukaemia virus type 1[J]. Proceedings Biological Sciences, 2001, 268 (1 473): 1 215.

- [13] Kazarinoff N D. Nonlinear oscillations, dynamical systems, and bifurcations of vector fields, by John guckenheimer; philip holmes[J]. Siam Review, 2006, 26(4): 600-601.
- [14] Smith M C. The general problem of the stability of motion[J]. Automatica, 1999, 31(2): 14-15.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 153 页)

- [6] Ruggiu M, Kong X. Mobility and kinematic analysis of a parallel mechanism with both PPR and planar operation modes[J]. Mechanism & Machine Theory, 2012, 55(9): 77-90.
- [7] 王 波,刘向东,韩 强,等. 三自由度平面并联机构位姿分析[J]. 机械制造与自动化, 2012, 41(1): 170-171.
- [8] Gosselin C M, Merlet J P. The direct kinematics of planar parallel manipulators: Special architectures and number of solutions[J]. Mechanism & Machine Theory, 1994, 29(8): 1 083-1 097.
- [9] 岑豫皖,余晓流,储刘火. 三自由度并联姿态测量机构及其运动学参数最优化设计[J]. 中国机械工程, 2005, 16(3): 189-191.
- [10] 刘延斌,韩秀英,郭志佳,等. 一种新型 3-PPR 并联机构及其运动学分析[J]. 中国机械工程, 2011, 22(19): 307-311.
- [11] 高晓雪. 3-PPR 平面并联机构的运动学和动力学性能研

究[D]. 太原: 中北大学, 2014.

- [12] Alejandro C. Olivieri, Santiago Bortolato, Franco Allegrini. Error modeling and experimental validation of a planar 3-PPR parallel manipulator with joint clearances[J]. Journal of Mechanisms & Robotics, 2013, 4(4): 4-8.
- [13] 李增刚. ADAMS 入门详解与实例[M]. 2 版. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [14] 赵建国, 李 兵. 一种新型三自由度平面并联机构的运动学研究[J]. 机械工程师, 2008, 13(1): 76-78.
- [15] Chablat D, Wenger P. The kinematic analysis of a symmetrical three-degree-of-freedom planar parallel manipulator[J]. Computer Science, 2007, 46(1): 1-7.
- [16] Jian M, Zhang D, Li Z. Accuracy analysis of a 3-dof planar parallel robot[J]. Journal of Jiangsu University of Science & Technology, 2009, 131(1): 889-894.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 175 页)

- [12] Hernandez C, Vogiatzis G, Brostow G J, et al. Non-rigid photometric stereo with colored lights[C]//IEEE International Conference on Computer Vision. Rio de Janeiro: IEEE, 2007: 1-8.
- [13] Yu H, Wilburn B, Matsushita Y, et al. Edge-preserving photometric stereo via depth fusion[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Providence: IEEE, 2012: 2 472-2 479.
- [14] Ikehata S, Wipf D, Matsushita Y, et al. Photometric stereo using sparse bayesian regression for general diffuse surfaces[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis &

Machine Intelligence, 2014, 36(9): 1 816-1 831.

- [15] Powell M W, Sarkar S, Goldgof D. A simple strategy for calibrating the geometry of light sources [J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence, 2001, 23(9): 1 022-1 027.
- [16] Spence A, Chantler M. Optimal illumination for three-image photometric stereo acquisition of texture[J]. Progress of Theoretical Physics, 2003, 153(2): 149-159.

【责任编辑:陈 佳】