

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

陕西科技大学学报（自然科学版）

Shaanxi Keji Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)
(双月刊 1982年创刊) 第34卷 第2期 2016年4月25日出版

Journal of Shaanxi University of Science & Technology

(Natural Science Edition Bimonthly Started in 1982)
Vol. 34 No. 2 Apr. 2016

主管单位：陕西省教育厅
主办单位：陕西科技大学

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

主 编：李志健
副 主 编：杨 军

Chief Editor
Associate Editor Li Zhi-jian
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：中国国际图书贸易总公司
北京2920信箱（邮政编码100048）

Edited By
Distributed Abroad By Editorial Board of Journal of Shaanxi
University of Science & Technology
China International Book Trading Corporation
Box 2920, Beijing (100048)

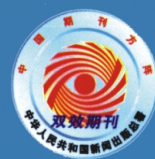
通信地址：陕西省西安市未央大学园区
邮政编码：710021
电 话：（029）86168067
电子邮箱：xbbjb@sust.edu.cn

Address
Postcode
Telephone
E-mail Weiyang University Park, Xi'an, Shaanxi, China
710021
(029) 86168067
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 1000-5811
CN 61-1080/TS



- 中国期刊方阵“双效期刊”
- 中国科技核心期刊
- 陕西省优秀科技期刊

CN 61-1080/TS
ISSN 1000-5811
CODEN XQIXE4

陕西科技大学学报（自然科学版）

第三十四卷 第二期（总第165期）

二〇一六年四月

2

自然科学版
Natural Science Edition

第34卷 第2期
VOL. 34 NO. 2

2016

陕西科技大学学报

JOURNAL OF SHANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

陕西科技大学主办



目 次

· 轻工技术与工程 ·

- 膜萃取技术回收浓缩废水中对甲苯胺的研究 马宏瑞, 王天培, 花 莉, 等(1)
- 漆酶的形态特性表征及固定化研究 张安龙, 郝文君, 杜 飞, 等(6)
- 电化学氧化法处理低浓度氨氮废水的研究 王家宏, 秦静静, 蒋伟群, 等(12)
- 端氨基超支化聚合物的中试研究 王学川, 高 翔, 强涛涛(16)
- 含氟蓖麻油基水性聚氨酯的制备及性能 强涛涛, 唐 华, 李 洋(20)
- NMMO/纤维素溶液及其再生纤维素聚集态结构的表征 徐永建, 贾向娟(25)
- 粉煤灰基硅酸钙填料的粒径对其在纸张中加填性能的影响
..... 李 涛, 马颖化, 郝 宁, 等(30)
- 纸张经典渗吸模型相互关系仿真分析与理论推导 刘国栋, 成囡囡, 王 月, 等(35)

· 材料科学与工程 ·

- $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷在低电场下的相变研究 王秀峰, 徐文远(41)
- Eu^{2+} 在 $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中的发光及 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递 樊国栋, 林 忱(45)
- 水热时间对 $\text{K}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 纳米材料光催化性能的研究
..... 曹丽云, 李 雯, 孔新刚, 等(50)
- 基于高硼硅废玻璃的过滤用多孔玻璃的制备及性能 殷海荣, 马明鑫, 罗荣凤, 等(54)
- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结结构的制备及其光催化性能 李军奇, 郝红娟, 周 健, 等(59)
- 水热法合成 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料及其光催化性能 刘淑玲, 马兰兵, 仝建波(64)
- 溶剂热法制备 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米粉体及其光催化性能研究 ... 介燕妮, 海国娟, 黄剑锋, 等(69)

· 化学与化学工程 ·

磺酸盐单体对聚羧酸盐水煤浆分散剂性能的影响	张光华,王 睿,朱军峰(74)
BBD 设计-效应面法优化 SnCl ₄ 改性液体骨胶胶粘剂的制备	苏秀霞,卜海艳,崔 明,等(81)
聚醚/丙烯酸酯改性有机硅破乳剂的合成与应用	王海花,牛玉坤,费贵强,等(87)
含环氧基水性聚氨酯乳液的制备及性能表征	赵艳娜,张云飞,姬定西,等(92)
有机硅氧烷改性水性丙烯酸树脂的制备及性能研究	王晶丽,来水利,于金凤,等(97)
高酸值花椒籽油制备生物柴油的研究	卢 萍,马养民,王伟涛,等(102)
1,5-双(苯并三氮唑)戊烷的合成和抑菌性研究	高 霞,张国春(107)
一种阴离子型表面活性剂压裂液的制备及性能	赵永春,樊勇杰,韦 玮,等(112)
• 生命科学与工程 •	
快速黏度分析仪与旋转流变仪测定淀粉黏度特性的对比 ...	黄峻榕,唐晓东,蒲华寅(118)
十株益生菌发酵液降脂能力研究	吕嘉枋,王霄鹏,闫亚梅,等(123)
超高压对猕猴桃果肉饮料理化特性及微生物的影响 ...	罗仓学,王凌云,卢亚婷,等(128)
HIV-1 逆转录酶抑制剂的 3D-QSAR 和分子对接研究	全建波,吴英纪,白 敏(134)
一种基于 PCR 技术快速筛选低能离子注入重组菌株的方法	钱卫东,周颖欣,吴启航,等(139)
• 机械工程 •	
弹性接触件双曲线插孔的力学分析	袁越锦,张 金,陈 原,等(144)
径向轴向联合定位电磁轴承自回复特性分析	赵志明(149)
• 电气工程与信息技术 •	
感应电动机离散变频快速软起动研究	孟彦京,陈 君,高泽宇,等(154)
非线性 LED 负载的 DC-DC 恒流源设计	谢仕宏,郝鹏飞,陈景文,等(160)
• 物理与数学科学 •	
单晶硅电池对不同波长色光响应程度的研究	刘建科,王 浩,李冠强(165)
一类 $(n+1)$ 次多项式系统极限环的存在性与唯一性	曹 明(169)
基于结构性双标图的城市废水污染物排放分析	马艳芳,张晓琴(174)



CONTENTS

Study on the recovery of <i>p</i> -toluidine from wastewater by silicone rubber membrane extraction	MA Hong-rui, WANG Tian-pei, HUA Li, et al(1)
Study on morphological characterization and immobilization of laccase	ZHANG An-long, XI Wen-jun, DU Fei, et al(6)
Study of advanced treatment in low ammonia nitrogen water by electrochemical oxidation process ...	WANG Jia-hong, QIN Jing-jing, JIANG Wei-qun, et al(12)
Study on bulk production of amino-terminated hyperbranched polymers	WANG Xue-chuan, GAO Xiang, QIANG Tao-tao(16)
Synthesis and properties of fluoride castor oil-based waterborne polyurethane	QIANG Tao-tao, TANG Hua, LI Yang(20)
NMMO/cellulose solution and the characterization of its regenerated cellulose aggregation structure	XU Yong-jian, JIA Xiang-juan(25)
Effects of calcium silicate particle size on the performance of the paper	LI Tao, MA Ying-hua, HAO Ning, et al(30)
The exploration of interaction relationship of classical imbibition models of paper-based media	LIU Guo-dong, CHENG Nan-nan, WANG Yue, et al(35)
Phase change of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics under low electrical filed	WANG Xiu-feng, XU Wen-yuan(41)
The luminescence of Eu^{2+} in $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and the energy transfer from Eu^{2+} to Mn^{2+}	FAN Guo-dong, LIN Chen(45)
Influences of reaction time on photocatalytic performance of $\text{K}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ nanorod prepared by hydrothermal method	CAO Li-yun, LI Wen, KONG Xin-gang, et al(50)
Preparation of porous glass filters from high borosilicate waste glass	YIN Hai-rong, MA Ming-xin, LUO Rong-feng, et al(54)
Construction of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis	LI Jun-qi, HAO Hong-juan, ZHOU Jian, et al(59)
Hydrothermal synthesis of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites and its photocatalytic properties	LIU Shu-ling, MA Lan-bing, TONG Jian-bo(64)
Study on the solvothermal synthesis of $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanopowder and its photocatalytic properties	JIE Yan-ni, HAI Guo-juan, HUANG Jian-feng, et al(69)
Influence of sulfonates monomers to polycarboxylate dispersants on dispersity of CWS	ZHANG Guang-hua, WANG Rui, ZHU Jun-feng(74)

Optimization of preparation of bone glue adhesive material modified by SnCl ₄ using BBD design and response surface	SU Xiu-xia , BU Hai-yan , CUI Ming , et al (81)
Synthesis and application of polyether/acrylate modified silicone demulsifier	WANG Hai-hua , NIU Yu-kun , FEI Gui-qiang , et al (87)
The preparation and properties of waterborne polyurethane containing epoxy group	ZHAO Yan-na , ZHANG Yun-fei , JI Ding-xi , et al (92)
Study on preparation and properties of waterborne acrylic coatings modified by organic silicone	WANG Jing-li , LAI Shui-li , YU Jin-feng , et al (97)
Research on <i>zanthoxylum bungeanum seed</i> oil with high FFA for biodiesel production	LU Ping , MA Yang-min , WANG Wei-tao , et al (102)
Synthesis and antibacterial activity of 1,5-Bis (benzotriazole) pentane	GAO Xia , ZHANG Guo-chun (107)
Preparation and properties of an anionic surfactant fracturing fluid	ZHAO Yong-chun , FAN Yong-jie , WEI Wei , et al (112)
Comparison of rapid viscosity analyzer and rotational rheometer on starch pasting properties	HUANG Jun-rong , TANG Xiao-dong , PU Hua-yin (118)
Research on lipid-lowering ability of the ten strains of probiotic fermentation broth	LV Jia-li , WANG Xiao-peng , YAN Ya-mei , et al (123)
Effect of high pressure processing on physicochemical and microbiological characteristics of kiwi fruit pulp	LUO Cang-xue , WANG Ling-yun , LU Ya-ting , et al (128)
Study on 3D-QSAR and molecular docking of HIV-1 reverse transcriptase inhibitors	TONG Jian-Bo , WU Ying-ji , BAI Min (134)
A new method for rapid screening of low energy ion injected recombinant strain by PCR technology	QIAN Wei-dong , ZHOU Ying-xin , WU Qi-hang , et al (139)
Mechanics research on the hyperbololic springwire-socket of elastic contacts	YUAN Yue-jin , ZHANG Jin , CHEN Yuan , et al (144)
Research on the self-restoring characteristics of radial-thrus magnetic bearing	ZHAO Zhi-ming (149)
Research on soft starting of discrete variable frequency conversion of induction motor	MENG Yan-jing , CHEN Jun , GAO Ze-yu , et al (154)
Design of DC-DC constant current source used for nonlinear LED load	XIE Shi-hong , HAO Peng-fei , CHEN Jing-wen , et al (160)
Research on optoelectric response of monocrystalline silicon solar cells under different strength of incident light	LIU Jian-ke , WANG Hao , LI Guan-qiang (165)
The $(n + 1)$ polynomial systems in the existence and uniqueness of limit cycles	CAO Ming (169)
The form biplot analysis of main pollutant emission in waste water in part urban cities	MA Yan-fang , ZHANG Xiao-qin (174)

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0001-05

膜萃取技术回收浓缩废水中对甲苯胺的研究

马宏瑞, 王天培, 花 莉, 王宇彤

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用了硅橡胶膜萃取技术回收浓缩废水中的对甲苯胺. 通过考察萃取液 pH、进水流速、对甲苯胺进水浓度、温度、离子强度等因素对去除过程及回收效果的影响, 探讨了该技术的最佳工艺条件与影响机制. 结果表明:硅橡胶膜萃取技术可以高效地浓缩回收生产废水中的对甲苯胺, 去除率达 95%; 当萃取液 pH 值上升时, 对甲苯胺的去除率和回收率下降明显且程度不同; 当进水流速在 2~20 mL/min 之间增大时, 对甲苯胺回收率先升后降; 在一定范围内, 对甲苯胺在水相中的溶解度随温度上升而增大, 其回收率下降; 无机盐离子可以促进对甲苯胺的回收.

关键词:对甲苯胺; 回收; 膜萃取; 均质硅橡胶膜

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A

Study on the recovery of *p*-toluidine from wastewater by silicone rubber membrane extraction

MA Hong-rui, WANG Tian-pei, HUA Li, WANG Yu-tong

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

Abstract: Silicone rubber membrane extraction was employed for extracting *p*-toluidine from wastewater. The effects of pH value of the extraction solution, flow status, *p*-toluidine feed concentration, system temperature, as well as ionic strength on permeability(*P*) and removal rate(η) were investigated to illustrate the mass transfer mechanism of recycling *p*-toluidine from wastewater by silicone rubber membrane. The experimental results indicated that membrane extraction could enrich *p*-toluidine from wastewater efficiently, the pollutant permeability efficiency was nearly 95%; The *P* and η of *p*-toluidine decreased with different extent when the pH value of the extraction solution was enhanced; The permeability increased firstly then decreased when water flow changed between 2~20 mL/min; The solubility of *p*-toluidine in water increased with increase of system temperature, which leading to the reduction of permeability; Recovery was improved obviously by increasing the ionic strength.

Key words: *p*-toluidine; recovery; membrane extraction; silicone rubber membrane

* 收稿日期:2015-11-19
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2013KTCL14); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JM4127)
作者简介:马宏瑞(1963—),男,山西太原人,教授,博士,研究方向:化工废水处理及其资源化利用

0 引言

对甲苯胺是一种潜在的致癌物质,具有生物毒性,存在于染料、制药等有机合成工业废水中,需要进行处理后排放,才能避免污染环境^[1].目前,含胺类化合物废水的常用处理方法有催化氧化法、生化法、吸附法、萃取法等^[2-4].

张波等^[5]用驯化后的微生物降解含对甲苯胺废水,在进水 TOC 为 434.8 mg/L 的条件下处理 180 min 后,去除率高达 98%,但对甲苯胺在分解过程中会产生大量氨氮等中间产物,对废水处理造成了严重影响;费正皓等^[6]研究了吸附树脂对对甲苯胺的吸附机理,实现了对甲苯胺的直接吸附和回收,避免了对甲苯胺的降解及氨氮的产生,但此方法需要大量脱附剂及洗脱时间,增加了工业化操作的复杂性,不利于自动化、规模化应用.

因此,开发出一种新型分离技术,以便高效简洁地从废水中分离对甲苯胺,避免降解中间产物二次污染的危险性,实现对甲苯胺的资源化利用已是十分必要.

固体膜萃取技术是一种用于液(气)体混合物分离的新型膜技术,它利用组分通过致密膜溶解和扩散速度不同来实现分离过程,可以避免传统溶剂萃取液滴分散、溶剂夹带等问题^[7].均质无孔硅橡胶是膜萃取技术中的重要膜材料,对挥发性有机物具有选择透过性,拥有高传质比表面积^[8,9].目前,已有研究将硅橡胶膜应用于苯酚^[10]、对甲酚^[11]、苯胺^[12]、甲苯^[13]、乙酸^[14]、乙醇^[15]等有机物的分离和提纯,均获得了较好的处理效果.但是,膜萃取技术的传质机理、应用范围,以及应用条件等还有待进一步研究.

本文以对甲苯胺为目标污染物,利用膜萃取技术中硅橡胶膜对对甲苯胺的选择透过性,浓缩回收了废水中的对甲苯胺,并研究了主要工艺参数对回收效果的影响,从而确定了对甲苯胺的最佳萃取条件.同时,通过对比膜萃取其它有机物与对甲苯胺的工艺参数的异同,进一步探讨了该技术的传质机理以及造成不同物质工艺条件不相同的原因,为该技术确定及扩大应用范围提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 实验试剂、仪器及材料

(1)主要试剂:对甲苯胺、盐酸、氢氧化钠、氯化钠等,均为分析纯.

(2)主要仪器:UV2300 型紫外分光光度计、

KCP 蠕动泵、恒温磁力搅拌器、pH 计.

(3)膜管材料:疏水致密无孔硅橡胶膜,膜管内径 3 mm,壁厚 2 mm.

1.2 实验方法及流程

实验流程如图 1 所示.料液储罐内的 5 L 对甲苯胺料液由蠕动泵进入硅橡胶膜管内循环流动,膜管外加入 1 L 质量分数为 10% 的 HCl 萃取液酸,对甲苯胺分子透过硅橡胶膜被管外的盐酸中和,生成不能透过膜的对甲苯胺离子,从而使对甲苯胺在萃取液中得到富集.

实验中通过加热装置控制反应器的温度,并在反应期间进行不间断的磁力搅拌以确保传热、传质均匀.由预备实验发现,反应 12 h 时可得到较好的处理效率,进一步延长反应时间,其处理效果改善幅度不大.因此,从节约成本、缩短处理时间方面考虑,本研究运行时间均设置为 12 h.

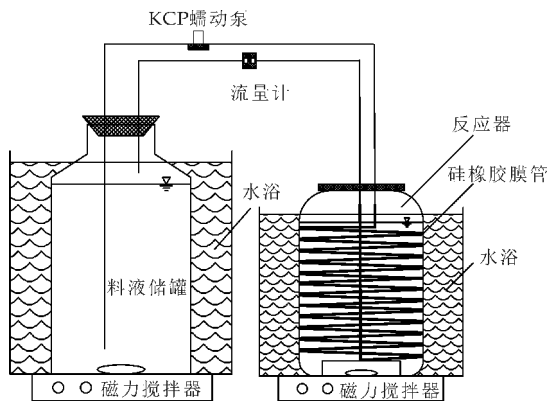


图 1 循环膜萃取实验装置示意图

1.3 分析方法

1.3.1 膜萃取过程的性能指标

对甲苯胺去除率 η ,表示废水中对甲苯胺浓度下降量占总量的比值,其计算公式为:

$$\eta = \frac{C_{f,\text{in}} - C_{f,\text{out}}}{C_{f,\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $C_{f,\text{in}}$ 、 $C_{f,\text{out}}$ 分别为料液中萃取前、后对甲苯胺质量浓度, g/L.

对甲苯胺回收率 P ,表示膜萃取反应后萃取液中对甲苯胺质量增加量与反应前料液中对甲苯胺质量之比,其计算公式为:

$$P = \frac{C_s \times V_s}{C_f \times V_f} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: C_s 、 C_f 分别为萃取相和料液相对甲苯胺质量浓度, g/L; V_s 为萃取液体积, L; V_f 为料液体积, L.

1.3.2 对甲苯胺浓度的测定

对对甲苯胺废水进行紫外全波长扫描,确定最大吸收波长. 进水及萃取相(调 pH 至 13)的对甲苯胺浓度均用紫外-可见分光光度计在 286.5 nm 下测定.

2 结果与讨论

膜萃取过程中的影响因素包括萃取液 pH 值、进水流速、对甲苯胺进水浓度、反应温度和离子强度等. 本研究分别选取上述因素进行单因素实验,考察了五种因素对膜萃取回收废水中对甲苯胺效率的影响.

2.1 萃取液 pH 值对回收效果的影响

在对甲苯胺浓度约为 2 g/L、温度为 20 ℃、NaCl 质量分数为 15% 及进水流速为 10 mL/min 的条件下,考察了萃取液 pH 值对回收效果的影响,其结果如图 2 所示.

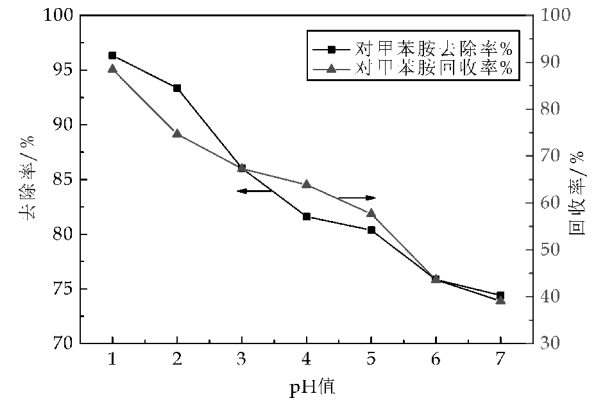


图 2 对甲苯胺处理效果随萃取液 pH 值的变化曲线

由图 2 可知,萃取液 pH 对对甲苯胺回收效果的影响显著. 随着 pH 值上升,对甲苯胺去除率和回收率基本呈线性下降趋势. 这是因为对甲苯胺是一种弱碱,在溶液中存在一定的解离平衡 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$, 其解离常数 K_b 为 1.20×10^{-9} .

对甲苯胺分子态、离子态摩尔比随 pH 的变化情况如图 3 所示. 当萃取液 pH 值降低时,化学平衡向生成物方向推进,萃取相中对甲苯胺分子浓度迅速降低,回收率上升;而当萃取液 pH 值上升时,萃取相中分子态对甲苯胺所占比例逐渐增大,传质推动力减小,传质速率降低,回收率下降. 吴丽丽等^[12]的研究证明了此规律,当萃取液 pH 值增大时,出水苯胺浓度迅速升高. 此外,由表 1 可知,苯胺的解离常数 K_b 为 3.98×10^{-10} ,在同一 pH 值下,分子态苯胺浓度低于分子态对甲苯胺浓度,因

此,萃取液 pH 值对苯胺的影响弱于对对甲苯胺的影响,解离常数 K_b 越大,受影响越严重,苯胺出水浓度在萃取液 pH 值高于 4 时陡然上升,而对甲苯胺去除率基本呈线性下降亦从侧面证明了这一观点.

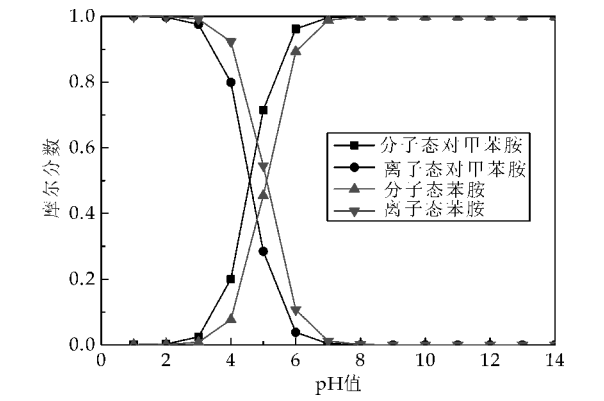


图 3 分子态或离子态苯胺及对甲苯胺分别占总浓度的摩尔比随 pH 值的变化曲线

表 1 实验转化率因素极差分析		
名称	苯胺	对甲苯胺
溶解度/(g/L)	36	7.4
碱性	强	弱
解离常数(K_b)	3.98×10^{-10}	1.20×10^{-9}
亲水性	强	弱
辛醇水分配系数	0.94	1.39
偶极矩	1.715 6	1.554 8

注:表中所示强、弱均为苯胺和对甲苯胺相对而言

从理论上来说,萃取液 pH 值越小,萃取效果越好,但由于硅橡胶膜在强酸条件下容易老化,降低膜使用寿命,且 pH 值越低意味着 HCl 的消耗量上升,故回收阶段的加碱量提高,运行成本增大. 因此,故选择 pH=1 作为萃取液的 pH 值.

从图 2 中还可以发现,随着萃取液 pH 值增大,对甲苯胺回收率和去除率虽都呈线性下降趋势,但变化范围不同,去除率从 96%(pH=1)下降至 74%(pH=7)左右,而回收率从 89%(pH=1)下降至 39%(pH=7)左右. 造成这种现象的原因可能是:

在膜萃取技术以硅橡胶为膜的传质过程中分为三个过程,即对甲苯胺从料液经过边界层传递到膜表面(第一过程)、对甲苯胺在膜内传质(第二过程)、扩散过膜的对甲苯胺通过萃取液侧边界层进入其主体(第三过程)^[16]. 当 pH 值上升时,第三过程,即对甲苯胺从硅橡胶内解吸扩散进入萃取液中的效率降低,但第一过程,即物质吸附扩散进入膜内仍在继续,当吸附速率大于解吸扩散速率时,对甲苯胺在硅橡胶膜内滞留,故 12 h 内的回收率下降. 因此,在相同条件下,回收率受萃取液 pH 值影

响更大,硅橡胶膜的吸附作用使去除率受到的影响降低。

2.2 进水流速对回收效果的影响

在连续运行稳定,进水中对甲苯胺浓度约为 2 g/L、pH≈1、温度为 20 ℃、NaCl 质量分数为 15% 的条件下,改变进水流速,考察了进水流速对回收效果的影响,其结果如图 4 所示。

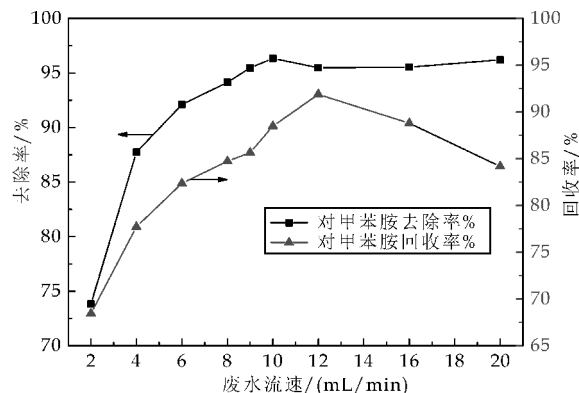


图 4 水力条件变化对对甲苯胺处理效果的影响

从图 4 中可以看出,随着进水流速增大,对甲苯胺去除率迅速升高,最终稳定在 95% 左右,这是因为进水流速会直接影响膜表面液膜边界层传质阻力。当流速较小时,传质以溶解扩散为主;流速增大后,料液侧膜表面的对流传质得到强化,边界层变薄,传质阻力减小,故去除率升高。

此外,吴丽丽等^[12]在研究膜萃取苯胺废水时发现,苯胺为相对亲水性物质,其在硅橡胶膜/水相间的分配系数较小,所以其传质阻力较大,过程阻力主要由膜阻控制。而辛醇水系数可以反映出化学物质在水相和有机体间的迁移能力^[17],代表有机物在硅橡胶膜/水相间的分配系数。从表 1 可以发现,对甲苯胺的辛醇水分配系数比苯胺大很多,因此分配系数较高,进水流速变化对边界层阻力影响较大,故处理此类废水时流速控制应更为谨慎。

同时,还可以发现对甲苯胺回收率先升后降,在 10 mL/min 时达到最大值。这是因为在管长为 10 m 的情况下,加快进水流速会使硅橡胶膜在单位时间内对对甲苯胺的吸附速率上升,回收率增大。但当进水流速提高到一定程度时,而萃取液侧搅拌速度保持不变,分子态对甲苯胺在膜内和边界层聚集,萃取液侧边界层传质阻力增大,解吸速率下降,使对甲苯胺在膜内的停留时间增长,从而 12 h 内的回收率下降。因此,在实际工程应用中,应严格控制两相间的相对流速,使对甲苯胺回收率达到

最佳状态。

2.3 对甲苯胺进水浓度对回收效果的影响

在 pH≈1、温度为 20 ℃、NaCl 质量分数为 15% 及进水流速为 10 mL/min 的条件下,考察了对甲苯胺进水浓度对回收效果的影响,其结果如图 5 所示。

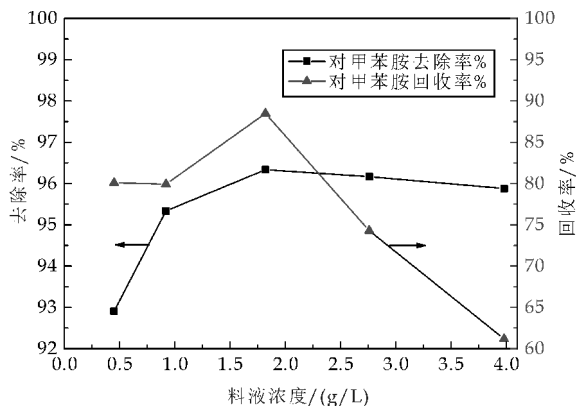


图 5 对甲苯胺进水浓度对去除率和回收率的影响

结果显示,膜萃取技术可将 1.9 g/L 的料液浓缩至约 7.5 g/L,浓缩比为 4:1,且由图 5 可知,随着对甲苯胺进水浓度的不断增加,对甲苯胺去除率在小范围内稳步上升,从 93% 上升至 96% 左右。这是因为对甲苯胺浓度提高使分子与硅橡胶膜之间的相互作用力增大,扩散作用增强,去除率上升;但对甲苯胺回收率在浓度为 0.45~3.98 g/L 的范围内呈先增大后减小,这可能与进水流速增大回收率下降的原因一致,都是对甲苯胺浓度过高,萃取液侧传质阻力增大所造成。

另外,王建宏等^[18]认为有机物浓度过高会引起硅橡胶塑化,塑化会造成膜和空气的渗透速率增加,从而使硅橡胶膜的选择性降低,污染物回收率降低。

2.4 反应温度对回收效果的影响

在对甲苯胺浓度约为 2 g/L、pH≈1、NaCl 质量分数为 15% 及进水流速为 10 mL/min 的条件下,考察了温度对回收效果的影响,其结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,对甲苯胺的去除率和回收率随温度上升在一定范围内均呈下降趋势,与苯胺的规律相反^[12]。这可能是因为温度升高,改变了对甲苯胺在水中的扩散系数,使对甲苯胺在水中的溶解度增大,硅橡胶膜对对甲苯胺的吸附作用减弱,萃取效率降低;同时,从图 6 还可以看出,回收率在 40 ℃~50 ℃时略有上升。这可能是因为对甲苯胺

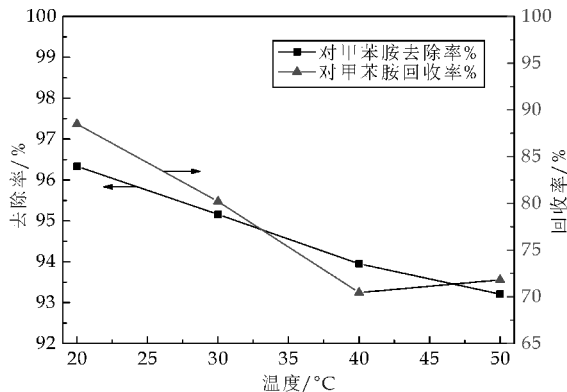


图 6 反应温度对对甲苯胺去除效果的影响

在水中的溶解度达到饱和,温度上升使对甲苯胺分子热运动加剧,扩散速度加快,回收率上升.

在实际工程应用中,温度过高可能导致膜的致密化,破坏膜的化学结构,改变膜性能,增加运行成本.因此,本实验采用 20 °C 作为装置运行温度,实际应用中可以考虑在室温条件下运行.

2.5 离子强度对回收效果的影响

采用 NaCl 作为代表性无机盐,研究了盐离子浓度对膜萃取传质过程的影响,其结果如图 7 所示.

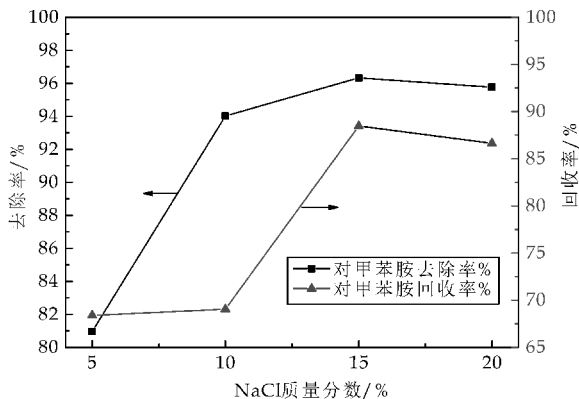


图 7 离子强度对对甲苯胺去除率和回收率的影响

由图 7 可以看出,盐离子浓度对对甲苯胺的传质具有较大影响,对甲苯胺去除率随离子浓度增大迅速升高,且对甲苯胺回收率在盐离子浓度超过 10% 时显著提高.这是因为盐离子的加入可削弱对甲苯胺在水相中的溶解度,使传质推动力增大,有利于硅橡胶膜对对甲苯胺的选择吸附^[19],且盐离子浓度增大使水的活度降低,水在硅橡胶中的吸附与扩散作用减弱,对甲苯胺的传质速率降低.因此,在实际含盐度较高的对甲苯胺废水处理中,不需要在膜萃取之前进行脱盐处理.

3 结论

(1) 萃取液 pH 值对回收效果影响显著,其回收率随萃取液 pH 值上升基本呈线性下降趋势.对甲苯胺回收率较去除率下降迅速,萃取液侧边界层阻力是关键因素之一.

(2) 随进水流速增大,膜边界层阻力减小,去除率和回收率均迅速上升,在 10 mL/min 时回收率达到最大值.

(3) 膜萃取技术可将 1.9 g/L 的对甲苯胺浓缩至约 7.5 g/L,浓缩比为 4 : 1.在对甲苯胺浓度为 2~4 g/L 时,去除率约为 96%,回收率最高可达到 90% 左右.

(4) 在一定范围内,温度上升可使对甲苯胺在水中的溶解度增大,其回收率下降.

(5) 无机盐离子可以促进对甲苯胺的回收,当盐离子含量超过 10% 时,其回收率显著提高.

参考文献

[1] 魏兴义,鲁 军,胡建英,等.臭氧-过氧化氢处理水中对甲苯胺的研究[J].中国环境科学,1987,7(6):57-60.

[2] Datta S, Bhattacharya P K, Verma N. Removal of aniline from aqueous solution in a mixed flow reactor using emulsion liquid membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2003,226(1-2):185-201.

[3] Tao H, Zhou S, Gao T. Experimental research on treatment of aniline-bearing wastewater using 13X molecular sieves[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22 (3): 408-411.

[4] Nie Y. Application and development of treatment technology for aniline wastewater[J]. Techniques & Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(3): 77-81.

[5] 张 波,陈金龙,王 璠,等.固定化微生物强化处理对甲苯胺模拟废水的研究[J].环境污染治理技术与设备, 2006, 7(7): 106-108.

[6] 费正皓,刘总堂,张华彬.乙酰苯胺修饰的吸附树脂对对甲苯胺的吸附机理研究[J].高分子材料科学与工程, 2007, 23(3): 228-230.

[7] 戴献元.膜萃取过程及其进展[J].膜科学与技术, 1992 (1): 1-7.

[8] Ferreira F C, Livingston A G, Peeva L G. Mass transfer enhancement in the Membrane Aromatic Recovery System (MARS): Theoretical analysis[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(1): 151-166.

[9] Ferreira F C, Peeva L, Boam A, et al. Pilot scale application of the Membrane Aromatic Recovery System (MARS) for recovery of phenol from resin production condensates[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 257 (257): 120-133.

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0006-06

漆酶的形态特性表征及固定化研究

张安龙, 郝文君, 杜 飞, 周丹妮, 杨 楠

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

摘 要:使用固定化漆酶进行造纸废水深度处理可显著减少水中残留木素含量,运用 SEM、XRD、激光粒度、能谱等分析手段,可提供一种关于漆酶固定化效果的有效评价方法.漆酶分子粒径主要集中在 11.482~19.953 μm ,海藻酸钠法及环氧化 PVA 法对漆酶的固定方式分别为内部包埋和表面吸附.在海藻酸钠包埋法中,固定的酶分子粒径大、数量多、固定牢固而不易脱落;环氧化 PVA 趋向于吸附小粒径的漆酶分子、易受环境影响,固定效果差.在相同活力下,海藻酸钠固定化漆酶结晶度高于 PVA 吸附法.硫、钠元素的定性,证实了漆酶的固定化效果.

关键词:木质素;固定化漆酶;SEM;XRD;形态分析

中图分类号:X793 **文献标志码:**A

Study on morphological characterization and immobilization of laccase

ZHANG An-long, XI Wen-jun, DU Fei, ZHOU Dan-ni, YANG Nan

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

Abstract:The use of immobilized laccase in papermaking wastewater treatment can significantly reduce the residual lignin content in water. The use of SEM,XRD,laser particle size, energy spectrum analysis can provide an effective evaluation method for laccase immobilization. The molecular size of the laccase was mainly concentrated in the 11.482~19.953 μm . The principle for immobilization of laccase by sodium alginate and PVA were internal embedding and surface adsorption respectively. The particle size and the number of the enzyme molecules in the sodium alginate embedding method were large and fixed firmly and not easy to fall off;Epoxidized PVA immobilized laccase tended to absorb small particles and vulnerable to environmental impact,so the fixed affect was poor. Under the same activity,the crystallinity of the immobilized laccase by sodium alginate was higher than that of the PVA adsorption method. The qualitative analysis of the sulfur and sodium elements confirmed the effect of laccase immobilization.

Key words:lignin; immobilized laccase; SEM; XRD; morphological analysis

* 收稿日期:2015-12-10
基金项目:国家十二五科技支撑计划项目(2011BAC11B04);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-09)
作者简介:张安龙(1962—),男,陕西延安人,教授,研究方向:工业废水处理技术及废弃物资源化应用

0 引言

制浆造纸企业采用一级沉降、二级生化处理对造纸废水进行处理,在一定程度上可降低废水的污染负荷^[1].《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB 3544-2008)规定 COD_{Cr} 排放值应低于 80 mg/L^[2].这样一来,二级出水不仅不能达到排放标准(如表 1、表 2),并且由于木素降解引入的酚类及芳香族化合物亦难以降解.

研究表明,漆酶在处理含有大量木素降解产物的废水处理方面作用显著^[3],可去除造纸废水中的木质素衍生物以及漂白过程中产生的氯酚类物质^[4].然而,游离酶存活时间短且难以回收利用,其固定化技术是实现漆酶连续使用和改善其稳定性的有效手段^[5].使用常规出水指标评价漆酶的固定程度及活性受干扰因素较多,准确度差.目前,鲜有从形态学角度直观地对固定化漆酶进行观测和表征.

本实验分别采用吸附法和包埋法^[6]进行漆酶的固定化处理,并使用 SEM、XRD、粒径、能谱分析等分析手段对固定化漆酶进行了研究,这为生物酶的表征提供了参照和依据.

表 1 造纸废水处理过程中的水质变化

废水项目	原水	一级出水	二级出水
$COD_{Cr}/(mg/L)$	1 000~1 100	800~950	150~250
pH	6~8	6~8	7~8
$TOC/(mg/L)$	600~700	430~500	140~180
$SS/(mg/L)$	420~480	70~80	20~28
色度/倍	128~256	64~128	32~64

表 2 造纸废水污染物的降解变化

名称	污染物类别
原水	酚类、长链脂肪烃、酮类、醛类、酯类、单环芳香族化合物、醇类
一级出水	酮类、酚类、酯类、芳香族化合物、脂肪烃类物质
二级出水	酚类、芳香族化合物、酯类(少)、脂肪烃类(少)

1 实验部分

1.1 主要材料

游离漆酶,Ruiubio 公司(10 U/mg);聚乙烯醇(PVA);戊二醛(25%);氢氧化钠;盐酸;海藻酸钠;无水氯化钙;乙酸;二甲基亚砷;环氧氯丙烷;愈创木酚;丁二酸;丙酮;乙酸钠;氯化钠;二氧六环;三氯乙烷;乙醇;乙醚;石油醚;五氧化二磷.以上药品均为分析纯.

1.2 主要仪器

上海佑科紫外可见分光光度计(UV 6000

型);水浴恒温振荡器;台式酸度计;激光粒度分析仪(APA2000 型);场发射扫描电镜(日本理学 S4800 型);X 射线衍射仪(D/max-2200pc 型).

1.3 固定方法

1.3.1 环氧化 PVA 吸附法^[7]

(1)环氧化 PVA 的制备

配置质量分数为 10%的 PVA 水溶液,称取 100 g PVA 水溶液,加入 35 mL、体积分数为 25%的戊二醛,混合均匀,用 HCl 调节 PVA 水溶液 pH 值为 1~2,20 ℃下搅拌均匀,呈凝胶状后将其放入 60 ℃水浴中反应 3 h.

反应结束后,将块状凝胶打碎成颗粒状,粒状 PVA 经丙酮洗、水洗,过滤后称取 10.0 g PVA 颗粒,加入 10.0 mL 环氧氯丙烷和 10.0 mL 二甲基亚砷溶剂,以 NaOH 为催化剂,控制反应 pH 值为 11~12,经反应一定时间后用 HCl 滴定至中性,再用丙酮与清水洗净后得到固定化载体环氧化 PVA.

(2)漆酶的固定化

称取 5 g 环氧化 PVA 载体,加入 5 mL 液态漆酶和 10 mL pH=4.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液,于 35 ℃水浴中以 150 r/min 转速振荡一定时间后获得固定化漆酶,用缓冲溶液洗涤至洗出液中无酶蛋白,并于 4 ℃下保存.

1.3.2 海藻酸钠包埋法

将 20 mL 菌丝悬浮液加入 150 mL 浓度为 3%的海藻酸钠溶液并搅拌均匀,然后用注射器将混合液注入 4%的 $CaCl_2$ 溶液中,立即形成光滑的小球.小球硬化一段时间后,用生理盐水冲洗,于 4 ℃下保存.

1.4 固定化漆酶酶活的测定

底物的配置:将 137.4 μL 愈创木酚和 4.5 g 丁二酸加入 800 mL 蒸馏水中,用 NaOH 溶液调节 pH 值至 4.5,用蒸馏水定容至 1 L.

取四支干净的试管,分别标明序号 A、B、C、D.试管中均加入 4 mL 底物,其中试管 A 加入 1 g 环氧化 PVA 固定化漆酶,试管 B 加入 1 g 未固定的环氧化 PVA;试管 C 加入 1 g 包埋法固定化漆酶,试管 D 加入 1 g 未固定的海藻酸钠小球.

混合均匀后于 30 ℃水浴反应 30 min,测定其在波长 465 nm 下的吸光度(OD_{465})值.试管 A、C 分别对照 B、D 管中加 1 g 未固定化漆酶的载体和 4 mL 底物.

酶活计算公式如式(1)所示,定义 1 min 内转

化 1 μmol 底物所需的固定化漆酶量为 1 个漆酶活力单位(U/g)^[8]:

$$\text{漆酶活力} = \frac{\Delta OD \cdot V \cdot 1\,000\,000}{\Delta t \cdot \epsilon_{465} \cdot m \cdot L} \cdot N \quad (1)$$

式(1)中:ε₄₆₅(愈创木酚)=1.21×10⁴L/(mol·cm);Δ t 为酶反应时间,min;Δ OD 为吸光度的变化值; V 为比色皿中溶液的总体积,mL; m 为参加反应的固定化漆酶的质量,g; N 为酶液稀释倍数; L 为比色皿光径,cm.

1.5 木质素浓度的测定^[9]

由于木质素的紫外吸收光谱在 280 nm 处有特征吸收峰,因此,可以在波长 280 nm 下定量地测定木质素的含量(浓度).

木质素的提取方法如图 1 所示.

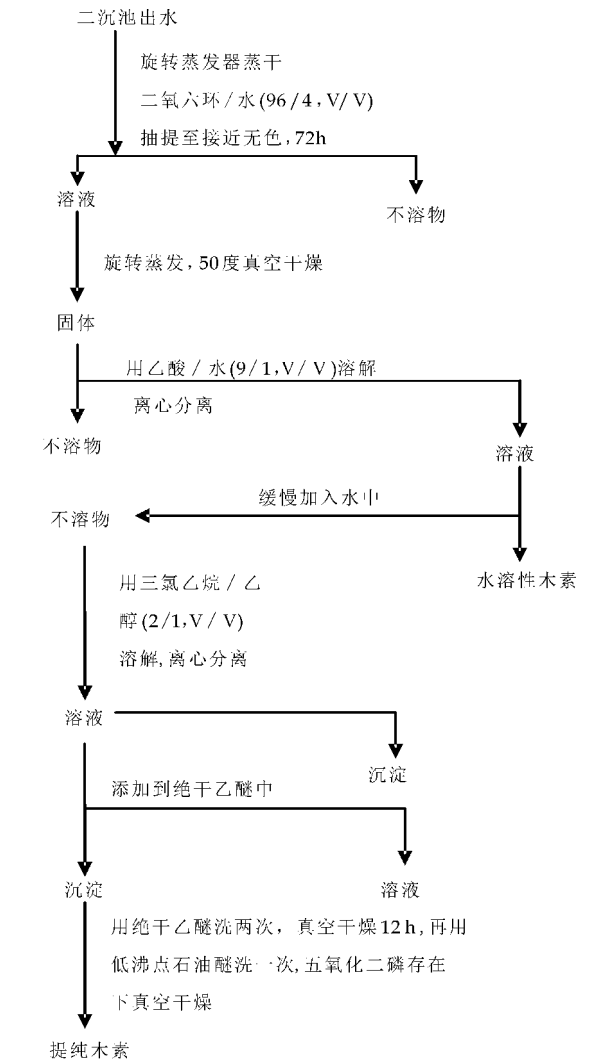


图 1 废水中木质素的提取方法

2 结果与讨论

2.1 造纸废水深度处理效果

如表 3 所示,使用游离漆酶、海藻酸钠固定化

漆酶及环氧化 PVA 固定化漆酶等深度处理造纸废水,均取得了一定的效果,其 COD_{Cr}、色度均有所降低,并且木质素浓度在深度处理后也有所降低.其中,海藻酸钠固定化漆酶的处理效果最好,从处理前的 120 mg·L⁻¹降低至 28 mg·L⁻¹,这符合色度去除规律.废水中所含酚类、脂肪芳烃类等发色助色基团可能是造成造纸废水色度的主要原因.此外,使用漆酶处理造纸废水,其可生化性均有所提高,有助于造纸废水的处理.

表 3 漆酶深度处理造纸废水的水质变化

废水项目	COD _{Cr} 去除率/%	色度去除率/%	木质素浓度/(mg·L ⁻¹)		BOD除率/(mg·L ⁻¹)		可生化性BOD ₅ /COD _{Cr}	
			生化前	生化后	生化前	生化后	生化前	生化后
游离漆酶	30	70	120	57	18	56	0.05	0.27
海藻酸钠固定化漆酶	52	78	120	28	18	72	0.05	0.42
环氧化 PVA 固定化漆酶	49	74	120	36	18	65	0.05	0.36

2.2 酶活

表 4 列出了两种不同载体固定化漆酶的酶活测定结果.漆酶原液酶活为 100U/mg,无论是环氧化 PVA 载体还是海藻酸钠载体,两种不同的固定方法均取得了一定的效果.

但相比之下,海藻酸钠包埋法的固定化效果更好,这是因为环氧化 PVA 的固定作用是通过吸附,作用的漆酶应该停留在 PVA 固体颗粒的表面,而海藻酸钠固定化漆酶应该包覆在颗粒内部,海藻酸钠结构中连接着很多羟基和羧基,能够与多种离子发生吸附反应,所以常用其来包埋固定化酶或细胞^[10,11].下文形貌分析验证了这一猜想.

另外,环氧化 PVA 固定化漆酶载体对漆酶的物理吸附作用存在缺点,酶和载体结合力容易受溶液中的 pH、盐的浓度、温度等影响而减弱.因此,反应条件的变动易使酶从载体上脱落下来而失活,固定化酶可重复利用率低^[12].

表 4 固定化漆酶的固定率

固定载体	环氧化 PVA	海藻酸钠
漆酶活力/(U/mg)	5.51	79.17

2.3 粒径分析

采用粒径分析仪对漆酶分子进行粒度分析,其结果如图 2 所示.游离漆酶分子粒径大小在 5.754~34.674 μm 之间,其中主要集中分布在 11.482~19.953 μm,占总体的 70.44%;粒径在 11.482 μm 以下的酶分子比重占总体的 14.28%;粒径在 19.953 μm 以上的酶分子比重占总体的 15.26%.

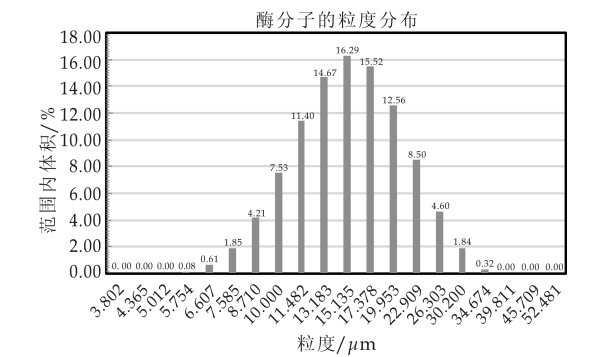


图 2 游离漆酶分子粒径分布

2.4 固定化漆酶的形貌分析

采用场发射扫描电镜对固定化漆酶与空白载体进行了观测. 图 3 显示出游离漆酶分子表面光滑,呈不规则球状. 图 4(a)显示出海藻酸钠包埋法固定化漆酶,可以清晰地看到表面光滑的不规则球形物质,与图 3 中的游离漆酶酶分子相似,且主要分布在海藻酸钠载体内部,经固定化的漆酶在冷冻干燥后在海藻酸钠表面形成凸起;与之对比的是图 4(b)显示出未经固定的海藻酸钠载体表面无明显的球状凸起,表面较平滑. 由此说明,经海藻酸钠包埋法固定化漆酶被包埋在了海藻酸钠的内部.

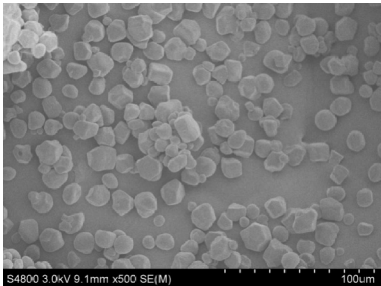


图 3 游离漆酶(×500)

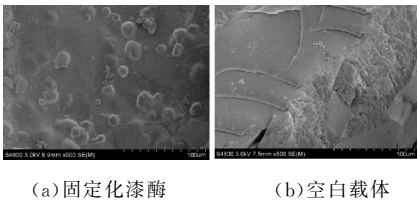


图 4 海藻酸钠固定化漆酶(×500)

图 5~6 为环氧化 PVA 固定化漆酶的对比图,其放大倍数分别为 500 倍和 3 000 倍. 在图 5(a)中,经环氧化 PVA 吸附法固定化漆酶表面粗糙、多见凸起层状结构,与之对比的图 5(b)中环氧化 PVA 载体表面平滑、未见表面附着物,由此说明经环氧化 PVA 吸附法固定化处理的游离酶分子已吸附在环氧化 PVA 载体表面,达到了固定化的目的,但在此放大倍数下未能清晰地看到漆酶分子.

图 6 对环氧化 PVA 空白载体及固定化漆酶进行了 3 000 倍观测,从图 6(a)中可以观测到环氧

化 PVA 表面附着的光滑球状漆酶分子,结合漆酶粒径分析可知,经 PVA 吸附法固定化处理的游离漆酶吸附固定在 PVA 载体表面上的多为微小粒径的游离漆酶.

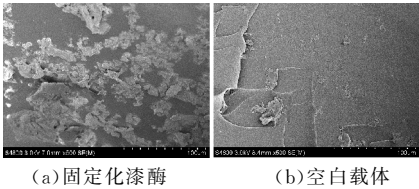


图 5 环氧化 PVA 吸附法固定化漆酶(×500)

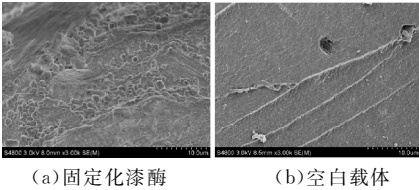


图 6 环氧化 PVA 吸附法固定化漆酶(×3 000)

本形貌分析直观地展示了载体对漆酶的固定化作用,展示了在两种固定化方法中漆酶与载体的结合方式以及不同的作用粒径. 实验表明,海藻酸钠可对较大分子漆酶进行内部包埋,而环氧化 PVA 则对小分子漆酶进行表面吸附.

2.5 固定化漆酶的 XRD 分析

由图 7 可知,游离漆酶的 XRD 在 2θ 为 15.8° 、 18.2° 、 19.5° 、 20.5° 、 22.3° 、 23.1° 、 30.5° 等处均出现一个较尖锐的衍射峰,结晶度为 45.57%;环氧化 PVA 固定化漆酶出现吸收峰的位置随漆酶浓度的改变变化很小,吸收峰出现在 2θ 为 19.7° 、 21.2° 、 23.6° 和 26.9° 等处. 100 U/g 环氧化 PVA 固定漆酶的结晶度为 13.42%,10 U/g 环氧化 PVA 固定漆酶的结晶度为 4.27%左右;海藻酸钠包埋法固定化漆酶在 2θ 为 12° 、 21.8° 、 32.1° 、 45.7° 、 56.8° 等处出现尖锐的吸收峰,结晶度为 19.30%.

由图 7(c)与图 7(d)的对比可知,海藻酸钠固定化漆酶分子结构发生了较大变化,峰强度明显减少,结合 XRD 衍射测定,可证实在海藻酸钠固定化漆酶方法中,漆酶被包埋在海藻酸钠内部;图 7(a)、图 7(b)分别测定了环氧化 PVA 固定不同酶活漆酶的 XRD 分析,可以看到两图峰强度都有所增高(相对图 7(d)游离漆酶),这是因为环氧化 PVA 固定漆酶原理为表面吸附,这使得酶分子重叠结合在一起,增加了对应峰值的强度.

2.6 能谱分析

使用带能谱分析的扫描电镜进行测试,其结果如表 5 所示. 扫描电镜所获得各种信息的二维强度

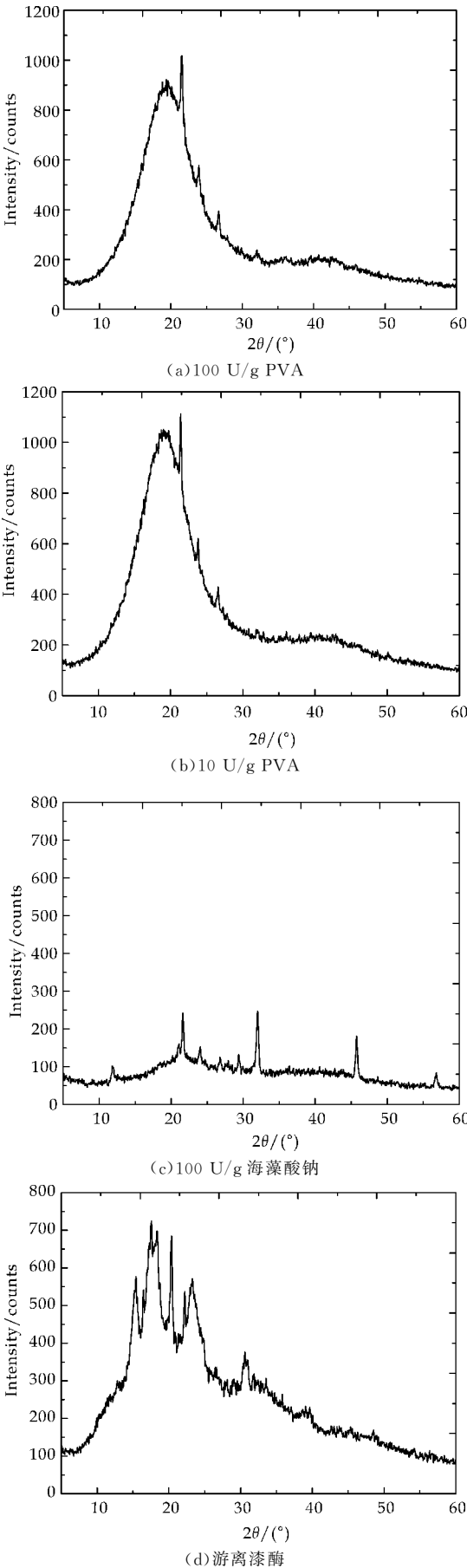


图 7 固定化漆酶的 XRD 图

和分布与试样的表面形貌、晶体取向及表面状态等因素有关^[13,14]。能谱分析能在短时间内对元素进行定量和定性分析,其分析体积小、绝对灵敏度高^[15]。

表 5 固定化漆酶的能谱分析

元素	质量分数/%			
	海藻酸钠固定化漆酶	海藻酸钠空白载体	环氧化 PVA 固定化漆酶	环氧化 PVA 空白载体
C	56.03	77.45	59.49	63.05
O	11.78	17.82	34.48	36.95
S	0.29	0	1.90	0
Cl	18.96	2.98	0	0
Ca	10.03	1.74	0	0
Na	2.91	0	4.13	0

针对 S、Na 两种元素进行数据分析,海藻酸钠包埋法与环氧化 PVA 吸附法固定化处理漆酶中均含有这两种元素,而空白载体本身不含 S 元素和 Na 元素。这是因为漆酶是一种生物蛋白质,本身含有少量的硫源;并且在实验中,使用醋酸钠醋酸缓冲溶液对酶液进行稀释,引入了 Na 元素。由此可以推测,固定化漆酶样本中所含有的 S 元素来自漆酶,而 Na 元素则是在制备漆酶溶液时带入。即 S、Na 元素来源于漆酶及其缓冲液。

针对 Cl 元素和 Ca 元素进行分析,环氧化 PVA 吸附法固定化漆酶及空白载体不包含这两种元素,海藻酸钠法固定化漆酶及空白均包含这两种元素,且固定化漆酶中含量较空白载体有所上升。这是因为在实验过程中使用氯化钙溶液对海藻酸钠进行了清洗,Cl 元素和 Ca 元素在此过程中引入。

结合 S、Na 两种元素分析可知,漆酶被固定到海藻酸钠载体上。固定化处理前后,两种固定化方法、四个样本均含有 C、O 元素,经过固定化处理后,C、O 元素的质量分数均有所下降,漆酶、海藻酸钠及环氧化 PVA 载体本身均含有碳源和氧源,漆酶与两种载体分别结合后,C、O 元素的相对含量发生了变化。

能谱分析的目的是为了从元素组成角度来验证漆酶固定在载体上的确定性。这是因为漆酶的固定会引起元素质量分数的变化,从而验证了漆酶固定化的事实。另外,能谱分析是对样品表面局部进行线扫描分析,其半定量测试结果与表 4 酶活结果虽不一致,却恰巧说明了环氧化 PVA 被吸附在样品表面而海藻酸钠载体包埋机理的事实。这是因为酶活的测定结果表示的是底物与参加反应的漆酶所得产物的吸光值经计算之后的结果,而能谱则是对样品表面进行半定量分析,其所诉的固定机理一致。

3 结论

(1)漆酶经固定之后,依然有分解转化底物的

能力.海藻酸钠包埋法处理的固定化漆酶活力高于环氧化 PVA 吸附法处理的固定化漆酶活力,且包埋法固定漆酶在实际应用中更易回收并更加稳定.

(2)漆酶分子大小处于一个较为集中的范围内,其粒径大小在 μm 级,主要集中分布在 11.482~19.953 μm ,占总体的 70.44%,这可为不同的固定化方法提供了可行依据.

(3)SEM 分析表明,海藻酸钠包埋法和环氧化 PVA 吸附法都可达到游离漆酶固定化的目的.其中,海藻酸钠包埋法固定化漆酶的效果更加显著,包埋在载体内部的酶分子数量更多,固定更牢固,不易脱落,在 500 倍放大情况下已经看得十分清楚.

而环氧化 PVA 载体固定漆酶是以吸附作用实现漆酶的固定化.因此,经 PVA 吸附法固定化处理的游离漆酶吸附在载体表面,且多为更容易实现吸附作用的小粒径酶分子,在放大 3 000 倍的情况下才可看到.

(4)XRD 分析表明,游离漆酶在固定化前后其结晶度发生了变化.采用环氧化 PVA 吸附法固定化漆酶的结晶度受漆酶活力的影响,固定化使用的游离漆酶活力越高,结晶度越高;在相同活力下,海藻酸钠包埋法固定化漆酶的结晶度高于环氧化 PVA.

(5)在能谱分析中,S 元素、Na 元素的定量测定,为游离化漆酶的固定化提供了有力支持.

参考文献

(上接第 5 页)

[1] 李松礼,洪卫,杨海涛,等.制浆造纸综合废水深度处理技术[J].中国造纸,2006,25(6):71-72.
[2] GB3544-2008,制浆造纸工业水污染物排放标准[S].
[3] 郭仁妹.漆酶及其固定化[D].上海:东华大学,2009.
[4] Leiviskä Tiina, Rämö Jaakko, Nurmesniemi Hannu. Size fractionation of wood extractives, lignin and trace elements in pulp and paper mill wastewater before and after biological treatmentp[J]. Water Research, 2009, 43(13), 3 199-3 206.
[5] 周慧华,张安龙,赵登,等.固定化漆酶深度处理制浆造纸废水[J].水处理技术,2013,39(9):57-60.
[6] Sen Wang, An Long Zhang, Xin Ping Li, et al. Study on advanced treatment of pulping and papermaking process effluent by immobilized laccase[J]. Advanced Materials Research, 2011, 233-235:712-715.
[7] 张佳,张安龙,景立明.漆酶最佳固定化条件研究[J].中国造纸,2013,32(7):37-41.
[8] 赵亮亮,谌斌,李燕荣,等.红芝组成型漆酶学性质的研究[J].北方园艺,2010(5):138-140.
[9] 中野準三.木质素的化学[M].高洁,鲍禾,李忠正.北京:轻工业出版社,1988:519-523.
[10] 郑文爽.漆酶的固定化及其对偶氮染料的脱色降解[D].哈尔滨:东北林业大学,2012.
[11] 魏靖明,张志斌,冯华林,等.海藻酸钠作为药物载体材料的研究进展[J].化工新型材料,2007,35(8):20-22.
[12] 曹林秋.载体固定化酶原理、应用和设计[M].北京:化学工业出版社,2005:42-45.
[13] 吴立新,陈方玉.现代扫描电镜的发展及其在材料科学中的应用[J].武钢技术,2005,43(6):36-40.
[14] 廖乾初,蓝芬兰.扫描电镜分析技术与应用[M].北京:机械工业出版社,1990.
[15] 闫洪.扫描电子显微镜和 X 射线显微分析原理及在镀层测试上的应用[J].机电元件,1994,14(3):27-31.

【责任编辑:晏如松】

[10] Yahaya G. Separation of phenol from aqueous streams by a composite hyollow fiber based pervaporation process using polydimethyl siloxane (PDMS)/polyether-block-amide (PEBA) as two-layer membranes[J]. Separation Science & Technology, 2009, 44(12):2 894-2 914.
[11] Wu P, Brisdon B J, England R, et al. Preparation of modified difunctional PDMS membranes and a comparative evaluation of their performance for the pervaporative recovery of *p*-cresol from aqueous solution[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 206(1):265-275.
[12] 吴丽丽,周集体,张爱丽,等.膜萃取处理高浓度含苯胺废水[J].化工进展,2007,26(5):715-719.
[13] Chovau S, Dobrak A, Figoli A. Pervaporation performance of unfilled and filled PDMS membranes and novel SBS membranes for the removal of toluene from diluted aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 159(1-3):37-46.
[14] Hong H, Chen L, Zhang Q, et al. Acetic acid/water separation by pervaporation with silica filled PDMS membrane[J]. Polymer Engineering & Science, 2011, 51

(51):819-825.
[15] Yi S, Su Y, Wan Y. Preparation and characterization of vinyltriethoxysilane (VTES) modified silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membrane and its application in ethanol separation from dilute aqueous solution[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 360(1-2):341-351.
[16] Han S, Ferreira F C, Livingston A. Membrane aromatic recovery system (MARS): A new membrane process for the recovery of phenols from wastewaters[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 188(1):219-233.
[17] Mailhot H. Prediction of algal bioaccumulation and uptake rate of nine organic compounds by ten physico-chemical properties[J]. Environmental Science & Technology, 1987, 21(10):1 009-1 03.
[18] 王建宏,陈家庆,曹建树.硅橡胶复合膜回收烃类 VOCs 研究[J].环境工程,2010,28(S1):424-427.
[19] 乌志明,邓小川.盐析作用及其在盐卤分离中应用探讨[J].海湖盐与化工,2000,29(5):11-14.

【责任编辑:晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0012-04

电化学氧化法处理低浓度氨氮废水的研究

王家宏¹, 秦静静¹, 蒋伟群², 马宏瑞¹, 王 帅²

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 江苏蓝星化工环保有限公司, 江苏 宜兴 214200)

摘 要:以低浓度氨氮废水为研究对象,采用电化学氧化法,考察了电流密度、氯离子浓度、初始 pH 和氨氮浓度等对氨氮去除效果的影响. 结果表明:当初始氨氮浓度为 300 mg/L、电流密度为 20 mA/cm²、氯离子浓度为 5 000 mg/L、初始 pH 为 7~9、反应 50 min 时,氨氮可完全去除,其中,氨氮浓度对氨氮的去除效果影响不大. 在最佳工艺参数条件下,采用电化学氧化法处理实际废水,在反应 60 min 后废水中氨氮可完全去除,同时 TOC 去除率为 30%,能耗为 18 KW. h/t.

关键词:电化学氧化; 氨氮; 电流密度
中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A

Study of advanced treatment in low ammonia nitrogen water by electrochemical oxidation process

WANG Jia-hong¹, QIN Jing-jing¹, JIANG Wei-qun², MA Hong-rui¹, WANG Shuai²

(1. College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Jiangsu Lason Chemical Environment Protection Co., Ltd., Yixing 214200, China)

Abstract:In this study, the electrochemical oxidation was used in the treatment of low concentration ammonia nitrogen wastewater and its influence factors on the ammonia-nitrogen removal efficiency, such as the current density, the chloride ion concentration, the initial pH and the ammonia concentration were studied. The results showed that: ammonia can be completely removed in 50 min and the concentration of ammonia has little effect when the initial ammonia concentration was 300 mg/L, the current density was 20 mA/cm², the chlorine ion concentration was 5 000 mg/L, the initial pH was controlled in the range of 7~9. The electrochemical oxidation was used in the treatment of the practical wastewater at the optimum process parameters, ammonia nitrogen could be removed completely after 60 min, while the TOC removal rate was 30% and the energy consumption for wastewater treatment was 18 KW. h/t.

Key words:electrochemical oxidation; ammonia-nitrogen; current density

* 收稿日期:2015-12-04
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2013KTCL14); 陕西省科技厅社会发展科技攻关项目(2013K13-01-07); 陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1095)
作者简介:王家宏(1979—),男,河南信阳人,副教授,博士,研究方向:水处理技术

0 引言

污水处理工艺末端出水因可生化性较差,不利于进一步生物脱氮处理,经常面临出水氨氮超标问题,亟需寻找好的方法进行深度处理^[1-3]。目前,废水中氨氮的深度处理技术有:离子交换法,其再生废液处理难度大费用较高^[4];化学沉淀法,其药剂需求量大,容易造成二次污染^[5,6];折点加氯法,其会增加出水盐分^[7];植物修复法,其占地面积较大,受温度季节变化影响较大^[8];超滤膜、反渗透膜分离、臭氧活性炭等吸附过滤处理,其效果虽好,但对于常规污水处理厂难以得到广泛利用^[9]。

电化学氧化技术,因其可控性较强、占地面积小、易操作等优点,是能被工业化应用可能性最高的高级氧化技术之一。Soloveva 等^[10]利用电化学方法处理垃圾渗滤液,反应 240 min 后,废水中的氨氮得到全部去除,色度去除率亦达 82%;李德生等^[1]利用电化学方法对污水处理厂尾水进行深度处理,总 N、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率分别达到 54.90% 和 72.8%;何绪文等^[11]使用电催化氧化技术处理焦化废水,电解 30 min 后,出水氨氮值低于 15 mg/L,达到钢铁工业废水排放标准。

本实验通过对模拟废水的电解实验,研究了电流密度、氯离子浓度、初始 pH、氨氮浓度等对氨氮去除的影响,得到了最佳工艺运行参数,并对某化工厂末端 BAF(曝气生物滤池)工艺出水进行了电解实验,以期对化工废水深度处理提供技术参考。

1 实验部分

1.1 实验装置

电解实验选取析氯极板($\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$)为阳极、钛板为阴极,采用单阳极双阴极的极板组合形式进行实验。电解装置由电解槽、磁力搅拌器、直流稳压电源等组成,如图 1 所示。电解槽有效容积为 300 mL,阴阳极面积比为 1:1,尺寸为 40 mm×95 mm×2 mm,底部采用磁力搅拌器使溶液混合均匀。直流稳压电源可提供 0~20 A/0~30 V 电流和电压,本实验为稳流模式。

1.2 实验废水及分析方法

本实验所需模拟废水由 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (分析纯)、 NH_4Cl (分析纯)、 NaCl (分析纯)、去离子水配置而成。使用 H_2SO_4 或 NaOH 调解 pH;实验所需实际废水取自浙江嘉兴某化工厂 BAF 工艺出水,氨氮浓度为 303 mg/L,氯离子浓度为 5 248 mg/L,

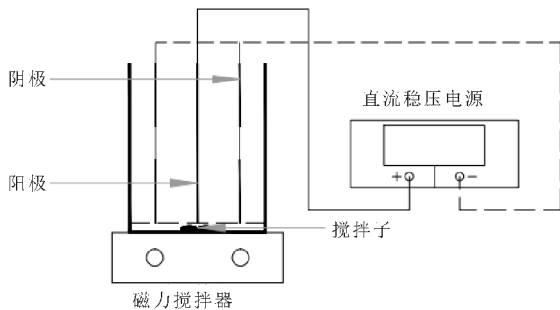


图 1 电解装置

TOC 含量为 80.51 ppm, pH 为 7.6。

本实验采取批次实验方法进行,间隔一段时间,取样分析测试。氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定,氯离子浓度采用硝酸银滴定法测定,TOC 采用 TOC 分析仪(TOC-V CPN)测试, pH 值用 pH 计(型号 pH-3C)测定。

2 结果与讨论

2.1 电化学氧化深度处理低浓度氨氮废水的优化工艺参数

2.1.1 电流密度的影响

电解实验在氨氮浓度为 300 mg/L、初始氯离子浓度为 3 000 mg/L、极板间距为 1 cm、初始 pH 为 6.32 等条件下进行,间隔 10 分钟取样测定氨氮含量,分析电流密度对氨氮去除的影响,其结果如图 2 所示。

从图 2 可以看到,电流密度越大,在相同电解时间内,氨氮的去除率越大,将氨氮去除完全所需时间越短。同时,结合图 3 可以看出,当电流密度越大,处理 1 吨废水所需能耗越高。当电流密度为 10 mA/cm^2 时,电解 130 min 可将氨氮全部去除,能耗为 18 KW·h/t;当电流密度为 30 mA/cm^2 时,将氨氮去除完全仅需 40 min,能耗为 32 KW·h/t。

电流密度越大,极板间得失电子越多,更多的氯离子将会被转化为活性氯,氨氮的降解速率会提高。但是,电流密度不能无限制增大,过大的电流密度将会导致电子的浪费,增加能耗,影响电流效率,同时也会降低电极的使用寿命^[12,13]。当电流密度高于 20 mA/cm^2 时,氨氮的去除率随电流密度的增加幅度变小,但能耗却随之大幅度增大。因此,本研究选取 20 mA/cm^2 为最佳电流密度,以进行后续实验。

2.1.2 氯离子浓度的影响

当氨氮浓度为 300 mg/L、电流密度为 20 mA/cm^2 时,研究氯离子浓度对氨氮去除的影响,其结果如图 4 所示。从图 4 可知,氯离子浓度越高,

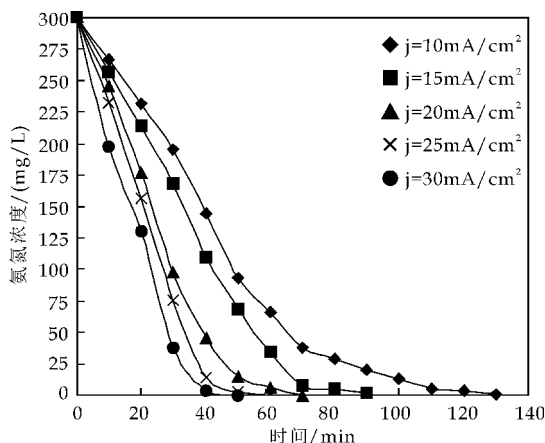


图 2 电流密度对氨氮降解的影响

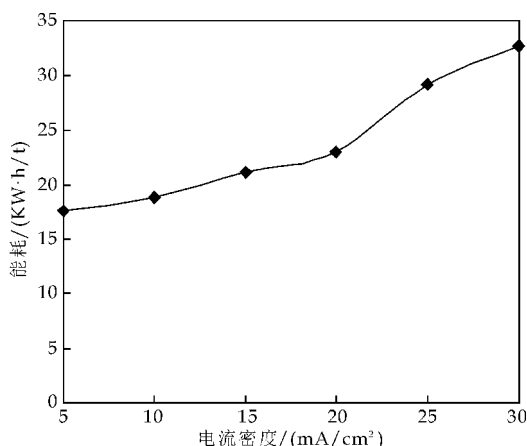


图 3 电流密度与能耗的关系

相同时间内氨氮去除得越多。结合图 5 可以看出,氯离子浓度越高,所需能耗越低。在电解过程中,间接氧化起非常重要的作用,氯离子浓度是影响氯气形成的重要因素^[14]。氯离子在阳极被氧化成氯气,氯气溶于水形成具有很强氧化能力的次氯酸和次氯酸根,最终将氨氮氧化为氮气从水中去除。故氯离子浓度越高,电解过程中产生的次氯酸越多,对氨氮的氧化就越快;同时,氯离子作为电解质,可以增大溶液的导电性,降低电能的消耗。但是,氯离子浓度不能无限制增大,在实际水处理中,氯离子的添加会增加药剂成本,同时会造成出水盐分过高。因此,应选择合适的氯离子浓度。

由图 4 和图 5 可知,当氯离子浓度从 4 000 mg/L 增加到 6 000 mg/L,氨氮的去除率增加幅度不大,同时能耗降低较少。因此,本研究选取 5 000 mg/L 为最佳氯离子浓度,以进行后续实验。

2.1.3 初始 pH 的影响

从图 6 可以看出,随着 pH 值的升高,氨氮去除效率逐渐增大,直至 pH=10 达到最大值,当 pH 值再继续增大时,氨氮的去除效率有所降低。这是因为在酸性条件下,氨氮在溶液中的存在形态以

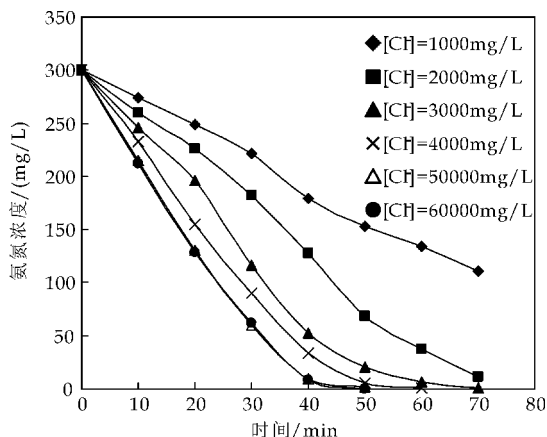


图 4 氯离子浓度对氨氮降解的影响

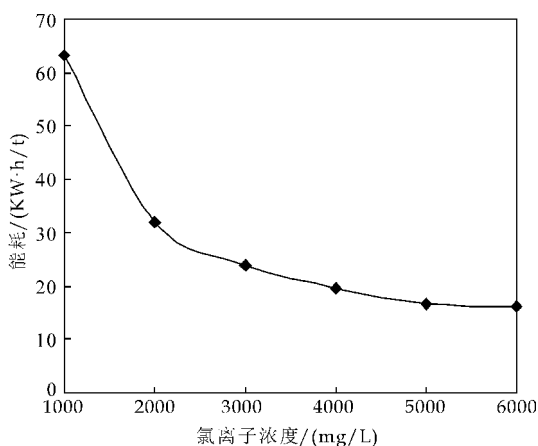


图 5 氯离子浓度与能耗的关系

NH_4^+ 为主, NH_4^+ 相比于 NH_3 不易被氧化,同时酸性条件下,电解产生的氯气容易溢出,导致溶液中氯离子减少,当 pH 增大时,氯气在水中的溶解度增大,水中的游离氯含量也随之增大,氨氮的去除效率也随之增大。但当 pH 继续增大时,次氯酸根不仅会发生还原反应,而且还会与次氯酸反应形成 ClO_3^- ,使溶液中的游离氯减少,从而降低氨氮的去除速率^[15,16]。

综上所述,电解去除氨氮,强酸性和强碱性条件都不适合氨氮的去除,这是因为只有在弱碱性条件下才能形成 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ 循环,使废水中的氯离子得到有效利用。因此,为保证电解体系具有较高的降解速率,pH 值应控制在 7~9 的弱碱性条件。

2.1.4 氨氮浓度的影响

图 7 显示了初始氨氮浓度对电催化去除氨氮的影响。由图 7 可知,在电流密度、初始氯离子浓度、初始 pH 相同的条件下,氨氮浓度随电解时间的变化曲线基本平行,这说明在其它条件都一致的情况下,单位时间去除氨氮的量基本保持一致,电化学氧化去除氨氮的反应为表观零级反应^[17]。当

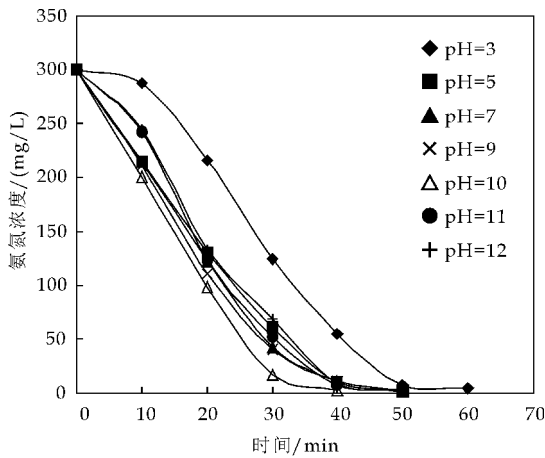


图 6 不同初始 pH 值对氨氮降解的影响

初始氨氮浓度增大时, 仅需同比延长电解反应时间, 即可实现氨氮的完全降解. 因此, 初始氨氮浓度对氨氮的去除影响不大.

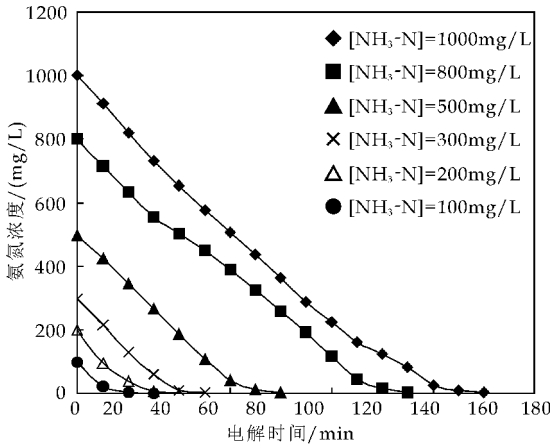


图 7 氨氮浓度对氨氮降解的影响

2.2 实际废水的深度处理

在电流密度为 20 mA/cm²、废水初始 pH 为 7.6、极板间距为 1 cm 等条件下进行电解实验, 对某化工厂 BAF 工艺出水进行了深度处理, 其废水处理结果如图 8 所示. 在电解 60 min 后, 氨氮浓度从 303 mg/L 降至 0, TOC 由初始的 80.51 mg/L 降至最终的 56.68 mg/L, TOC 去除率达 30%, 可满足当地污水处理站接收标准, 能耗为 18 KW. h/t. 在电解过程中, 可以明显观察到废水颜色由茶色变化到最终的无色.

因此, 该方法在实际废水深度处理中具有良好的效果, 不仅可以去除氨氮, 同时也可以降解有机物, 有效去除色度, 出水 pH 为中性, 可满足地区污水处理站接收标准.

3 结论

通过对模拟废水的优化工艺参数实验研究可

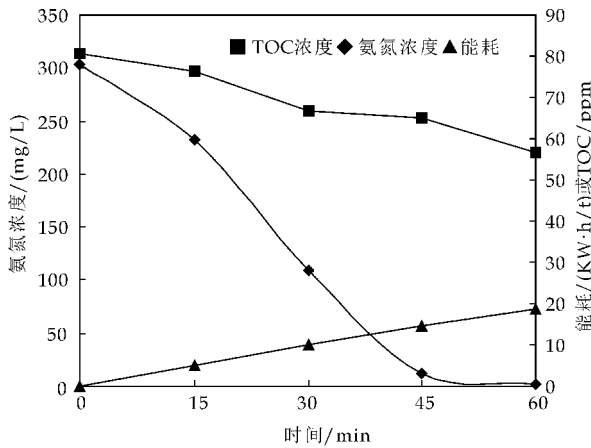


图 8 BAF 出水电解过程中氨氮、TOC、能耗随电解时间的变化情况

知: 电流密度和初始氯离子浓度对氨氮的降解影响较大, 电流密度越大, 氨氮的去除效果越好, 同时能耗也越高; 初始氯离子浓度越大, 氨氮去除效果越好, 能耗越低; pH 值对氨氮的去除影响不大, 但是弱碱性条件下明显优于强酸性和强碱性条件; 电催化去除氨氮的反应为表观零级反应, 当其它条件都一致的情况下, 初始氨氮浓度对氨氮的去除影响不大.

在电流密度为 20 mA/cm²、初始氯离子浓度为 5 000 mg/L、析氯极板做阳极钛板为阴极、极板间距为 1 cm、pH 在弱碱性等条件下, 对某化工厂 BAF 工艺出水进行深度处理, 在电解时间为 60 min 后, 氨氮浓度由初始的 303 mg/L 降至 0, TOC 去除率为 30%, 能耗为 18 KW. h/t.

参考文献

[1] 李德生, 范太兴, 申彦冰, 等. 污水处理厂尾水的电化学脱氮技术研究[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 1 084-1 092.

[2] Yi Qian, Xianghua Wen, Xia Huang. Development and application of some renovated technologies for municipal wastewater treatment in China[J]. Front. Environ. Sci. Engin. China, 2007, 1(1): 1-12.

[3] Pernetcoodrier B, Qi W, Liu H, et al. Sources and pathways of nutrients in the semi-arid region of Beijing-tian-jing China[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(10): 5 294-5 301.

[4] 杨 朗, 李志丰, 张 华, 等. 离子交换法与化学沉淀法联合处理氨氮废水[J]. 南京工业大学学报, 2012, 34(4): 110-113.

[5] Wang W, Tang X Q, Huang S L, et al. Ecological restoration of polluted plain rivers within the Haihe rivers basin in China[J]. Water Air and Soil Pollution, 2010, 211(1): 341-357.

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0016-04

端氨基超支化聚合物的中试研究

王学川, 高翔, 强涛涛

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘要:基于小试的反应原料和工艺条件,通过中试合成端氨基超支化聚合物($\text{NH}_2\text{-HBP}$),并通过正交试验,以产率和氨基含量为检测指标,对中试合成工艺参数进行优化.结果表明: $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 的最佳中试合成条件为 N,N -亚甲基双丙烯酰胺和二乙烯三胺(DETA)的摩尔比为 $1:1.2$ 、反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、总反应时间为 24 h ,相对于最佳小试合成条件,DETA 的用量和反应温度均有所提高; $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 的中试合成具有重复性和稳定性,平均产率为 90.23% ,平均氨基含量为 2.717 mmol/g ,变异系数均较低,但相对于 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 的最佳小试实验结果,产率和氨基含量稍有降低.

关键词:端氨基超支化聚合物; 中试; 产率; 氨基含量

中图分类号:TS529.2 **文献标志码:** A

Study on bulk production of amino-terminated hyperbranched polymers

WANG Xue-chuan, GAO Xiang, QIANG Tao-tao

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

Abstract:Based upon the raw materials and reaction conditions in bench-scale test,the amino-terminated hyperbranched polymers($\text{NH}_2\text{-HBP}$)was synthesized in bulk production. To optimize the synthesis process parameters were optimized through orthogonal test in which the yield and amino content were as indexes. The results showed that when the mol ratio of $\text{N,N}'$ -methylene bisacrylamide and diethylene triamine was $1:1.2$,the temperature was $80\text{ }^\circ\text{C}$ and reaction time was 24 h ,the $\text{NH}_2\text{-HBP}$ had the best yield and amino content. Compared with the optimal conditions of small scale synthesis of $\text{NH}_2\text{-HBP}$,the amount of DETA and temperature were improved. The bulk production of $\text{NH}_2\text{-HBP}$ had repeatability and stability. The average yield of $\text{NH}_2\text{-HBP}$ was 90.23% ,the average amino content of $\text{NH}_2\text{-HBP}$ was 2.717 mmol/g , and the coefficient of variation were low. But compared to the best synthesis result of $\text{NH}_2\text{-HBP}$ in small scale,the yield and amino content were slightly lower.

Key words: amino-terminated hyperbranched polymers; bulk production; yield; amino content

* 收稿日期:2015-12-10

基金项目:国家十二五科技支撑计划项目(2014BAE02B02); 陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2013KCT-08); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:王学川(1963—),男,山西芮城人,教授,博士生导师,研究方向:皮革绿色化学品制备及其作用机理

0 引言

超支化聚合物分子具有准三维球状的结构,分子外围有大量端基官能团,其分子链不易缠结,功能活性极高,具有良好的溶解性能和流变性能^[1-4],因此,超支化聚合物在皮革行业被广泛研究.端氨基超支化聚合物在皮革中应用,其可以赋予皮革更好的弹性,更丰满、更舒适的手感等^[5-7],而且端氨基超支化聚合物分子末端大量的端氨基可以提高染色革坯的阳电荷,提高革坯和染料或油脂之间的电位差,以利于增加阴离子染料的上染率和染色牢度^[8-10].此外,氨基还可以与醛基发生亲核加成反应,对坯革中的游离甲醛具有吸收去除作用^[11].

由于端氨基超支化聚合物的合成是通过“一步法”合成的,反应条件可控性高,因此,本文基于端氨基超支化聚合物的小试实验^[12],以正交试验方案对端氨基超支化聚合物的中试条件进行优化,研究端氨基超支化聚合物的中试合成条件与小试合成条件对产物的影响,并为产业化生产提供基础.

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

(1)主要原料:N,N-亚甲基双丙烯酰胺,工业品,上海金锦乐实业有限公司;二乙烯三胺,工业品,睢县鑫佳生物科技有限公司;水杨醛,AR,国药集团化学试剂有限公司;吡啶,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;甲醇钠,AR,天津市福晨化学试剂厂.

(2)主要仪器:S212-10L 型双层玻璃反应釜,上海一凯仪器设备有限公司;AL204 型电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;PHS-3C 型 pH 计,上海雷磁仪器厂;R206 型旋转蒸发仪,上海申生科技有限公司;201D 型恒温水油浴锅,西安予辉仪器有限公司;SHB-B95 型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司.

1.2 NH₂-HBP 的中试合成路线^[12]

控制双层玻璃反应釜的温度为 5℃~10℃,用水对二乙烯三胺进行稀释(二乙烯三胺和水摩尔比为 1:30),稀释后,称取一定量的 N,N-亚甲基双丙烯酰胺并加入双层玻璃反应釜中(反应釜示意图如图 1 所示),当 N,N-亚甲基双丙烯酰胺完全溶解后将温度提高至 60℃~80℃,反应 20~28 h,得到的淡黄色液体为端氨基超支化聚合物(NH₂-HBP).

1.3 NH₂-HBP 的合成条件优化

根据前期单因素试验的结果^[12],选取对 NH₂-HBP 的产率和氨基含量影响较大的因素水平做正交试验,对结果进行极差分析,以确定最佳的反应条件.正交试验因素水平表如表 1 所示.该优化研究中每次实验原料总量为 5 Kg,用于确定中试生产的工艺参数.

表 1 中试合成条件影响因素水平表

水平	A(MBA 和 DETA 的反应摩尔比)	B(反应温度/℃)	C(反应时间/h)
1	1:1.1	60	20
2	1:1.2	70	24
3	1:1.3	80	28

1.4 检测

1.4.1 产率和氨基含量的测定

氨基含量的测定方法为水杨醛法^[13];产率(W)的测定公式如下:

$$W/\% = \frac{M_C}{M_{MBA} + M_{DETA}} \times 100\%$$

(1)

式(1)中: M_C 为成品的质量,g; M_{MBA} 为单体 MBA 的质量,g; M_{DETA} 为单体 DETA 的质量,g.

1.4.2 中试工艺稳定性测定

中试工艺稳定性的测试是通过重复最佳中试工艺三次,通过对变异系数的计算来测试工艺的稳定性,变异系数越低说明工艺越稳定,变异系数小于 1%则实验稳定性高.变异系数的计算方法如下^[14]:

$$CV/\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

(2)

式(2)中:CV 为变异系数;S 为多次试验的标准偏差; \bar{X} 为多次试验的平均值;

1.4.3 NH₂-HBP 的产品质量指标的测定

NH₂-HBP 的固含量测定参照文献^[15];NH₂-HBP 的 pH 测定是通过 pH 计参照国家标准进行的^[16];NH₂-HBP 的电荷性参照文献^[17];NH₂-HBP 的水溶性测定是在 20℃和常压下,参照国家标准进行^[18].

2 结果与讨论

2.1 NH₂-HBP 的中试条件优化

在单因素试验基础上,以产率和氨基含量为考察指标,采用 L₉(3³)正交设计进行试验,优化出最佳的反应温度、反应时间和 $n(\text{MBA}) : n(\text{DETA})$,试验结果见表 2 所示,方差分析见表 3、表 4 所示.

表 2 正交试验结果

	序号	A(MBA 和 DETA 的反应 摩尔比)	B (反应温度/℃)	C (反应时间/h)	空列	产率/%	氨基含量 /(mmol/g)
产率	1	1	1	1	1	77.83	1.97
	2	1	2	2	2	84.9	2.38
	3	1	3	3	3	85.98	2.46
	4	2	1	2	3	83.56	2.32
	5	2	2	3	1	89.44	2.69
	6	2	3	1	2	88.93	2.54
	7	3	1	3	2	85.25	2.4
	8	3	2	1	3	85.53	2.41
	9	3	3	2	1	89.85	2.67
	K_1	248.71	246.64	252.29	257.12		
氨基含量	K_2	261.93	259.87	258.31	259.08	$T=771.27$	
	K_3	260.63	264.76	260.67	255.07	$P=66\ 095.268\ 1$	
	k_1	82.9	82.21	84.1	85.71	$Q=66\ 204.377\ 3$	
	k_2	87.31	86.62	86.1	86.36		
	k_3	86.88	88.25	86.89	85.02		
	极差 R	4.41	6.04	2.79	1.34		
	SS_j	35.393 9	58.586 6	12.448 3	2.680 5		
	K_1	6.81	6.69	6.92	7.33		
	K_2	7.55	7.48	7.37	7.32	$T=21.84$	
	K_3	7.48	7.67	7.55	7.19	$P=52.998\ 4$	
氨基含量	k_1	2.27	2.23	2.31	2.44	$Q=53.364$	
	k_2	2.52	2.49	2.46	2.44		
	k_3	2.49	2.56	2.52	2.4		
	极差 R	0.25	0.33	0.21	0.04		
	SS_j	0.111 3	0.180 1	0.070 2	0.004 1		

表 2 为正交试验设计及结果. 由 R 值可以判断出各因素对 NH₂-HBP 产率的影响,影响的主次顺序为: B 反应温度>A 反应摩尔比>C 反应时间,最佳优化条件为 A₂B₃C₃,即 n(MBA):n(DETA)为 1:1.2、反应温度为 80℃和反应时间为 28 h.

以 NH₂-HBP 的氨基含量为指标,反应条件的影响主次顺序为: B 反应温度>A 反应摩尔比>C 反应时间,最佳优化条件为 A₂B₃C₃,即 n(MBA):n(DETA)为 1:1.2、反应温度为 80℃和反应时间为 28 h.但是由于对产率和氨基含量来说,反应时间的极差都较小,尤其是 C₂和 C₃的平均值差距不大,增加反应时间会增加能源消耗,因此,优化得到 NH₂-HBP 的最佳合成条件为反应摩尔比为 1:1.2、反应温度为 80℃、总反应时间为 24 h.

表 3 和表 4 分别为产率和氨基含量的方差分析结果,查得临界值 $F_{0.05}(2,2)=19.00$, $F_{0.025}(2,2)=39.00$, $F_{0.01}(2,2)=99.00$. 所以对于产率来说,在给定的显著性水平 $\alpha=0.05$,因素 B 对产率的结果具有显著性影响;对于氨基含量来说,给定的显著性水平 $\alpha=0.025$,因素 B 对氨基含量的结

果具有显著性影响,因此因素 B 对两个考察指标均有显著性影响,在反应过程中应注意对温度的控制.

表 3 产率的方差分析结果

项目	A	B	C	空列 e
MS_j	17.697	29.293	6.224	1.34
df_j	2	2	2	2
F_j	13.207	21.86	4.645	
显著性		*		

表 4 氨基含量的方差分析结果

项目	A	B	C	空列 e
MS_j	0.056	0.09	0.035	0.002
df_j	2	2	2	2
F_j	28	45	17.5	
显著性		*		

2.2 验证试验

称取同批次的原料三份,按照优选的中试工艺进行重复性试验,结果见表 5 所示.从表 5 可以看出,三次重复试验的产率和氨基含量稳定,产率平均值为 90.23%,变异系数为 0.051%;氨基含量平均值为 2.717 mmol/g,变异系数为 0.766%.因为产率和氨基含量的变异系数均小于 1%,说明 NH₂-HBP 的中试合成重复性好,工艺稳定可行.

中试制备 NH₂-HBP 的产品质量指标如表 6 所示,经测定 NH₂-HBP 具有阳离子性,其水溶性良好。

表 5 最佳工艺的验证试验结果

指标	重复 1	重复 2	重复 3	平均	变异系数 /%
产率/%	90.24	90.27	90.18	90.23	0.051
氨基含量 (mmol/g)	2.71	2.70	2.74	2.717	0.766

表 6 NH₂-HBP 的产品质量指标

项目	测定结果
色泽	淡黄色液体
气味	稍有刺激性氨臭味
固含量/%	31.0±2.0
pH(10%水溶液)	10~11
电荷	阳离子
水溶性	良好

2.3 NH₂-HBP 中试和小试实验结果对比

表 7 为 NH₂-HBP 中试和小试实验的对比结果。由表 7 可知,NH₂-HBP 最佳中试条件和最佳小试条件具有一定的差异,其中 MBA 和 DETA 摩尔比由小试的 1:1.1 改变为 1:1.2,反应温度由小试合成的 70℃改变为 80℃,反应时间基本不变。这是由于随着反应釜容量的增加,反应釜的机械作用变小,为了使 MBA 反应完全,因此适当提高 DETA 的用量和反应温度能促进反应向正反应方向移动,而反应时间对反应平衡影响不大。所以,相对于小试合成,NH₂-HBP 中试合成的最佳 DETA 用量和最适反应温度均有所提高。

NH₂-HBP 中试合成的产率和氨基含量均较小试合成稍有降低,产率降低了 0.93%,氨基含量降低了 1.02%。这是由于虽然增加了 DETA 的用量和反应温度,但是机械作用对反应平衡的影响更大,最终导致 NH₂-HBP 中试合成的产率和氨基含量均相对减小。

表 7 NH₂-HBP 中试和小试实验的对比结果

项目	NH ₂ -HBP 中试	NH ₂ -HBP 小试
反应器及容量	10 L 反应釜	500 mL 三口烧瓶
单次产量/kg	5.6	0.29
MBA 和 DETA 的反应摩尔比	1:1.2	1:1.1
反应温度/℃	80	70
反应时间/h	24	24
产率/%	90.23	91.16
氨基含量/(mmol/g)	2.717	2.83

3 结论

NH₂-HBP 的最佳中试条件为 MBA 和 DETA 摩尔比为 1:1.2、反应温度为 80℃、总反应时间为 24 h,相对于 NH₂-HBP 的最佳小试合成条件,DETA 的用量和反应温度均有所提高。NH₂-HBP 的反应温度对产率和氨基含量都具有显著性影响;NH₂-HBP 的中试合成具有重复性和稳定性,平均

产率为 90.23%,平均氨基含量为 2.717 mmol/g,变异系数均较低,但相对 NH₂-HBP 的最佳小试实验结果,产率降低了 0.93%,氨基含量降低了 1.02%。

参考文献

[1] Zhang Fen, Chen Yuyue, Zhang Desuo, et al. Preparation and properties of amino-terminated hyperbranched polymers and its quaternary ammonium salt[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(8): 141-144.

[2] C Gao, D Yan. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(7): 183-275.

[3] K. Inoue. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(4): 453-571.

[4] Cao Qi, Liu Pengsheng. Hyperbranched polyurethane as novel solid-solid phase change material for thermal energy storage[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(11): 2 931-2 939.

[5] 陈华林, 刘白玲, 罗 荣. 超支化聚合物皮革复鞣剂的合成及应用[J]. 中国皮革, 2007, 36(15): 13-16.

[6] 魏 东. 超支化聚合物的制备及复鞣性能研究[J]. 中国皮革, 2014, 43(3): 15-19.

[7] 相巧明, 柴玉叶, 万祥祥, 等. 超支化聚合物皮革复鞣填充剂的制备及应用[J]. 中国皮革, 2012, 41(13): 32-35, 40.

[8] 张金伟, 巩 凡, 付美梅, 等. SF 固色剂在染色工艺中的应用研究[J]. 中国皮革, 2014, 43(15): 24-27.

[9] 马建中, 吕秀娟, 高党鸽, 等. 单体种类对季铵盐羧酸型复鞣固色剂性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(18): 2 654-2 658.

[10] Ren Longfang, Zhang Xiaofeng, Wang Xuechuan, et al. Study on the effect of collagen color fixing agent on leather dyeing performance[J]. Advanced Materials Research, 2012, 393-395: 1 492-1 496.

[11] 王亚平, 曹 慧, 刘子龙, 等. 端氨基超支化聚酰胺-胺皮革游离甲醛捕获剂的合成[J]. 中国皮革, 2011, 40(17): 1-4.

[12] Longfang Ren, Guohui Zhao, Xuechuan Wang, et al. Synthesis of amino-terminated hyperbranched polymers and their application in microfiber synthetic leather base dyeing[J]. Textile Research Journal, 2013, 83(4): 382-395.

[13] 张志贤, 张瑞镐. 有机官能团定量分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.

[14] 何有节, 赵 隽, 石 碧, 等. 含栲胶铬鞣废液含铬量测定方法研究[J]. 皮革科学与工程, 2003, 13(6): 14-18.

[15] GB/T 2793-1995, 胶粘剂不挥发物含量的测定[S].

[16] GB/T 9724-2007, 化学试剂-PH 值测定通则[S].

[17] 王云芳. 阳离子复鞣剂 PAEU 的合成研究[J]. 皮革科学与工, 2006, 16(2): 62-64.

[18] GB/T 27841-2011, 工业用化学品-具有高溶解性的固体和液体水溶性测定-烧瓶法[S].

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0020-05

含氟蓖麻油基水性聚氨酯的制备及性能

强涛涛¹, 唐 华¹, 李 洋²

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院 合成革与皮革绿色化学品研究所, 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:以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃(PTMG, $M_n=2\ 000$)等为主要原料,以蓖麻油(C. O)及含氟二元醇($Rf(OH)_2$, $M_n=387$)为改性剂,采用丙酮法制得了含氟蓖麻油基水性聚氨酯乳液(CFWPU). 通过正交试验设计考察了 C. O、 $Rf(OH)_2$ 用量及加入方式对水性聚氨酯乳液以及胶膜性能的影响,并采用红外光谱(FT-IR),X 射线(XRD)及原子力显微镜(AFM)等分析研究了聚合体系的结构及性能. 结果表明:采取 C. O 先加入、 $Rf(OH)_2$ 后加入的方式,当 C. O 用量为 5%(以 IPDI 和多元醇总质量计)、 $Rf(OH)_2$ 用量为 4% 时,所得 CFW-PU 乳液和胶膜综合性能较好,其胶膜吸水率降至 1.8%,胶膜拉伸强度达到 23.91 MPa;XRD 测试表明 CFWPU 胶膜的结晶度增加,结晶形式发生了微小程度的转变;AFM 测试表明 CFWPU 存在不均匀的多相结构,改性后微相分离程度减小.

关键词:蓖麻油; 有机氟; 水性聚氨酯; 改性
中图分类号:TQ323.8 **文献标志码:**A

Synthesis and properties of fluoride castor oil-based waterborne polyurethane

QIANG Tao-tao¹, TANG Hua¹, LI Yang²

(1. College of Resources and Environment, Institute of Green Chemicals for Leather & Synthetic Leather, 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 fluoride castor oil-based waterborne polyurethane was prepared by isophorone diisocyanate (IPDI), polyethylene tetrahydrofuran (PTMG, $M_n=2\ 000$) as raw material, castor oil (C. O) and fluoride glycol ($Rf(OH)_2$, $M_n=387$) as the modifier. Discusses the effects of C. O, $Rf(OH)_2$ content and the way on the properties of polyurethane emulsion and films by orthogonal experiment design. Structure and properties of the polymer were studied by FT-IR, XRD and AFM. The results showed that: When the content of C. O was 5%, the content of $Rf(OH)_2$ was 4% and by the way of adding C. O firstly $Rf(OH)_2$ secondly, the CFW-PU emulsion showed a stable performance. Water absorption of the CFWPU films was 1.8%, the tensile strength is 23.91 MPa. XRD test showed that the crystallinity of CFWPU film increased, the crystalline form has changed in small degree. AFM test showed that mul-

* 收稿日期:2015-11-09
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2011SZS007); 陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2013KCT-08); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04)
作者简介:强涛涛(1980—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:超支化聚合物合成及应用、超细纤维合成革化学品

tipphase structure existed in the CFWPU, the degree of miro phase separation reduced after modified.

Key words: castor oil; organic fluorine; waterborne polyurethane; modified

0 引言

水性聚氨酯以水为溶剂,具有环保、节能、运输安全及工作环境好等优点,在涂料、胶黏剂、皮革、纺织涂层、整理及泡沫等行业正发挥着越来越重要的作用。但是,单一水性聚氨酯在应用上存在耐水性差、耐热性不佳、硬度低等缺陷,故为提高其综合性能,水性聚氨酯的改性研究已成为了研究热点^[1-4]。目前,关于有机氟和蓖麻油双重改性水性聚氨酯鲜有报道。

蓖麻油是一种天然可再生植物油,易降解,来源广泛,其中羟基的平均官能度为 2.7,可与异氰酸酯基反应形成交联结构,提高了涂膜的机械性能,其较长的非极性烷烃结构使涂膜具有良好的耐水性,同时赋予胶膜良好的柔韧性和耐曲挠性且具有潜在的生物降解性^[5]。

氟原子具有极强的电负性,原子半径较小,能有效地对碳链进行屏蔽保护,可赋予氟碳类化合物极佳的物理性能,如疏水性、耐油性、润滑性、耐热性、化学品稳定性以及良好的生物相容性^[6-8]。

因此,可通过引入含氟二元醇来降低涂膜的表面张力,通过 C. O 与异氰酸酯基反应来提高交联密度、增强涂膜的耐水性和强度。该两者共同改性可制得强度良好、防水效果亦好的含氟蓖麻油基水性聚氨酯(CFWPU)。基于此,本文对含氟蓖麻油基水性聚氨酯的制备及其结构和性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

(1)主要试剂:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMG, $M_n=2\ 000$)、丙酮、蓖麻油(C. O)、含氟二元醇 Rf(OH)₂ ($M_n=387$)、二羟甲基丙酸(DMPA)、三乙胺(TEA),均为分析纯试剂。实验用水为蒸馏水。

(2)主要仪器:傅立叶红外光谱仪,型号 VERTE70,德国布鲁克 Bruker 公司,波谱范围 $7\ 500\sim 370\text{ cm}^{-1}$,分辨率 0.07 cm^{-1} ;综合热分析仪,型号 STA 409PC,德国耐茨公司,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 气保护;拉力试验机,型号 GT-7010-AE,台湾高铁检测仪器有限公司;X 光衍射仪,型号 D/MAX2200PC,日本理

光,衍射角度 $2^\circ\sim 50^\circ$;原子力显微镜,型号 SPI3800N/SPA400,日本精工。

1.2 含氟蓖麻油基水性聚氨酯的合成

将 16.2 g IPDI 及真空脱水后的 PTMG 38.8 g 混合,加入带有搅拌器、冷凝管的干燥反应釜中,并加一定量的催化剂,混合均匀后升温至 $85\text{ }^\circ\text{C}$,反应 1 h;接着加入定量的 C. O、Rf(OH)₂ (其中 C. O、Rf(OH)₂ 的加入方式见表 1 所示)继续反应 1 h;再加入 2 g 氮甲基吡咯烷酮溶解的 DMPA 进行扩链, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 左右反应 2.5 h 后,得到-NCO 封端的 CFWPU 溶液;再加入适量丙酮和三乙胺,中和 15 min 后,降温至室温,剧烈搅拌(约 $600\sim 1\ 000\text{ r}/\text{min}$)下缓慢加入蒸馏水,高速乳化 $20\sim 30\text{ min}$,得到固体质量分数 30% 的 CWPU 乳液;减压蒸馏脱离丙酮后即得 CWPU 产品。

WPU 乳液合成不加入 C. O、Rf(OH)₂,其方法同上所述。

1.3 胶膜的制备

将 CFWPU 和 WPU 乳液分别缓慢倒在玻璃模具上流延成膜,室温放置 48 h 后放入烘箱中烘干,烘箱温度恒定在 $60\text{ }^\circ\text{C}$,得到胶膜。

1.4 测试与表征

1.4.1 乳液稳定性测定

离心稳定性:采用离心沉淀法测试乳液离心稳定性,其测试条件为 $3\ 000\text{ rpm}$, 30 min ,乳液不产生分层或沉淀即判通过。

1.4.2 红外光谱表征(FT-IR)

采用德国 Bruker 公司带衰减全反射(ATR)附件的 VERTE70 型傅立叶变换红外光谱仪,分析胶膜的结构特征。

1.4.3 胶膜吸水率测试

将 WPU 胶膜剪成 $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 的正方形,放于真空干燥箱中烘至恒重,准确称量其质量记为 m_1 ,然后把胶膜放置于足量纯净水中,室温下浸泡 24 h 后取出,用滤纸吸去胶膜表面的游离水份,迅速称量胶膜质量记为 m_2 ,按式(1)计算胶膜吸水率。

$$\text{吸水率}\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.4.4 X 射线衍射(XRD)分析

采用日本理光 D/MAX2200PC 型 X 射线衍射

仪测定胶膜结晶性能,其扫描速度为 4 °/min,2-ζ 角范围为 5 °~60 °.

1.4.5 原子力显微镜分析(AFM)

取少量成膜后的样品,采用日本精工 SPA400-SPI30N 型原子力探针显微镜(AFM)观察聚氨酯材料的表面形貌,其测试温度为 25 °C,扫描速率为 1 Hz,观察范围为 2 μm×2 μm.

1.4.6 胶膜物理机械性能分析

将膜裁剪成标准尺寸的哑铃形状,采用台湾高铁科技股份有限公司生产的 GTS-2000-S 型伺服系统拉力机,测试胶膜的拉伸强度(σ/MPa)和断裂伸长率(ε/%),测量点不少于三处,取其平均值,其拉伸速率为 100 mm/min.

由式(2)~(3)计算胶膜的拉伸强度和断裂伸长率.

拉伸强度 (MPa) = 断裂负荷值 (N) / 胶膜厚度 (mm) × 胶膜宽度 (mm) (2)

断裂伸长率 (%) = 绝对长度 (mm) / 夹持长度 (mm) (3)

2 结果与讨论

2.1 C、O、Rf(OH)₂ 用量与加入方式对水性聚氨酯乳液以及胶膜性能的影响

对 WPU 进行改性时,不同的改性剂用量对聚合物的性能会有不同的影响.而 C、O 平均官能度为 2.7,反应过程中可形成交联结构,若在预聚后加入,会因聚合物分子量过大而造成反应体系黏度太大,不利于反应的进行;此外小分子 Rf(OH)₂ 醇类反应相对缓和,故应选择在预聚阶段加入改性剂.

为了考察 C、O、Rf(OH)₂ 的用量及加入顺序对聚合物性能的影响,找出较好的生产条件或最优参数组合,本文特进行了以 C、O 含量(%）、Rf(OH)₂ 含量(%）、C、O 和 Rf(OH)₂ 的添加顺序等为因素的三因素三水平正交试验.其试验因素与水平及正交试验设计与结果分别见表 1、表 2 所示.

表 1 试验因素与水平

水平	因素		
	A C、O 含量/%	B Rf(OH) ₂ 含量/%	C C、O、Rf(OH) ₂ 添加顺序
1	3	2	1 (C、O 先, Rf(OH) ₂ 后)
2	4	3	2 (Rf(OH) ₂ 先, C、O 后)
3	5	4	3 (Rf(OH) ₂ 、C、O 同时加入)

表 2 正交试验设计与结果

列号	因素			实验结果		
	A	B	C	胶膜吸水率/%	胶膜拉伸强度/MPa	乳液离心稳定性
1	3	2	1	5.0	20.03	稳定
2	3	3	2	3.8	11.36	稳定
3	3	4	3	2.0	18.59	稳定
4	4	2	2	2.5	15.29	稳定
5	4	3	3	3.5	18.36	稳定
6	4	4	1	1.6	22.00	稳定
7	5	2	3	4.5	26.83	稳定
8	5	3	1	4.0	20.52	稳定
9	5	4	2	2.2	23.62	稳定

试验结果如表 3 所示.在表 3 中, K 为因素试验结果之和,如 K₁ = 5.0 + 3.8 + 2.0; k 为因素试验结果之和的均值,如 k₁ = K₁ / 3 .一般用来反映同一个因素的各个不同水平对试验结果影响的大小,并以此确定该因素应取的最佳水平.

用 R (极差 = 平均提取量的最大值 - 平均提取量的最小值) 来反映各因素的水平变动对试验结果影响的大小.极差大表示该因素的水平变动对试验结果影响大,极差小表示该因素的水平变动对试验结果影响小.

由表 3 可得到影响胶膜吸水率及其拉伸强度的主要因素.主要因素应取最好水平,而次要因素则应根据性能、成本、时间等方面统筹考虑来选取适当水平.由此得到各因素的最佳搭配为: A₂ B₃ C₁ 和 A₃ B₃ C₁, 即最佳工艺应按此条件进行试验.

表 3 试验结果分析

K 值	胶膜吸水率/%			胶膜拉伸强度/MPa		
	A	B	C	A	B	C
K ₁	10.8	12	10.6	48.98	62.15	62.54
K ₂	7.6	11.3	8.5	55.66	50.24	50.27
K ₃	10.7	5.8	10.0	70.97	63.21	56.78
k ₁	3.6	4.0	3.5	16.33	20.72	20.85
k ₂	2.5	3.7	2.8	18.55	16.75	16.75
k ₃	3.5	1.9	3.3	23.65	21.07	18.93
R	1.1	2.1	0.7	7.32	4.32	4.1
较优水平	A ₂	B ₃	C ₂	A ₃	B ₃	C ₁
主次因素	B	A	C	A	C	B

在正交表的 9 次试验中,实验 6 是 A₂ B₃ C₁, 而 A₃ B₃ C₁ 并没有出现,通过做补充试验,其所得结果如表 4 所示.由表 4 可以看出,经双重改性后,胶膜的耐水性及机械强度都有明显地提高.其中,补充实验 CFWPU (A₃ B₃ C₁) 得到胶膜的吸水率为 1.8%,机械强度达到 23.91 MPa,大于正交试验 A₂ B₃ C₁ 结果中的 22 MPa,其综合性能较优.

综合考虑,选择 C、O 用量 5%、Rf(OH)₂ 用量 4%、C、O 先加入 Rf(OH)₂ 后加入的方式,即可获

得综合性能良好的胶膜。

表 4 最优组合试验结果

产品	胶膜吸水率/%	胶膜拉伸强度/MPa
WPU	8.4	11.25
CFWPU(A ₂ B ₃ C ₁)	1.6	22.00
CFWPU(A ₃ B ₃ C ₁)	1.8	23.91

改性后聚合物胶膜耐水性提高的主要原因是：
(1)C、O 中羟基的平均官能度为 2.7，可与异氰酸酯基反应形成交联结构，随着 C、O 含量的增加，交联密度增大，使得分子间间隙变小，有效地阻止了水分子的进入，从而提高了耐溶胀性能，耐水性亦得到了提高。

(2)氟元素的表面能低，为疏水性原子，含氟链段能够向表面迁移，导致了材料表面氟元素聚集，从而耐水性增强。

改性后胶膜机械性能提高的原因是 C、O 引入聚合物体系后，提高了体系的交联度，使聚合物中出现体型结构分子，在外力作用下，分子链间滑动受阻，拉伸强度变大。因此，适度的交联，有助于提高聚合物的机械强度。

2.2 红外光谱表征

图 1 显示了 Rf(OH)₂ 及 CFWPU 胶膜的红外光谱。从图 1 可以看到，Rf(OH)₂ 谱图在 3 250~3 500 cm⁻¹ 存在 -OH 的吸收峰，在 2 791 cm⁻¹ 处有脂肪族 C-H 的吸收峰，以及在 1 122 cm⁻¹ 左右有 C-F 键的伸缩振动峰，在 617 cm⁻¹ 处有 C-F 键的弯曲振动峰；在 CFWPU 胶膜的红外光谱图中，3 330 cm⁻¹ 左右出现了 N-H 伸缩振动特征吸收峰，在 1 711 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰为氨基甲酸酯中 C=O 的伸缩振动吸收峰，在 1 098 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰为 C-O-C(脂肪族醚)的特征吸收峰。因此，可判断聚合物中具有 O=C-N-H 结构，证明了氨酯键的存在，这说明反应生成了聚氨酯。

此外，CFWPU 胶膜的红外光谱图中 3 250~3 500 cm⁻¹ 处的 -OH 特征峰消失，2 268 cm⁻¹ 处没有 -NCO 的伸缩振动峰，这说明了体系中没有剩余的 -NCO。这些都表明 -NCO 和 -OH 全部反应生成氨基甲酸酯基。同时，在 2 930 cm⁻¹ 附近出现的较尖锐的吸收峰，为连接在双键上的 C-H 特征吸收峰，在 1 455 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 -CH₂- 的弯曲振动吸收峰，在 1 366 cm⁻¹ 附近出现了一 CH₃ 的弯曲振动吸收峰，在 577 cm⁻¹ 处存在蓖麻油长烷烃链的特征吸收峰，在 805 cm⁻¹ 附近出现吸收峰，是由 -CF₃ 摇摆振动引起的。

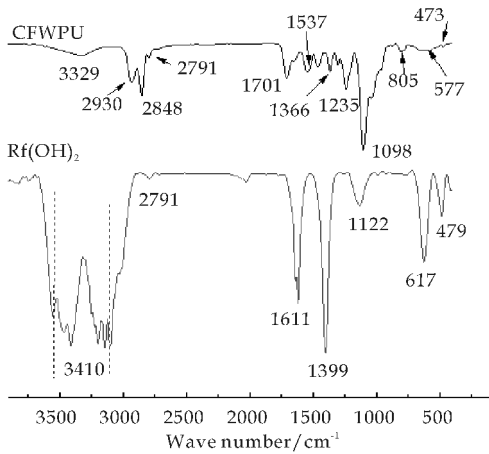


图 1 Rf(OH)₂ 和 CFWPU 的红外光谱图

综合上述分析可知，有机氟及蓖麻油成功引入到了聚合物体系中，合成了含氟蓖麻油基聚氨酯乳液。

2.3 XRD 分析

聚氨酯是一种嵌段聚合物，由硬段和软段组成。当硬段和软段各自分别聚集在一起时，能形成各自的结晶微区。聚氨酯材料的结晶微区表现为薄膜 XRD 曲线上的结晶衍射峰^[9-11]。蓖麻油的引入，改变了聚氨酯材料中分子链的堆砌结构，从而对其结晶性产生了影响。本实验通过 X 射线衍射分析测定了其结晶行为，研究了 C、O、Rf(OH)₂ 的引入对聚氨酯材料结晶性的影响。

图 2 为 WPU 及 CFWPU 乳胶膜的 XRD 图谱。由图 2 可见，两者图谱之间并无太大差异，没有明显的尖锐峰，均在 10°~30° 范围内呈现出一个宽的弥散峰，在 2θ=20° 附近有微弱结晶峰。但是，曲线 CFWPU 的结晶峰尖锐程度较强，结晶能力较强^[12]。这是因为 Rf(OH)₂ 的加入能够形成更多的氢键，使分子链段形成了更高的有序结构，从而使得结晶度提高。随着结晶能力增强，分子链排列紧密有序，分子间相互作用力增加，链段运动变得困难，这也印证了改性之后聚合物胶膜拉伸强度增大。

2.4 微观形貌分析

AFM 技术是研究高分子材料相分离的有效手段。AFM 相图的原理是以材料软硬度和摩擦力的差异而成像。因此，它可以排除表面粗糙度的影响，起到边缘增强的效果，同时还可避免表面形貌平面图可能因宏观不平整而引起的假相，真实地反映了材料组成结构情况^[13]。

多相多组分体系的各组分的分子间力并不相同，而且相与相之间的分子间力又有所不同。可采

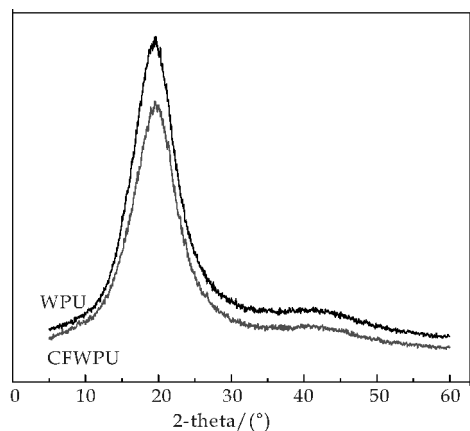
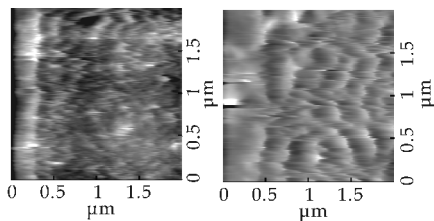


图 2 WPU 和 CFWPU 的 XRD 图谱

用 AFM 连续测定多相多组分体系中分子间力的力场分布,以用来研究相的分散程度及相容情况^[14,15]. WPU 中两相的模量不同,通过 AFM 相图可考察样品中模量不同的相所在区域,从而可考察出 WPU 材料两相的相容性.

本实验采用原子力显微镜分别观察了 WPU、CFWPU 胶膜的 AFM 相图,其观察结果如图 3 所示,观察范围为 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$.



(a)WPU 相图 (b)CFWPU 相图

图 3 WPU 和 CFWPU 的 AFM 相图

聚氨酯是由软段和硬段嵌段组成的高分子聚合物.在 AFM 相图中,颜色较亮的区域为胶膜中的硬段相,暗区为胶膜中的软段相^[16].

由图 3 可以看到,两种物质的 AFM 相图中亮区和暗区相互交替,表明两种材料都存在适量的微相分离,其中 WPU 相图中有明显的亮斑点,说明 WPU 硬段相有部分聚集.由图 3 还可以看出,图 3(a)中亮区和暗区的界限很明显,图 3(b)中亮区和暗区分布的均匀程度增加,相界面模糊.这主要是因为聚氨酯结构中,硬段由于氢键作用会聚集,造成软硬段的微相分离;而 C. O 的加入,可将支化点引入水性聚氨酯,形成了部分网状结构,分子链间的相互缠绕减小了聚合物的微相分离.

3 结论

以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃(PTMG, $M_n=2\ 000$)为主要原料,以蓖麻油(C.

O)、含氟二元醇($\text{Rf}(\text{OH})_2$, $M_n=387$)为改性剂,设计正交试验确定了最佳合成条件:C. O 用量为 5%(以 IPDI 和多元醇总质量计)、 $\text{Rf}(\text{OH})_2$ 用量为 4%,采用 C. O 先加入 $\text{Rf}(\text{OH})_2$ 后加入的方式,可获得综合性能良好的胶膜.

(1)采用 FT-IR 对 CFWPU 的结构进行了表征.其分析表明,C. O、 $\text{Rf}(\text{OH})_2$ 已经成功地接入了 WPU 链段中,反应按预期路线进行.

(2)耐水性测试表明,经 C. O、 $\text{Rf}(\text{OH})_2$ 双重改性后,胶膜吸水率达到 1.8%,其耐水性得到了明显改善.

(3)机械性能测试结果表明,经最佳条件改性后,胶膜的拉伸断裂强度达 23.91 MPa.改性使得胶膜在具有较好的拉伸强度前提下,还具有很好的耐水性.

(4)XRD、AFM 测试结果表明,经改性后,胶膜内部的结晶形态发生了转变,CFWPU 胶膜的结晶度提高.C. O、 $\text{Rf}(\text{OH})_2$ 的适当加入,减小了聚合物的微相分离.

参考文献

- [1] El Molla M M. Synthesis of polyurethane acrylate oligomers as aqueous UV-curable binder for inks of ink jet in textile printing and pigment dye-ing[J]. Dyes and Pigments, 2007, 74(2): 371-379.
- [2] Silva M C, Takahashi J A, Chaussy D, et al. Composites of rigid polyurethane foam and cellulose fiber residue[J]. Applied Polymer Science, 2010, 117(6): 3 665-3 672.
- [3] Anna Andersson, Stefan Lundmark, Anders Magnusson, et al. Vibration and acoustic damping of flexible polyurethane foams modified with a hyperbranched polymer[J]. Cellular Plastics, 2010, 46(1): 73-93.
- [4] Rui Xie, Debkumar Bhattacharjee, John Argyropoulos. Polyurethane elastomers based on 1,3-an-dl,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane[J]. Applied Polymer Science, 2009, 113(3): 839-848.
- [5] 王学川, 宗奕珊, 强涛涛. 无皂蓖麻油基聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(15): 15 070-15 074.
- [6] 杨文龙, 杨建军, 张建安, 等. 含氟聚氨酯的合成性能及应用研究进展[J]. 印染助剂, 2012, 29(3): 9-11.
- [7] Li Fen Wang, Yu Hong Wei. Effect of soft segment length on properties of fluorinated polyurethanes[J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2005, 41(4): 249-255.
- [8] Turri S, Levi M, Trombetta T. Waterborne anionomeric polyurethane-ureas from functionalized fluoropolyethers[J]. Applied Polymer Science, 2004, 93(1): 136-144.

(下转第 34 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0025-05

NMMO/纤维素溶液及其再生 纤维素聚集态结构的表征

徐永建, 贾向娟

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

摘要:通过偏光显微镜、红外光谱仪和 X-射线衍射仪对棉浆粕在 4-甲基吗啉-N-氧化物单水化合物(NMMO·H₂O)中的溶解过程及棉浆粕再生纤维素的聚集态结构进行了表征.结果表明:NMMO·H₂O 溶解棉浆粕从纤维素无定形区的溶胀开始,结晶区的溶胀、溶解速度较慢,90℃时,1 h 能完全溶解;再生前后纤维素的一级结构基本不变,溶解过程以物理过程为主,棉浆粕在 NMMO·H₂O 中溶解再生后发生了晶型的转变,由纤维素Ⅰ转变为纤维素Ⅱ;棉浆粕再生纤维素无定形区纤维素分子链的有序度远低于棉浆粕纤维素分子链的有序度,再生纤维素分子链排列更乱.即使在结晶区,再生纤维素的分子链取向度也低于棉浆粕纤维素结晶区分子链的取向度,棉浆粕纤维素的结晶度为 82.71%,棉浆粕再生纤维素的结晶度为 27.86%,结晶度显著下降.

关键词:NMMO·H₂O; 纤维素溶液; 聚集态结构; 结晶度; 取向度

中图分类号:TS71⁺2 **文献标志码:**A

NMMO/cellulose solution and the characterization of its regenerated cellulose aggregation structure

XU Yong-jian, JIA Xiang-juan

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

Abstract: The cellulose solution in NMMO·H₂O and the aggregation structure of the regenerated cellulose were characterized using polarized optical microscope (POM), FTIR and XRD. The results showed that dissolving of cotton pulp in NMMO·H₂O is starting from swelling of the cellulose amorphous area; the swelling and dissolving of crystallization is slower and can be completely dissolved after 1 h at 90℃. The primary structure of cellulose remained after regeneration, which means that the dissolution process is physical process, and the crystal structure of regenerated cellulose changes from celluloseⅠ into celluloseⅡ. Orientation degree of regenerated cellulose chain in amorphous area is far lower than that of the cotton pulp, and the arrangement of regenerated cellulose molecular chain is more disorder. Even in the crystalline region, the orientation degree of regenerated cellulose molecule chain

* 收稿日期:2016-01-25
基金项目:国家自然科学基金项目(31170559);陕西科技大学学术带头人计划项目(2013XSD25)
作者简介:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维资源高值化利用

in crystalline region is lower than that of cotton pulp fiber. The crystallinity of cotton cellulose and its regenerated cellulose was 82.71% and 27.86%, respectively, so the degree of crystallinity is significantly decreased after regeneration.

Key words: NMMO · H₂O; cellulose solution; aggregation structure; crystallinity; orientation degree

0 引言

纤维素是地球上产量最丰富的天然高分子,而且价格低廉、来源广泛,具有可生物降解、生物相容性好、力学性能高等特性。所以,以纤维素为基质的功能性材料将成为未来的主要化工产品之一^[1]。天然纤维素由于其自身的结构特征,难以直接加工成产品加以利用,必须将其转化为溶液,然后生产再生纤维素产品^[2]。而纤维素的溶解是十分关键的步骤,混合溶液的质量直接影响到后续材料的可制备性和材料的质量。

在所有的纤维素非衍生化溶剂中,最成功的是新型绿色溶剂 NMMO^[3]。人们发现 NMMO 和 NMMO · H₂O 对纤维素有很好的溶解能力,现已规模化生产再生纤维素纤维^[4]。

目前,我国山东英利实业有限公司已经研发出以 NMMO 的水溶液为溶剂溶解纤维素后进行纺丝制得的再生纤维素纤维,并准备投产^[5]。张鹏等^[6]以 NMMO 工艺为基础,在纤维素溶液中加入 CaCO₃ 并在成膜后酸洗去除,制备具有适当透气度的纤维素膜。刘晓辉等^[7]以 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)为溶剂、以棉浆粕为原料、以无水硫酸钠为成孔剂制备了纤维素海绵,结果表明,随着成孔剂用量的提高,海绵的孔隙率及吸水保湿性提高,当成孔剂用量为纤维素溶液的 3 倍为宜,所得纤维素海绵的孔隙结构均匀饱满、综合性能较高。

此外,王春红等^[8]利用静电纺丝技术将亚麻落麻纤维溶解在分散有纳米粘土的 NMMO/H₂O 的混合体系中,制备出了纳米粘土/亚麻落麻复合纳米纤维。目前对于纤维素溶液溶解性的表征有溶液外观观察法、偏光显微镜观察法、激光散射法、折射率法^[9]。高秋英等^[10]研究了细菌纤维素在 NMMO · H₂O 中的溶解性能,通过偏光显微分析(POM)、红外光谱分析(FT-IR)、X 射线衍射分析(XRD)、热重分析(TG)等手段,表征了该溶剂体系获得的再生细菌纤维素膜的结构和性能。对于再生后纤维素聚集态结构的表征方法有 X 射线衍射、核磁共振、红外光谱法^[4]。

本文提供了 3 种判断纤维素溶液溶解性及其

再生后纤维素聚集态结构的方法:偏光显微镜法、红外光谱仪法和 X-射线衍射仪法,并分析了棉浆粕在 NMMO · H₂O 中的溶解性。NMMO/纤维素溶液质量的讨论为进一步制备功能性材料提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

(1)原料:α-纤维素的含量,95.0%,来自山东银鹰集团。

(2)溶剂:4-甲基吗啉-N-氧化物单水化合物(NMMO · H₂O),98+%,阿法爱莎(中国)化学有限公司。

(3)凝固浴:去离子水。

1.2 仪器

W201 型恒温浴锅,上海申生科技有限公司;DGG-9140BD 型电热恒温鼓风干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;SMART-POL 型热台偏光显微镜,重庆奥特光学仪器有限公司;热重-红外-气质联用仪(TG-IR-GC-MS),德国 Bruker 公司;D/max2200Pc 型 X-射线衍射仪,日本理学公司(Rigaku)生产(其中,测定 Cu Kα,管压:40 kV,管流:40 mA,DS:1°,SS:1°,RS:0.3 mm,石墨单色器,Ni 滤波片,扫描速度:8°/min,采样宽度:0.02°)。

1.3 实验方法

1.3.1 NMMO/棉浆粕溶液的制备

首先将粉碎好的棉浆粕置于鼓风干燥箱中于 105℃ 下干燥 4 h 后,放入硅胶干燥器中冷却至室温待用。将干燥的棉浆粕与 NMMO · H₂O 混合放入圆底烧瓶中,在 90℃ 恒温条件下搅拌至形成均匀的呈现透明状、琥珀色的溶液。使用偏光显微镜观察混合溶液中纤维素在不同时间的溶解情况。

1.3.2 再生纤维素的制备

将干燥的棉浆粕与 NMMO · H₂O 混合放入圆底烧瓶中,由于 NMMO · H₂O 溶解纤维素的温度范围是 85℃~120℃^[2],因此本文选择在 90℃ 恒温条件下反应,并搅拌至形成均匀的呈现透明

状、琥珀色的溶液。在形成溶液的过程中每隔 1 小时取少量溶液,在平玻璃板上刮制成厚度为 3 cm 的膜,然后用去离子水凝固浴凝固成型。成型后再用凝固浴洗涤 3 次,再浸泡 12 h,取出后冷冻干燥,样品待用。

1.4 测试手段

1.4.1 偏光显微镜法

采用重庆奥特光学显微镜,目镜 10 倍,物镜 20 倍于正交偏光条件下观察棉浆粕的溶解状态。

1.4.2 红外光谱仪法

使用红外光谱仪测定再生纤维素的 FT-IR 谱图,扫描次数为 32,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。采用溴化钾压片法制备检测样品,进一步分析纤维素的化学组成。

1.4.3 X-射线衍射仪

在溶解过程中加以机械搅拌,前 1 h,每隔 30 min 取样,之后每隔 1 h 取一次样,直至 5 h 后取样完毕,取出后用凝固浴再生,最后冷冻干燥,待用。对比再生前后纤维素的广角 X 射线衍射图(XRD),分析纤维素再生前后的晶型及结晶度。结晶度(X_d)可用以下公式计算^[11]:

$$X_d = S_{cr} / (S_a + S_{cr}) \tag{1}$$

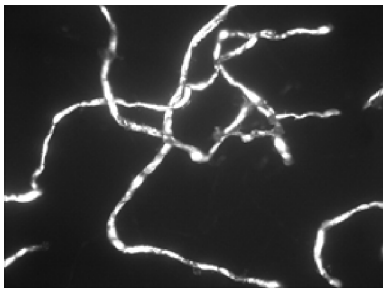
式(1)中: S_a 为无定形峰面积; S_{cr} 为结晶峰面积之和。

2 结果与讨论

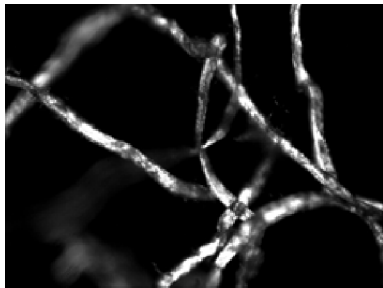
2.1 偏光显微镜表征纤维素纤维的溶解过程

为了观察棉浆粕在溶解过程中的变化过程,以确定最佳溶解时间,将干燥的棉浆粕进行溶解,并采用偏光显微镜进行观察。将偏光显微镜的热台选择为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为溶解温度,使用粉碎后的棉浆粕在 $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中溶解,放置到热台上,在 200 倍的偏光显微镜下观察纤维素的溶解过程,每隔 5 min 拍一次照片。通过图 1 中(a)~(d)的变化过程,可以清楚地观察到纤维素的溶解过程,并且有快的溶胀过程。

图 1(a)为原料棉纤维的偏光显微镜图片,并能够看到纤维素纤维结晶的部分,即白色区域。图 1(b)中已经能够看到溶胀现象,纤维素纤维明显变粗,边界模糊,这表明纤维素纤维发生显著的溶胀,甚至溶解,但仍然有少量纤维保持原有形态,并且结晶区域的亮度变低。图 1(c)中纤维素纤维进一步溶胀溶解,视野内的完整纤维明显变少,且结晶区域亮度变低。图 1(d)中纤维素纤维几乎完全



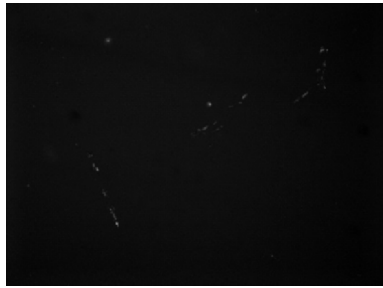
(a) 0 min 时刻棉浆粕 POM 图 $\times 200$



(b) 10 min 后棉浆粕的 POM 图 $\times 200$



(c) 20 min 后棉浆粕的 POM 图 $\times 200$



(d) 1 h 后棉浆粕的 POM 图 $\times 200$

图 1 不同时间的棉浆粕溶解过程 POM 图

溶解,但仍然看到为数不多的亮点,这应该是残余的结晶区的纤维素纤维,这也说明纤维素的溶胀溶解以无定形区开始,较无定形区而言,结晶区的溶胀、溶解速度较慢。

2.2 棉浆粕再生纤维素的红外光谱表征

再生前后纤维素的 FT-IR 谱图如图 2 所示。

经过对比可以发现,溶解前后的纤维素在指纹区都有十分相近或相似度光谱特征,在 $3\,300\sim3\,500\text{ cm}^{-1}$ 的宽而强的吸收谱带对应于纤维素结构中的羟基—OH 伸缩振动,对比观察到该峰在再

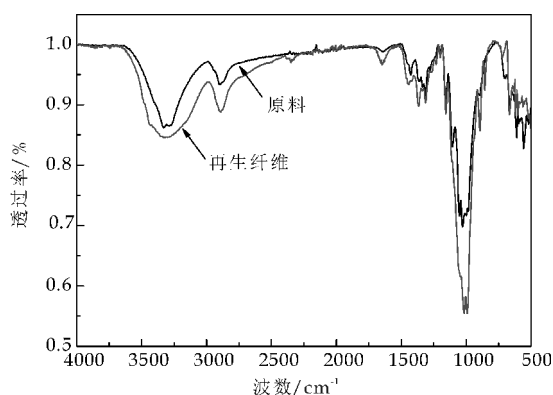


图 2 再生前后棉纤维的红外吸收光谱

生纤维素的红外谱中较窄且强度较大,这说明氢键在溶解过程中被破坏,羟基在一定程度上被分离开来。在 $2\,700\sim 2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处有较弱的吸收谱带,对应的是 C—H 伸缩振动。对于再生纤维素,红外图谱中 $1\,421\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 CH_2 剪切运动产生的,该峰相比原纤维素的 $1\,426\text{ cm}^{-1}$ 变弱并向低波数移动,这表明 C_6 位置上的 O 形成的分子间氢键受到破坏。在 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 附近有尖锐的吸收峰是无定形中 C—O 键的伸缩振动峰,再生纤维素谱图中该峰变强,这也说明棉纤维的晶型有纤维素 I 转变为纤维素 II。另外, 893 cm^{-1} (糖苷键振动) 为纤维素的非晶谱带,纤维素无定形程度越大,此峰越强,在纤维素再生后可观察到 893 cm^{-1} 峰的增强。

通过比较再生前后纤维素的红外图谱发现两条曲线在峰的位置上没有发生大的变化,这点表明纤维素的化学基团在再生前后基本不变,从这里可以看出在纤维素溶解和再生过程中,没有发生任何化学反应,所以可认为 $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一种纤维素的直接溶剂。 $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在溶解纤维素的过程中是以物理变化为主,通过破坏纤维素原有内部氢键,并与其产生新的氢键来实现溶解。

2.3 棉浆粕再生纤维素结构的 X-射线衍射表征

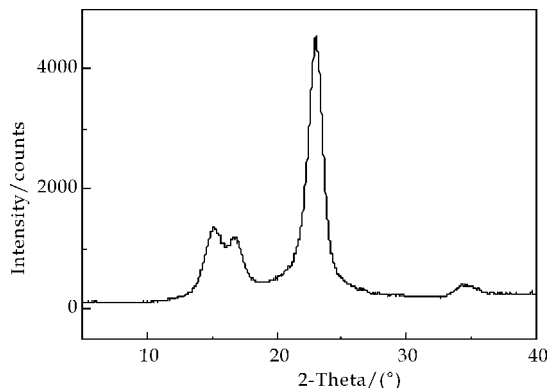
众所周知,纤维素有五种主要的结晶变体,即纤维素 I、纤维素 II、纤维素 III、纤维素 IV 和纤维素 V。这些结晶变体之间有些在一定条件下可以互相转化,而有些只能单向转化。天然纤维素均为纤维素 I,而经过碱处理、溶解和纤维素酯皂化等才处理后的纤维素则可转化为纤维素 II。

从图 3(a)中可以看出,棉浆粕纤维素主要有 3 个吸收峰,分别是在 $2\theta=14.8^\circ$ 、 16.3° 、 22.6° 时,它们依次对应(101)、 $(10\bar{1})$ 和(002)晶面,属于纤维素 I 晶型。棉浆粕纤维素结晶区吸收峰高且窄,而再生纤维素结晶区吸收峰强度低且宽,说明再生后即使是在结晶区,纤维素分子的有序度也有所降

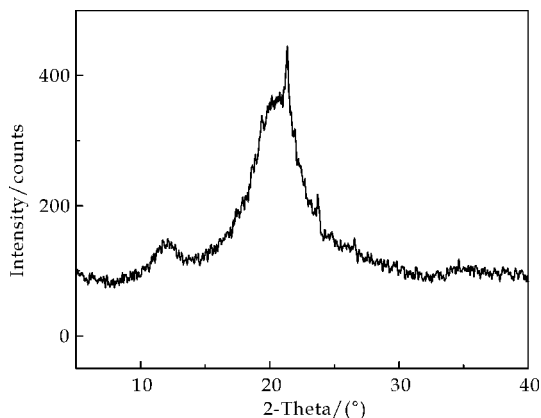
低。原料棉浆粕纤维是纤维素 I,其无定形区的特征峰是双峰,分别是 $2\theta=14.8^\circ$ 、 16.3° 。

由图 3(b)可以看出,再生纤维素无定形区的特征峰是单峰, $2\theta=12^\circ$,与图 3(a)相比可知峰吸收强度显著降低,说明再生纤维素分子链的有序度远低于棉浆粕纤维素分子链的有序度,分子链排列更加紊乱。由图 3(b)还可看出,XRD 谱图上出现 II 型纤维素 $10\bar{1}$ 和 002 晶面(其对应的衍射峰为 19.9° 和 21.9°),说明再生纤维素已变为纤维素 II 结构^[12]。因此,可以推断,纤维素采用 $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为溶剂的溶解,再生后发生了晶型的转变,由纤维素 I 转变为纤维素 II,说明溶解再生后纤维素的晶格发生了一定程度的重组和拆分。

另外,棉浆粕纤维素结晶区吸收峰的强度明显比再生纤维素结晶区的吸收峰强度大且峰宽较窄,说明再生纤维素结晶区纤维素分子链的取向度低于棉浆粕纤维素结晶区的取向度,棉浆粕纤维素的结晶度为 82.71%,再生纤维素的结晶度为 27.86%,说明再生纤维素结晶度显著下降。



(a) 棉浆粕的 X-射线衍射图



(b) 再生纤维的 X-射线衍射图

图 3 棉浆粕及其再生纤维的 X-衍射图

3 结论

(1) $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解棉浆粕从纤维素无定

形区的溶胀开始, 结晶区的溶胀、溶解速度较慢. 本试验条件下 90 ℃ 时, 1 h 能完全溶解.

(2) FT-IR 研究表明, 再生前后纤维素的一级结构基本不变, 溶解过程以物理过程为主. 棉浆粕在 NMMO · H₂O 中溶解再生后发生了晶型的转变, 由纤维素 I 转变为纤维素 II.

(3) XRD 测试表明, 再生纤维素无定形区纤维素分子链的有序度远低于棉浆粕纤维素分子链的有序度, 再生纤维素分子链排列更乱, 并且再生纤维素结晶度显著下降.

参考文献

[1] 张俐娜. 天然高分子科学与材料[M]. 北京: 纺织工业出版社, 2007.
[2] 吴翠玲, 李新平, 秦胜利. 纤维素溶剂研究现状及应用前景[J]. 中国造纸学报, 2004, 19(2): 176-180.
[3] 吕 昂, 张俐娜. 纤维素溶剂研究进展[J]. 高分子学报, 2007(10): 937-944.
[4] 蔡 杰, 吕 昂, 周金平, 等. 纤维素科学与材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.

[5] 杨文静. 瑛赛尔融入绿色家纺[J]. 纺织科学研究, 2015 (10): 73.
[6] 张 鹏, 崔懂礼, 程小娟, 等. 透氧纤维素膜的制备及其性能研究[J]. 天津科技大学学报, 2014, 29(5): 53-57.
[7] 刘晓辉, 杨海茹, 张慧慧, 等. NMMO 溶剂法纤维素海绵的制备及性能研究——成孔剂用量的影响[J]. 合成技术及应用, 2014, 29(2): 1-4, 13.
[8] 王春红, 贺文婷, 王 瑞. 静电纺纳米粘土/亚麻复合纳米纤维的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2014, 42(12): 85-87, 97.
[9] 顾广新, 沈弋弋, 邵惠丽, 等. 纤维素/NMMO 溶液溶解方法及其溶液的表征[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2001, 27(5): 127-131.
[10] 高秋英, 沈新元, 王哲惟. 细菌纤维素在 NMMO · H₂O 中的溶解性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(6): 80-83.
[11] 何建新, 王善元. 天然纤维素的核磁共振碳谱[J]. 纺织学报, 2008, 29(5): 1-4.
[12] Qi Haisong, Chang Chunyu, Zhang Lina. Effect of temperature and molecular weight on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution[J]. Cellulose, 2008, 15 (6): 779-787.

【责任编辑: 陈佳】

(上接第 15 页)

[6] 朱 静. 电化学氧化法去除水中氨氮的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
[7] 罗广英. 折点加氯去除水中氨氮[J]. 广州化工, 2009, 37 (5): 172-173.
[8] 杜 丽, 冯秀娟. 中低浓度氨氮废水处理技术研究进展[J]. 江西理工大学学报, 2011, 32(1): 22-25.
[9] Wilf M, Alt S. Application of low fouling RO membrane elements for reclamation of municipal wastewater[J]. Desalination, 2000, 132(1-3): 11-19.
[10] Elena Solovera, 李 伟, 丁 晶, 等. 电化学氧化法处理垃圾渗滤液中氨氮实验研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2014, 30(1): 56-59.
[11] 何绪文, 张 弓, 王建兵, 等. 三维电极深度处理高氨氮焦化废水的影响因素[J]. 兰州理工大学学报, 2010, 36(5): 55-58.
[12] 王 龙, 汪家权, 吴 康. Bi-PbO₂ 电极电化学氧化去除模拟氨氮废水的研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(11): 2 798-2 805.

[13] 侯俭秋, 赵吉寿, 王金城, 等. 钛基修饰氧化物电极制备及降解苯胺的研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(9): 86-89.
[14] Nianwen Fan, Zhengkui Li, Lin Zhao, et al. Electrochemical denitrification and kinetics study using Ti/IrO₂-TiO₂-RuO₂ as the anode and Cu/Zn as the cathode[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 214(1): 83-90.
[15] Agnieszka Kapalka, Audrey Cally, Stefano Neodo, et al. Electrochemical behavior of ammonia at Ni/Ni(OH)₂ electrode[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12 (1): 18-21.
[16] Chao Zhang, Yonghai Jiang, Yunlin Li, et al. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 455-467.
[17] 李 璇. 循环电解槽电化学氧化法处理氨氮废水的实验研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.

【责任编辑: 晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0030-05

粉煤灰基硅酸钙填料的粒径对其 在纸张中加填性能的影响

李 涛^{1,2}, 马颖化¹, 郝 宁², 张美云², 张郢峰¹

(1. 陕西国防工业职业技术学院 化学工程学院, 陕西 西安 710302; 2. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究了不同研磨条件下多孔硅酸钙填料粒径的变化及分布, 并采用 SEM 对研磨后填料微观形貌的变化进行了分析. 对不同研磨程度的填料与纤维进行配抄, 随着研磨程度的提升, 纸张松厚度降低, 研磨程度较高的填料加填纸与未研磨填料加填纸抗张指数较高, 且纸张白度有所提升, 不透明度较未研磨填料加填纸高.

关键词:多孔硅酸钙; 粒径; 加填

中图分类号:TS753.9 **文献标志码:**A

Effects of calcium silicate particle size on the performance of the paper

LI Tao^{1,2}, MA Ying-hua¹, HAO Ning², ZHANG Mei-yun², ZHANG Ying-feng¹

(1. Department of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710302, China; 2. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The porous calcium silicate filler has been grinding through this experiment, effects of different grinding conditions of porous calcium silicate filler particle size and distribution has been researched, SEM was applied to analyze the changes of filler morphology after grinding. The higher grinding degree, the lower paper thickness, research shows higher grinding degree filler and without grinding filler has a higher tensile strength, and the whiteness and opacity of the paper has improved.

Key words: porous calcium silicate; particle size; filling

0 引言

碳酸钙、高岭土、滑石粉是造纸的主要填料. 纸张加填不仅可以节约植物纤维原料, 降低造纸成本, 更重要的是可以显著改善纸张平滑度、不透明度、白度、尺寸稳定性及印刷适性^[1,2]. 粉煤灰是燃煤电厂产生的一种粉状工业固体废弃物, 含有 Al、Si、Fe、Ca 等金属离子的无机矿物质, 其物化性质与传统的造纸填料非常相似, 产排量大, 综合利用率低, 且污染环境^[3].

* 收稿日期:2015-11-28

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(15JK1062); 陕西国防工业职业技术学院科研基金项目(Gfy15-24)

作者简介:李 涛(1984—), 男, 陕西户县人, 讲师, 在读博士研究生, 研究方向:加工纸与特种纸

近年来,关于粉煤灰应用于造纸工业、加填于纸张中的报道逐渐增多。粉煤灰及粉煤灰纤维直接用作造纸填料,加填纸的成纸性能不仅符合使用要求,而且具有良好的机械强度及不透明度,还可赋予纸张防火性和抗水性等特种性能^[4,5]。且因粉煤灰含有少量未燃尽的碳粒,故其颜色呈现为灰白至浅黑色,适用于对白度要求不高的纸种,如新闻纸、箱板纸、瓦楞原纸等。

大唐国际煤炭资源开发中心将铝含量高的粉煤灰作为主要原料,发展了预先脱除硅的提取 Al_2O_3 ,同时生产副产品硅酸钙的工艺技术路线。即在粉煤灰提取氧化铝工艺中预先将非晶态氧化硅提取,通过反应过程中的成核、微晶控制及与其他废弃物的协同利用技术,转化成多孔结构特征的合成硅酸钙副产品,用作造纸填料,即粉煤灰基硅酸钙填料(FACS)。不仅资源化利用粉煤灰,而且降低了造纸原料的费用,同时减轻其对环境的负面影响^[6-8]。

填料的粒度大小和粒度分布是影响填料留着率的重要因素^[9]。前期研究表明,FACS 填料用于造纸湿部^[4],其平均粒径是 GCC 的两倍多,是 PCC 的 7 倍多,粒径优势明显,且留着率较高,由于填料粒径分布较广,在纸页结构中分布不均对成纸的匀度影响较大。FACS 填料的堆积密度约为 GCC、PCC 的一半,沉降体积约为两倍,充分说明 FACS 填料体积大、蓬松质轻的特点,填料悬浮液不易沉降、稳定性好。随之使成纸具有较高的松厚度,但强度较低。

为了研究粒径对 FACS 加填性能的影响,利用球磨机对硅酸钙填料进行研磨,并对不同粒径大小填料对纸张性能影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与设备

1.1.1 实验原料

漂白针叶木和阔叶木浆板,加拿大进口;多孔硅酸钙,取自某电厂;阳离子聚丙烯酰胺(CPAM),相对分子质量 600~700 万。

1.1.2 实验设备

PFI 磨浆机,日本 KRK 有限公司;ZQS4 标准纤维疏解机,L&W 公司;ZQJ1-B 纸样抄片器,陕西科技大学机械厂;RW20 Digital 数显式搅拌器,IKA;DCHJ Y03 电脑测控厚度紧度仪,四川长江造纸机械厂;SE-062 抗张强度测定仪,L&W 公司;MMDICH-30 多媒体摄影显微镜,日本;S-4800

扫描电镜,日本日立公司;SHQM-2L 型球磨机,连云港春龙实验仪器有限公司;BT9300H 激光粒度分布仪,丹东百特仪器有限公司;动态滤水仪:MT2110-086CF,美国。

1.2 实验方法

1.2.1 FACS 填料研磨与微观形貌分析

取一定量的硅酸钙填料利用球磨机进行研磨,分批次取 100 mL 浓度为 30% 的填料悬浮液加入到研磨罐中,再取一定量陶珠放入悬浮液,封闭研磨罐,并固定在震荡台上,震荡研磨一定时间,取出陶珠,将填料悬浮液倒入烧杯,并清洗研磨罐,密封。研磨时间取 7 min、30 min、140 min,得到 3 种粒径的 FACS 填料。并采用电子显微镜对不同研磨时间碳酸钙填料进行微观形貌分析。

1.2.2 手抄片制备

针叶木浆与阔叶木浆以 1:4 的比例配浆,预先平衡水分 48 h,测定水分。将不同研磨程度的硅酸钙填料与纤维以质量比为 0.4 进行配抄定量为 $70\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的手抄片,湿纸幅经 0.4 MPa 压榨 3 min 后,置于 105 ℃ 的温度下干燥 8 min,然后在 23 ℃、50% 相对湿度下平衡 24 h,进行纸张物理性能检测。

1.3 分析检测

1.3.1 留着率的测量^[10]

采用动态滤水仪来测定浆料和填料留着率。取 400 g 浓度为 0.5% 的浆料,与 5 g 浓度为 10% 的填料悬浮液混合,并稀释至 500 mL。在 750 rpm 转速下混合 1 min,然后注入 CPAM,其用量为 0.05% (相对绝干纤维质量)。搅拌 10 s 后,取 100 mL 滤液,并采用预称重的滤纸过滤,通过滤液中的固含量和填料含量计算留着率,计算方法如下:留着率(%)=

$$\frac{\text{浆料中填料含量}(\%) - \text{滤液中填料含量}(\%)}{\text{浆料中填料含量}(\%)}$$

1.3.2 纸张性能检测

按 GB/T 12914-2008、GB/T 22879-2008、GB/T 1543-2005 检测纸张抗张强度、白度、不透明度等。

2 结果与讨论

2.1 不同研磨时间 FACS 填料的粒径分布

表 1 为不同研磨时间对硅酸钙填料粒径的影响。图 1 为经过不同时间研磨的硅酸钙填料的粒径分布,FACS0、FACS1、FACS2、FACS3 分别为未

研磨、研磨 7 min、研磨 30 min、研磨 140 min 的硅酸钙填料. 由粒径分布可知, 研磨时间越长, 填料粒径越低, 沉降体积越大. 粉体颗粒直径通常以 D 表示, 如 D90 表示一个样品的累计粒度分布数达到 90% 时所对应的粒径, 它的物理意义是粒径小于它

的颗粒占 90%. 其他如 D25、D50、D75 定义的物理意义与 D90 类似. 在相同累积百分含量点, 粒径对比为 $FACS0 > FACS1 > FACS2 > FACS3$. 不同填料的跨度分布对比为 $FACS2 > FACS1 > FACS0 > FACS3$, 其粒径分布均匀程度依次增大.

表 1 研磨对 FACS 填料粒径的影响

填料类型	研磨时间 /min	D25 / μm	D50 / μm	D75 / μm	D90 / μm	体积平均径 / μm	面积平均径 / μm	沉降体积 / $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	跨度
FACS0	0	13.43	22.21	32.64	44.15	24.17	13.70	4.3	1.69
FACS1	7	6.19	11.87	20.78	30.12	14.87	5.97	4.9	2.37
FACS2	30	4.41	7.57	12.97	20.87	9.91	4.87	5.4	2.43
FACS3	140	1.72	2.38	3.07	3.86	2.75	1.99	5.8	1.14

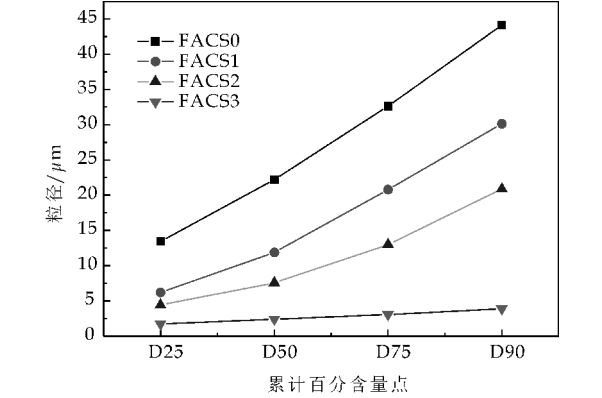


图 1 研磨对硅酸钙填料粒径分布的影响

2.2 研磨 FACS 的微观形貌分析

图 2 (a) ~ (d) 分别为 FACS0、FACS1、FACS2、FACS3 的扫描电子显微镜图 (SEM), 从图 2 可以看出填料粒径逐渐减小. FACS0 为原始硅酸钙填料, 其表面为蜂窝状结构. 从图 2 (b) 到图 2 (d) 可以看出, 填料表面的蜂窝结构逐渐消失, FACS1 填料颗粒上约有一半仍保留薄壁组成的多孔结构, FACS2 填料颗粒上则只有小部分为孔隙结构, 大部分组成的蜂窝状表面的薄壁已经“坍塌”, 将多孔填实. FACS3 填料基本不存在多孔, 表面已被研平, 并且填料实心体被研碎, 形成许多粒径为 $1 \mu\text{m}$ 左右的细小粉体. 可见, 随着研磨时间延长, 对填料表面的多孔结构的破坏程度增加, 平均粒径降低, 细小颗粒增多, 填料粒径分布均一性产生变化, 而这些都会对加填纸的成纸性能产生影响.

2.3 研磨 FACS 对留着率的影响

填料在纸页中的留着主要受机械截留和胶体吸附共同作用的结果^[1]. 机械截留作用主要强调的是纸料的过滤作用, 因此填料留着与填料粒径关系密切, 即粒径越大, 粒子被纤维截留的可能性就越高, 其留着率也就越高. 采用动态滤水仪测定了

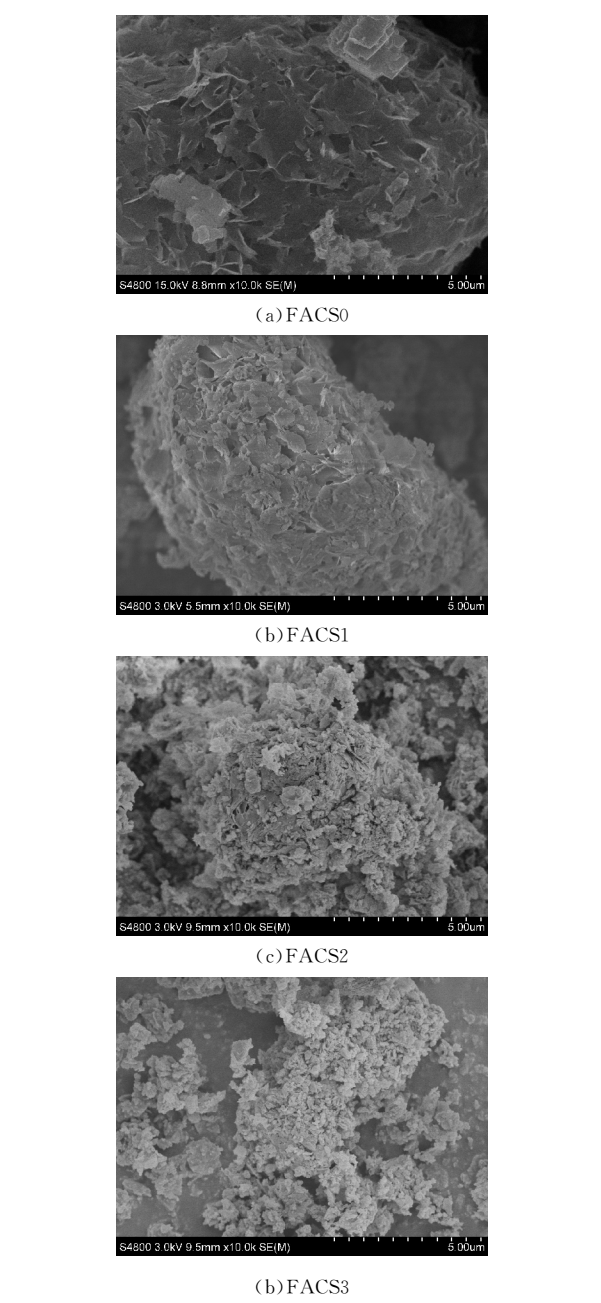


图 2 不同研磨时间 FACS 微观形貌
研磨 FACS 留着性能, 结果如图 3 所示.

结果表明,未添加 CPAM 时,填料留着率随着粒径减小而降低;添加 CPAM 后,浆料体系发生絮聚^[12],填料粒子和纤维通过桥联作用形成了较大的絮聚体,减少了通过滤网的可能性,从而达到了改善留着率的目的.助留剂 CPAM 可显著改善填料留着率,尤其是填料粒度比较小时助留作用更为明显^[13].高分子聚合物的架桥作用跟颗粒比表面积大小关系密切,更倾向于在比表面积较大的填料上吸附^[14],如 FACS3 粒径较小时,比表面积相对较大,吸附的助剂相对多一些,故留着率会偏高一点.

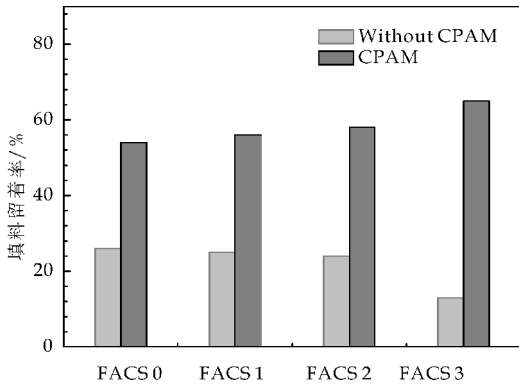


图 3 不同研磨程度硅酸钙留着率

2.4 研磨 FACS 加填后的成纸性能研究

填料粒径大小对成纸松厚度,具有显著影响.从图 4 可以看出,随着 FACS 的研磨程度的增加,研磨 FACS 加填后的成纸松厚度逐渐降低,与常规经典理论一致.然而,从图 5 可以看出,研磨 FACS 加填后,成纸的抗张强度却呈现与松厚度并不一致的行为表现.不同研磨程度的 FACS 加填后,成纸抗张强度对比顺序:FACS3>FACS0>FACS2>FACS1,即研磨程度最高的 FACS3 加填后,成纸抗张强度最高,而没有研磨的 FACS0 加填后,成纸抗张强度却高于 FACS2 与 FACS1.填料与纤维在助留剂作用下产生絮聚,细小纤维穿孔搭接等均可能对纸张性能产生影响,多孔硅酸钙填料研磨后与纸张纤维结合的影响是很多复杂因素共同作用的结果.

分析了硅酸钙的研磨对加填纸抗张强度的影响,即对于 FACS3,具有最高的成纸强度,可能是因为研磨后 FACS 颗粒进入到纤维胞腔内.Mathur 等^[15]认为,水化硅酸钙中含有硅醇基,当加填到纸张中,正如纤维间的氢键结合,也可能与纤维形成硅氢键(硅醇基-羟基).基于这一理论,FACS3 颗粒比表面积最大,暴露更多的硅醇基,与纤维的游离羟基形成硅氢键的可能性大大提高,可以提高纸张结合强度.FACS0 即未研磨的硅酸钙填料,因其粒径大(约为 21 μm),在相同的填料含

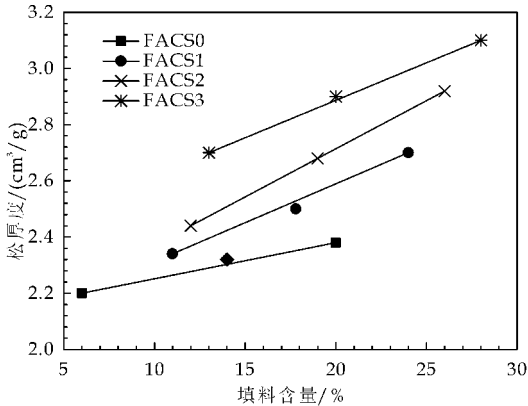


图 4 不同研磨程度硅酸钙加填纸松厚度对比

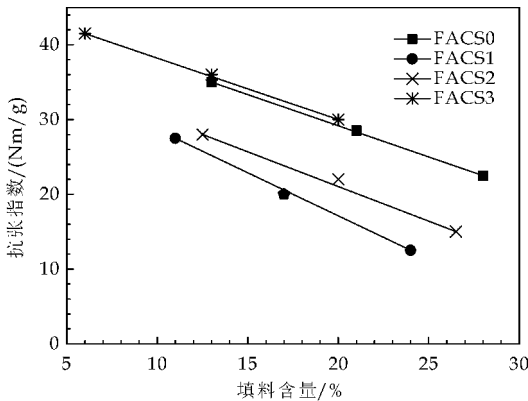


图 5 不同研磨程度硅酸钙加填纸抗张强度对比

量下,加填纸中的 FACS0 的粒子数少,对纤维结合产生的阻碍作用小,同时也可能是未研磨 FACS 表面多孔结构与纤维间产生了一定的复合结构,故相对于 FACS1 和 FACS2,其成纸强度更高.

从图 6、图 7 可以看出,成纸的白度:FACS3>FACS2>FACS1>FACS0,成纸的不透明度:FACS3 \approx FACS1 \approx FACS2>FACS0.即 FACS 粒径越小,填料细小组分增多,促进成纸的白度、不透明度的提高.

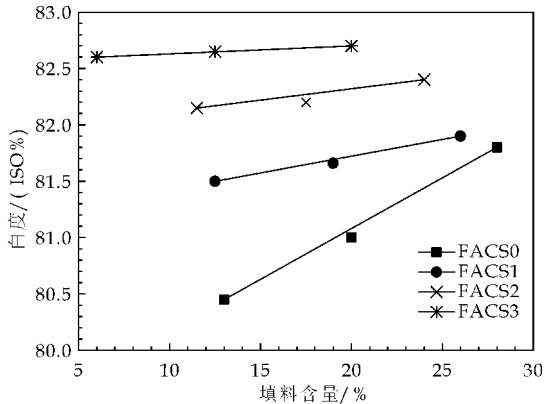


图 6 不同研磨程度硅酸钙加填纸白度对比

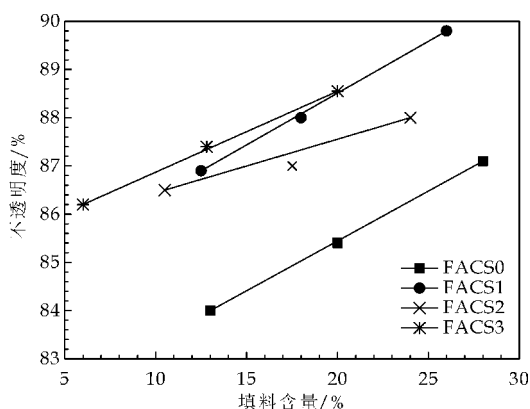


图 7 不同研磨程度硅酸钙
加填纸不透明度对比

3 结论

(1)研究了不同研磨时间下的硅酸钙填料粒径变化及微观形貌,随着研磨时间的增长,填料粒径降低.表现在微观结构方面,填料起始蜂窝状结构“坍塌”,多孔逐渐消失.

(2)对不同研磨条件的填料,粒径越大,留着率越高,助留剂 CPAM 可显著改善填料留着. FACS 与纤维配抄成纸,随着研磨程度增加,成纸松厚度降低,但研磨程度高的 FACS3 抗张指数最高,与松厚度表现不一致.成纸白度随研磨程度增加而有所提升,不透明度对于研磨后加填的纸张来说基本相当.

参考文献

[1] 郝宁,张美云,吴盼,等.新型硅酸钙填料对施胶效果的影响及其机理研究[J].中国造纸,2014,33(7):1-6.

[2] 吴盼,张美云,王建,等.粉煤灰联产新型硅酸钙用于造纸湿部加填的留着和滤水性能[J].纸和造纸,2013,32(4):48-51.

[3] 吴盼,张美云,王建,等.粉煤灰联产新型硅酸钙与碳酸钙和滑石粉在纸张加填中的应用效果对比[J].造纸科学与技术,2013,32(3):90-94.

[4] 吴盼,张美云,王建,等.硅酸钙填料对 AKD 施胶性能的影响[J].纸和造纸,2013,32(7):24-27.

[5] Chauhan, Vipul Singh, Bhardwaj, et al. Effect of particle size of magnesium silicate filler on physical properties of paper[J]. Can J. Chem. Eng, 2013, 91(5):855-861.

[6] 吴盼,张美云,王建,等.粉煤灰联产新型活性硅酸钙作为造纸填料的可行性探讨[J].中国造纸,2012,31(12):27-31.

[7] 郝宁,张美云,王建,等.多孔硅酸钙与纤维共磨加填对纸张性能的影响[J].中国造纸,2015,34(1):34-37.

[8] 魏小芬,孙俊民,王成海,等.新型硅酸钙填料的理化特性及对加填纸张性能的影响[J].造纸化学品,2012,24(6):24-30.

[9] 程金兰,翟华敏,谢承俊.填料颗粒粒度对留着率的影响[J].中国造纸,2010,29(1):1-4.

[10] 宋顺喜.多孔硅酸钙填料的造纸特性及其加填纸结构与性能的研究[D].西安:陕西科技大学,2014.

[11] Britt K W, Unbehend J E, Shridharan R. Observations on water removal in papermaking[J]. Tappi Journal, 1986, 69(7):76-79.

[12] 何北海,张美云.造纸原理与工程[M].北京:中国轻工业出版社,2010.

[13] 程金兰.填料物理化学特性对留着性能的影响[D].南京:南京林业大学,2009.

[14] Wesley L, Whipple, C Maltesh. Adsorption of cationic flocculants to paper slurries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002(256):33-40.

[15] Mathur, Vigay K. Novel silicate' fibrous fillers' and their application in paper[C]//TAPPI 2004 Paper Summit-Spring Technical and International Environmental Conference Proceedings. Atlanta: Tappi Press, 2004:83-89.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 24 页)

[9] J. H. Park, S. Y. Bae, B. K. Kim. Hyperbranched waterborne polyurethanes[J]. Polymer Bulletin, 2013, 70(3): 859-869.

[10] Pion Florian, Kishore K Jena, Shaik Allauddin, et al. Preparation and characterization of waterborne hyperbranched polyurethane-urea and their hybrid coatings[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(10):4 517-4 527.

[11] 曾少敏,刘丹,姚畅,等.高度支化水性聚氨酯的合成及性能[J].高分子材料科学与工程,2009,25(11):5-8.

[12] Min Seung Shina, Young Hee Lee, Mohammad Mizanur Rahman, et al. Synthesis and properties of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate using a solvent-/emulsifier-free method[J]. Polymer, 2013, 54(18): 4 873-

4 882.

[13] 伏莘桥.基于 HPAE 的超支化聚氨酯的合成、表征及其构效相关性研究[D].西安:陕西科技大学,2013.

[14] 鲍俊杰,高明志,周海峰,等.原子力显微镜在聚氨酯材料性能分析中的应用[J].弹性体,2006,16(3):53-57.

[15] 周成飞.聚氨酯微相分离研究及其主要进展[J].化工时刊,2012,26(12):20-27.

[16] Aneja A, Wilkes D L. A systematic series of 'model' PT-MO based segmented polyurethanes reinvestigated using atomic force microscopy[J]. Polymer, 2003, 44(23): 7 221-7 228.

【责任编辑:晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0035-06

纸张经典渗吸模型相互关系 仿真分析与理论推导

刘国栋¹, 成囡囡¹, 王 月², 马 欣¹, 王 哲¹

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西青年职业学院, 陕西 西安 710068)

摘 要:针对纸张渗吸过程中不同毛细力学系统支配下所建立的经典渗吸模型:纯惯性力渗吸模型、Bosanquet 渗吸模型和 Lucas-Washburn 渗吸模型. 在统一的物理参数下,通过模型渗吸仿真分析和数学理论推导的方式,揭示了经典渗吸模型之间存在的相互关系. 同时,在渗吸分析的基础上,讨论了经典渗吸模型应用的特定情况,为纸张渗吸行为的精确描述提供切实的理论依据.

关键词:纯惯性力渗吸模型; Bosanquet 渗吸模型; Lucas-Washburn 渗吸模型

中图分类号:TS727+.3 **文献标志码:** A

The exploration of interaction relationship of classical imbibition models of paper-based media

LIU Guo-dong¹, CHENG Nan-nan¹, WANG Yue², MA Xin¹, WANG Zhe¹

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Youth Vocational College, Xi'an 710068, China)

Abstract:Aiming at the different imbibition models of inertial, Bosanquet and Lucas-Washburn when charactering the imbibition process of paper-based materials. The interaction relationship between these models is discovered by means of specific imbibition analysis and theoretical mathematic method based on the uniform physical parameters and conditions. On the basis of the imbibition analysis of these models, the specific and reasonable application situations are discussed further eventually, which can provide the theoretical evidences to describe the imbibition performance of paper-based media.

Key words:inertial imbibition model; Bosanquet imbibition model; Lucas-Washburn imbibition model

* 收稿日期:2015-12-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51402180); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1108); 陕西省协同创新计划项目(2015XT-64); 陕西省留学人员科技活动项目([2014]1059); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201510708143); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-11)

作者简介:刘国栋(1981—),男,陕西乾县人,副教授,博士,研究方向:印刷油墨流体与纸张相互作用的关系

0 引言

印刷油墨等流体在纸张上的呈色表现是通过流体与纸张的相互作用来完成,该过程通常称为流体(油墨)在纸张中的渗透^[1]或者渗吸^[2].在不考虑外在压力的情况下,油墨流体在纸张中的传输过程主要表现为毛细力学系统的自发渗吸.所谓自发渗吸(简称渗吸)是多孔介质在毛细管力驱动下自发地吸入某种润湿液体的过程^[3].当油墨流体与纸张发生作用时,在毛细力学系统的支配下,油墨的流相层(连接料等)渗吸到纸张中,油墨的颜料颗粒在纸张表面附着固化后形成图文.因此,纸张渗吸特性的优劣直接决定着渗吸过程中油墨的传输及渗吸后形成的印刷质量.纸张渗吸行为描述时,通常将纸张介质等效为毛细管结构来研究纸张的渗吸特性,常见的经典渗吸模型有 Lucas-Washburn 模型(简称 L-W 模型)^[4],Bosanquet 模型^[5,6]和纯惯性力模型^[7]三种模型,这三种模型分别在不同的力学系统中描述流体在纸张等多孔介质中的渗吸.在上述模型的应用中,几乎所有中文文献都在利用 L-W 模型描述油墨等流体在纸张中的渗吸行为.但是 Schoelkopf^[8]和 Ridgway 等^[9]在研究涂布纸涂层材料渗吸时,观察到了 L-W 模型描述渗吸与实验渗吸的偏差,并分析了造成这种偏差的原因可能在于流体渗吸过程中的惯性力,提出了应该利用考虑惯性力因素的 Bosanquet 模型来描述涂布纸涂层材料的渗吸.与此同时,Quere^[10]通过实验观察证实了流体在毛细管中的惯性流动,并提出了纯惯性力支配的渗吸模型.刘国栋^[11]在研究涂层材料渗吸时,证实了惯性力在渗吸初期存在的积极作用,一定程度上证明了纯惯性力模型在描述渗吸过程初期阶段的可行性.

因此本文针对经典渗吸模型优势及不足,在统一渗吸物理参数下,对比分析及验证上述经典渗吸模型在描述纸张渗吸行为的具体表现及可行性,为纸张渗吸特性的准确描述提供可靠的理论依据.

1 表征纸张渗吸行为的经典模型

1.1 纯惯性力支配的渗吸模型

当流体与纸张接触的初期,由于渗吸流体质量很小,对应的自身重力和粘性阻力也很小,在渗吸力学系统中,可将自身重力和粘性阻力忽略不计,因此起主要支配作用的是毛细力和惯性力.针对此种物理情形,渗吸模型^[10]的表达如(1)式所示.

$$\frac{d}{dt}\left(\pi R^2 \rho h \frac{dh}{dt}\right) = 2\pi R \gamma \cos\theta \quad (1)$$

通过求解非线性微分方程,可得纸张渗吸等效毛细管渗吸的表达式,如式(2)所示:

$$h = t \sqrt{\frac{2\gamma \cos\theta}{\rho R}} \quad (2)$$

其中 h 为渗吸的深度, θ 为接触角, γ 为流体表面张力, R 为毛细管等效半径, ρ 为流体的密度.从上述(2)可以看出,渗吸深度随渗吸时间是线性变化的关系.

1.2 Bosanquet 渗吸模型

在渗吸过程中,随着渗吸流体的进一步上升,吸收量不断增加,与之对应的自身重力和粘性力也变得越来越大,与毛细驱动力和惯性力一起共同作用渗吸过程.考虑到在该阶段初期的自身重力仍较小,可以忽略不计.因此 Bosanquet^[5]提出了忽略流体重力因素的渗吸模型(η 为流体粘度),如式(3)所示.

$$\frac{d\left(h \frac{dh}{dt}\right)}{dt} + \frac{8\eta}{R^2 \rho} h \frac{dh}{dt} = \frac{2\gamma \cos\theta}{R\rho} \quad (3)$$

求解(3)可得

$$x^2 = \frac{2b}{a} \left[t - \frac{1}{a} (1 - e^{-at}) \right] \quad (4)$$

其中

$$a = \frac{8\eta}{R^2 \rho} \quad b = \frac{2\gamma \cos\theta}{R\rho}$$

从上述公式(4)中可以看出, Bosanquet 渗吸模型所描述渗吸量与渗吸时间并非成简单的线性关系,其计算过程略显复杂.

1.3 Lucas-Washburn 渗吸模型

随着渗吸的进行,流体粘性阻力不断增大,与毛细驱动压力的相互抵消作用也越来越明显,净驱动力越来越小,同时流体流动的惯性力也越来越小.因此在忽略流体自身重力和惯性效应下,受粘性力和毛细力共同支配 Lucas-Washburn 渗吸模型,如公式(5)所示(其中 η 为流体粘度).

$$h = \sqrt{\frac{\gamma R \cos\theta}{2\eta} t} \quad (5)$$

在实际应用中,为了更简单的描述渗吸量与渗吸时间的函数关系,公式(5)常被做一些简单的改写,即渗吸量与渗吸的根时间(\sqrt{t})成线性关系^[8].

对比分析上述三种经典渗吸模型的建立过程及表达式,可以看出上述模型分别建立在不同的力学支配系统下,相关文献[12-14],也分别在各自的

物理情形和参数下,描述了上述渗吸模型在纸张渗吸表征中的应用.但是究竟纸张的渗吸过程确切适合哪种模型及受何种力学系统支配却一直未见相关报道,仍需进一步分析对比.

2 经典渗吸模型相互关系的数学意义证明

对于 Bosanquet 渗吸方程而言,其表现形式正如公式(4)所示:

$$h^2 = \frac{2b}{a} \left[t - \frac{1}{a} (1 - e^{-at}) \right]$$

其中 $a = \frac{8\eta}{R^2\rho}$ $b = \frac{2\gamma\cos\theta}{R\rho}$

在初始的渗吸过程中,当 $at \ll 1$ 时,利用泰勒级数展开公式可得^[15]

$$e^{-at} = 1 - at + \frac{a^2 t^2}{2} \tag{6}$$

将式(6)代入到(4)可得

$$h_2^2 - h_1^2 = \frac{2b}{a} \left[t - \frac{1}{a} \left(1 - \left(1 - at + \frac{a^2 t^2}{2} \right) \right) \right] \tag{7}$$

其中 h_1 是起始位置的渗吸深度, h_2 是任意时刻 t 的渗吸深度.

即 $h_2^2 - h_1^2 = bt^2$

$$h_2^2 - h_1^2 = \frac{2\gamma\cos\theta}{R\rho} t^2 \tag{8}$$

当渗吸的起始位置 $x_1 = 0$ 时,公式(8)将变为

$$h_2 = \sqrt{\frac{2\gamma\cos\theta}{R\rho}} t \tag{9}$$

公式(9)与纯惯性力阶段描述的渗吸模型是一致的,因此在初期的渗吸过程中(即当 $at \ll 1$ 时),纯惯性力渗吸和 Bosanquet 渗吸是等效的.

另外,将公式(4)进行如下的变形,

$$x^2 = \frac{2b}{a} \left[t - \frac{1}{a} (1 - e^{-at}) \right] = \frac{2bt}{a} - \frac{2b}{a^2} (1 - e^{-at}) \tag{10}$$

由于

$$\frac{2bt}{a} = \frac{\gamma \cdot R \cos\theta}{2\eta} t \tag{11}$$

因此

当 $\frac{2b}{a^2} (1 - e^{-at}) = 0$ 时,即 $(1 - e^{-at}) = 0$

即渗吸过程中,当物理参数:

$$a = \frac{8\eta}{R^2\rho} \approx 0 \tag{12}$$

对于一些高密度和低粘度的流体,公式(12)所描述的物理情形很容易达到.而这种流体常常用于油墨中的连接料,如正十六烷、矿物油、乙二醇、亚

麻籽油和异三十烷等,都属于高密度和低粘度的油墨流体.因此从式(10)~(12)可以看出,Bosanquet 渗吸方程就演变为 Lucas-Washburn 方程,即在渗吸过程中 Bosanquet 渗吸行为会逐渐转换成 Lucas-Washburn 渗吸.

3 经典渗吸模型的对比分析

结合上述推导的经典模型的相互关系,进一步确定纸张渗吸过程中,基于何种渗吸模型及毛细力学支配系统,需要在统一的物理参数下对上述模型进行对比仿真分析.由于正十六烷和矿物油作为常见的水基油墨和脂性油墨的载体已经得到了普遍的应用,本文以正十六烷(Sigma-Aldrich Chemie GmbH,D-89555,斯坦海姆,德国)和矿物油(PK-WF 4/7 af new, Haltermann, 德国)作为渗吸流体,具体的物理参数见表 1 所示.纸张介质的毛细管等效半径 R 分别设定为 $1\ \mu\text{m}$, $500\ \mu\text{m}$, $1\ \text{mm}$ 三种.纸张等多孔材料等效毛细管对正十六烷和矿物油的润湿接触角为 0° ^[16].

表 1 渗吸流体的物理性能参数^[8]

渗吸流体	粘度 /(Pa·s)	密度 /(kg·m ⁻³)	表面张力 /(N·m ⁻¹)
矿物油	0.004 3	804	0.027 4
正十六烷	0.003 0	773	0.030 0

基于 Matlab 计算软件平台,对上述模型进行编程实现,为了更清楚的对比分析渗吸模型存在的相互关系,渗吸过程分别用较短的渗吸时间轴和较长的渗吸时间轴来表示,较短的时间轴可以清楚看出渗吸初期的变化,较长的时间轴可以看出渗吸后期的变化,如图 1~12 所示.其中,图 1、图 3、图 5、图 7、图 9、图 11 为渗吸模型渗吸初期的对比变化结果,图 2、图 4、图 6、图 8、图 10、图 12 为渗吸模型后期的对比结果.

(1)毛细管等效半径 $R = 1\ \mu\text{m}$ 时的渗吸模型仿真结果见图 1~4.

(2)毛细管等效半径 $R = 500\ \mu\text{m}$ 时的渗吸模型仿真结果见图 5~8.

(3)毛细管等效半径 $R = 1\ \text{mm}$ 时的渗吸模型仿真结果见图 9~12.

从图 1 到图 12 可以看出,三种不同力学系统支配下建立的渗吸模型,的确存在着一定相互关系.在渗吸的初期阶段,当 $R = 1\ \mu\text{m}$ 且渗吸流体为矿物油时,Bosanquet 渗吸机制与纯惯性力渗吸是重合的(如图 1 所示),说明了在 Bosanquet 渗吸模型的初期,发生了纯惯性力支配的渗吸行为,其模型力学系统中流体的粘性力并没有起到实际的作用.

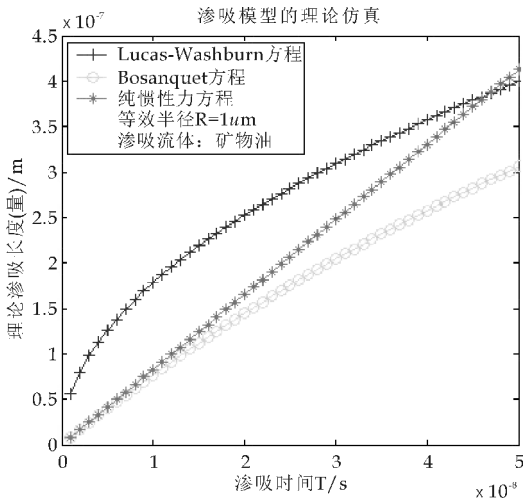


图 1 渗吸初期对比图(矿物油, $R=1\ \mu\text{m}$)

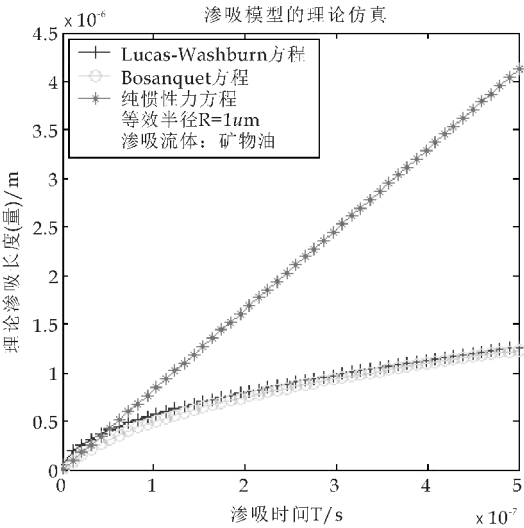


图 2 渗吸后期对比图(矿物油, $R=1\ \mu\text{m}$)

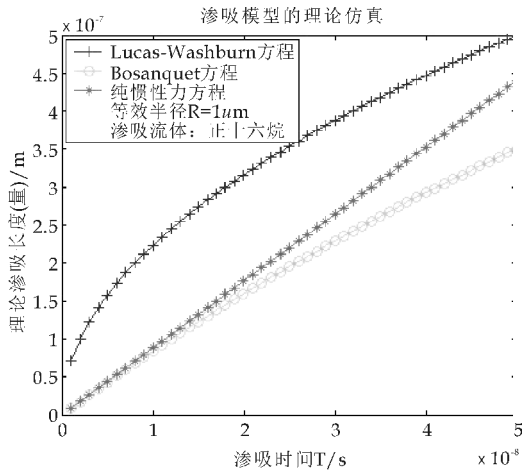


图 3 渗吸初期对比图(正十六烷 $R=1\ \mu\text{m}$)

用.同时也说明了该阶段渗吸量(渗吸体积或者渗吸高度)与渗吸时间标度是线性变化的.

随着渗吸的进一步发生,发现 Bosanquet 渗吸行为又与 Lucas-Washburn 渗吸重合的(图 2).说明了随着渗吸的进行,Bosanquet 渗吸模型中所强

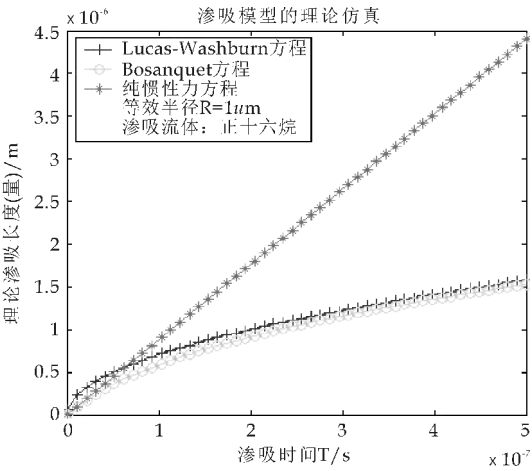


图 4 渗吸后期对比图(正十六烷, $R=1\ \mu\text{m}$)

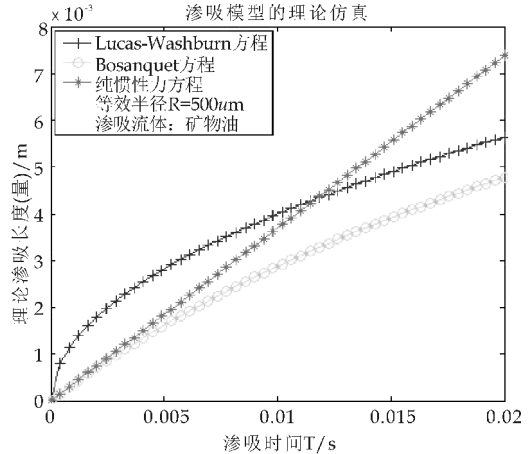


图 5 渗吸初期对比图(矿物油, $R=500\ \mu\text{m}$)

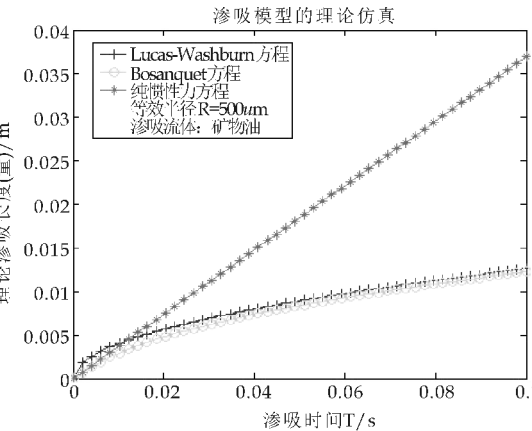


图 6 渗吸后期对比图(矿物油, $R=500\ \mu\text{m}$)

调的惯性力被消散,Bosanquet 渗吸逐渐转化成以毛细力和粘性力支配的 Lucas-Washburn 渗吸,也说明了 Bosanquet 渗吸模型的后期,惯性力没有起到实际的作用,是可以被忽略的.也说明了本文第二部分推导中,Bosanquet 方程和 Lucas-Washburn 方程等效时,是发生在渗吸的后期阶段.

当 $R=500\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \text{mm}$ 时,渗吸情况的具体表现跟 $R=1\ \mu\text{m}$ 时完全相同,证明了渗吸初期惯

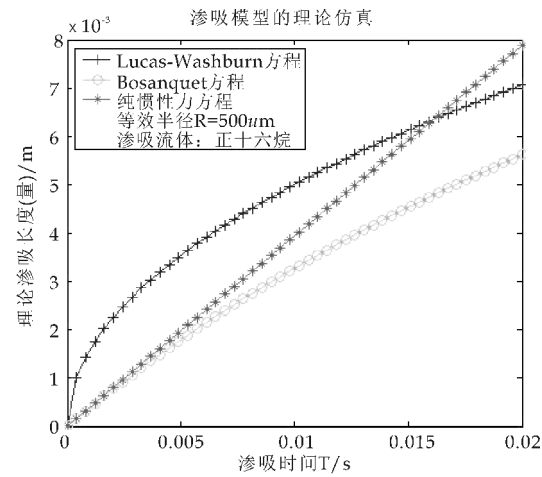


图 7 渗吸初期对比图(正十六烷, $R=500\ \mu\text{m}$)

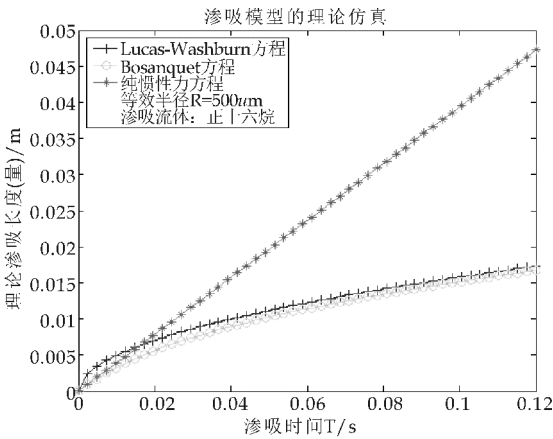


图 8 渗吸后期对比图(正十六烷, $R=500\ \mu\text{m}$)

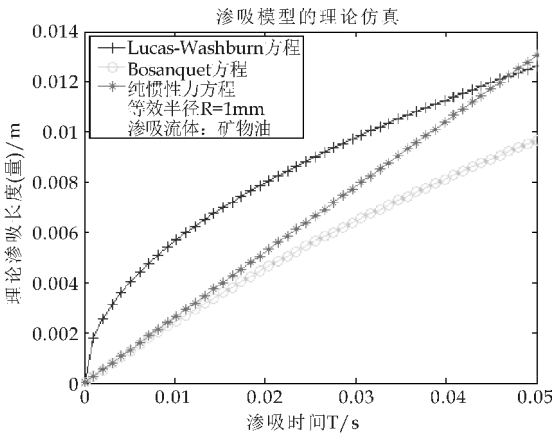


图 9 渗吸初期对比图(矿物油, $R=1\ \text{mm}$)

性力起到的积极作用;随着渗吸的进行,渗吸支配力也慢慢过渡到毛细力和粘性力为主的力学系统中.对于渗吸流体正十六烷,获得的渗吸仿真结果也同样与矿物油的结果完全一致(笔者也验证了在其他不同等效毛细管参数下模型的对比较分析结果,与上述的情况及变化趋势完全一致,限于篇幅,这里不在重复罗列相关变化图表).

另外,随着毛细管直径的增大(由 $1\ \mu\text{m}$ 到 $500\ \mu\text{m}$,再到 $1\ \text{mm}$),Bosanquet 机制阶段与纯惯性力

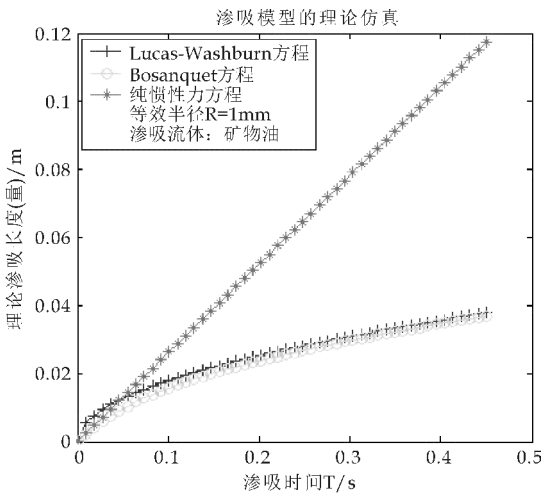


图 10 渗吸后期对比图(矿物油, $R=1\ \text{mm}$)

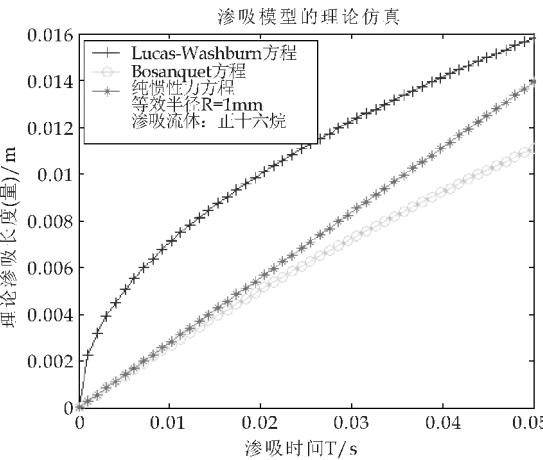


图 11 渗吸初期对比图(正十六烷, $R=1\ \text{mm}$)

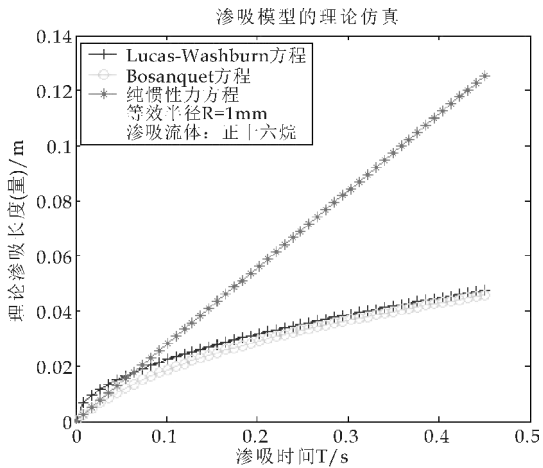


图 12 渗吸后期对比图(正十六烷, $R=1\ \text{mm}$)

的重合时间会逐渐增加或者延长,对于矿物油而言,重合的时间终点分别为 $0.8 \times 10^{-8}\ \text{s}$, $0.004\ \text{s}$, $0.012\ \text{s}$;对于正十六烷重合的时间终点分别为 $1.4 \times 10^{-8}\ \text{s}$, $0.005\ \text{s}$, $0.015\ \text{s}$.即随着纸张介质的等效毛细管半径越大,Bosanquet 机制与纯惯性力机制所描述渗吸过程的一致性越长.

对于渗吸的后期阶段,Bosanquet 机制阶段和

Lucas-Washburn 渗吸阶段重合时间也会随着等效毛细管直径的增大而渐渐推迟,即纸张介质的等效毛细管半径越小,Bosanquet 渗吸与 Lucas-Washburn 渗吸重合的时间越早,渗吸过程的一致性越长。

纵观整个仿真结果,从另外一个方面也说明了,Bosanquet 渗吸机制包括了纯惯性力阶段和 Lucas-Washburn 渗吸行为。另外,当等效毛细管的直径越小时,纯惯性力阶段在渗吸过程中的作用就越短。对于特定的等效毛细管直径,纯惯性力的渗吸就可以忽略不计,这也是有时在特定的材料和实验条件下, Lucas-Washburn 渗吸能达到与实验结果比较匹配的重要原因之一。

4 结论

通过模型的相互关系的数学推导和仿真分析可以看出,虽然经典的纯惯性力渗吸模型、Bosanquet 渗吸模型及 Lucas-Washburn 渗吸模型,是基于不同的毛细力学支配系统建立的,但是,他们在一定物理情形下,存在着确定的相关关系。

(1) Bosanquet 渗吸模型包括了纯惯性力阶段的渗吸行为和 Lucas-Washburn 渗吸行为,即纯惯性力渗吸和 Lucas-Washburn 渗吸是 Bosanquet 描述渗吸过程的两个特殊阶段,他们分别描述了在 Bosanquet 渗吸机制下渗吸的初始和后期渗吸的两个重要阶段。

(2) 当纸张介质的等效毛细管半径大时, Bosanquet 机制与纯惯性力机制所描述渗吸过程的一致性越长,在强调初期渗吸的情况下,表达形式简单的纯惯性力渗吸模型可以代替复杂 Bosanquet 渗吸模型。

(3) 当纸张介质的等效毛细管半径小时, Bosanquet 渗吸与 Lucas-Washburn 渗吸重合的时间越早,渗吸过程的一致性越长,在忽略短暂惯性效应的情况下,表达形式简单的 Lucas-Washburn 渗吸可以代替复杂 Bosanquet 渗吸模型。

(4) 当需要描述整个阶段的渗吸时, Bosanquet 渗吸是三种模型中最佳的表征方案。Bosanquet 渗吸完整的包括了渗吸过程存在的惯性力、毛细力和粘性力,但是由于 Bosanquet 渗吸模型的表达式及求解过程较其他模型复杂得多,一定程度上限制了该模型的实际应用。

参考文献

- [1] Li Y., He B. Characterization of ink pigment penetration and distribution related to surface topography of paper using confocal laser scanning microscopy[J]. *BioResources*, 2011, 6(3): 2 690-2 702.
- [2] Schoelkopf J., Gane P., Ridgway C., et al. Imbibition behaviour of offset inks: I gravimetric determination of oil imbibition rate into pigmented coating structures[J]. *Tapi Journal*, 2003, 2(6): 9-13.
- [3] 蔡建超, 郁伯铭. 多孔介质自发渗吸研究进展[J]. *力学进展*, 2012, 42(6): 735-753.
- [4] Washburn E. W. The dynamics of fluid flow[J]. *Phys. Rev.*, 1921, 17: 273-283.
- [5] Bosanquet C. H. On the flow of liquids into capillary tubes [J]. *Philos. Mag*, 1923, 45(267): 525-531.
- [6] Szekely J., Neumann A. W., Chuang Y. K. The rate of capillary penetraion and the applicability of the washburn equation[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, 35(2): 273-278.
- [7] Quere D. Inertial capillarity[J]. *Europhys Lett.*, 1997, 39(5): 533-538.
- [8] Schoelkopf J., Gane P., Ridgway C., et al. Practical observation of deviation from Lucas-washburn scaling in porous media [J]. *Colloid Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, 2002, 206: 445-454.
- [9] Ridgway C. J., Gane P. A. C., Schoelkopf J. Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity[J]. *Colloid Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, 2004, 236: 91-102.
- [10] Quere D. Wetting and roughness[J]. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2008, 38: 71-99.
- [11] 刘国栋. 造纸涂层材料自渗吸行为机制及理论建模研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- [12] Liu G., Zhang M., Ridgway C., et al. Pore wall rugosity: The role of extended wetting contact line length during spontaneous liquid imbibition in porous media[J]. *Colloid Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, 2014, 443: 286-295.
- [13] Poulin N., Tangup P. A. Numerical and physical modeling of the permeability of paper to CMC and coating liquids[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1997, 75: 949-955.
- [14] Liu G., Zhang M., Ridgway C., et al. Spontaneous inertial Imbibition in porous media using a fractal representation of pore wall rugosity[J]. *Transp Porous Med*, 2014, 104(1): 231-251.
- [15] Schoelkopf J., Gane P. A. C., Ridgway C. J., et al. Influence of inertia on liquid absorption into paper coating structures[J]. *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 2000, 15(5): 422-430.
- [16] E. Chibowski, L. Holysz. On the use of Washburn's equation for contact angle determination [J]. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 1997, 11(10): 1 289-1 301.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0041-04

Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO₃ 陶瓷 在低电场下的相变研究

王秀峰, 徐文远

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以固相合成法制备 Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO₃ 粉体,半干压成型后在 1 170 ℃ 下保温 3 h,制得 Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO₃ (BNKT) 压电陶瓷.涂银浆,烧电极,分别对样品施加 5 V、7 V、12 V 直流电和 12 V 交流电,分别通电 12 h.利用 XRD 和 SEM 测试技术分别对样品的物相和形貌进行分析,结果表明:在 1 170 ℃ 烧结温度下,BNKT 陶瓷为典型的钙钛矿结构,并表现出单斜相,尺寸均匀,无团聚.当 $U \geq 7$ V 时,发生单斜相向四方相的转变,并且撤掉电压后,相变有自发恢复的趋势.最后还发现,在交流电场作用下无明显物相转变.

关键词:BNKT 陶瓷;电致相变;低压相变;电致相变可逆

中图分类号:TB32 **文献标志码:**A

Phase change of Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO₃ ceramics under low electrical filed

WANG Xiu-feng, XU Wen-yuan

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

Abstract:In this paper,Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO₃ powders were successfully synthesized by a conventional solid-state reaction method. The ceramic samples were prepared by heating under 1 170 ℃ for 3 hours after half-dry pressing molding process,followed by depositing silver paste and firing electrode. Then,5 V,7 V,12 V direct current and 12 V alternating current were used to samples for 12 h respectively. The phase and morphology of samples were characterized by XRD and SEM,the results show that ,the ceramic show a pure perovskite phase structure with monoclinic symmetry and uniform particle size distribution without agglomeration. when direct current $U \geq 7$ V,phase transition from monoclinic to tetragonal happen and phase transition recover spontaneous when the electrical was removed,but the phase do not change during in alternating current.

Key words: BNKT ceramics; electrical induced phase change; low electrical field induced phase change; recoverable electrical-induced-phase transition

* 收稿日期:2015-12-03
基金项目:国家自然科学基金项目(51272149,51302161,51402179)
作者简介:王秀峰(1963—),男,黑龙江佳木斯人,教授,博士生导师,研究方向:陶瓷材料制备新技术

0 引言

压电陶瓷,由于其良好的电学特性,被广泛的应用于电子器件中,如:制动器、超声波发生器、传感器、滤波器等^[1]. 目前使用最为广泛的压电陶瓷材料为铅的氧化物以及其固溶体^[2-4]. 但是,由于重金属铅对环境和人类的身体健康都有较大危害,因此对含铅压电陶瓷的替代材料的研究变得越来越广泛.

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ 形成的固溶体不仅克服了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷较大矫顽场的缺点,还保持了优异的介电响应特性、较大的剩余极化强度和较高的相变温度,被认为最具有潜力的替代材料之一^[5-10]. 目前,有研究表明,高强电场作用下,BNKT 基陶瓷会产生较大应力和应变^[11-13]. 有学者认为,电场作用下的应力以及宏观应变可能与相变有关,而另有观点认为,是由于电场极化和电畴的翻转所致.

目前,已有部分学者针对钙钛矿结构陶瓷在电场作用下的相变进行了研究,Pramanick 等^[14] 研究发现 PZT 陶瓷在高压电场下晶格 C 轴会逐步向平行于电场方向转变,并形成四方晶系. Amir Ullah 等^[15] 发现对 Nb 掺杂的 BNKT-BST 施加 40 KV/cm 电压时发生准立方相向四方相转变,并且在撤去电场后相变能够快速回复,并同时讨论了 Bi 系钙钛矿结构在高压电场下的 FE-NP 相变.

本文在室温下,对 BNKT 样品施加远低于极化阈值的场强,通过 XRD、SEM 测试技术,观察到其相变的产生和晶型的变化.

1 实验部分

1.1 陶瓷样品制备

实验以 Bi_2O_3 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 TiO_2 (99.9%,分析纯)为原料,80 °C 干燥 12 h 后,根据化学式 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ 的理论组成配比计算配料. 将配好的原料用无水乙醇为介质球磨 4 h,干燥过筛,20 MP 预压并在 850 °C 密封预烧 3 h. 研磨过筛后,以水为介质球磨 4 h,然后,干燥过筛并以 5%PVA 为粘结剂造粒. 在成型压力约 30 MP 下压制成 $\phi 10\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的圆片. 圆片放在垫有相同成分粉末的铅板上,置于电阻炉中严格控制烧结过程中的升温速率,800 °C 以下为 10 °C/min,800 °C~1 170 °C 为 3 °C/min,在 1 170 °C 保温 3 h,然后随炉冷却,得到陶瓷样品. 将陶瓷样品

抛光并磨到厚度为 0.8 mm,涂覆银浆,在 550 °C 保温 30 min 烧渗电极得到样品. 分别取出 5 个样品标记并加电压,如表 1 所示.

表 1 不同样品所加电压

样品	电压类型	电压大小 /V	场强 /(V/cm)	通电时间 /h	温度 /°C
1	0	0	0	0	室温
2	DC	5	62.5	12	室温
3	DC	7	87.5	12	室温
4	DC	12	150	12	室温
5	AC	12	150	12	室温

1.2 性能测试

用 X 射线仪对烧成陶瓷样品通电前后做相组成分析,用 Jade 软件定量计算不同电场下样品的晶粒尺寸以及相的相对含量;并使用扫描电子显微镜(SEM)测试样品通电前后的显微结构,由于样品导电性能较弱,在 SEM 测试中表面喷金作电极.

2 结果与讨论

2.1 陶瓷样品物相分析

充分的物化反应有利于最终陶瓷主晶相的形成,提高陶瓷的致密性,得到成分均匀的产物. 合成温度与保温时间对主晶相的形成有一定的影响. 图 1 是在 1 170 °C 保温 3 h 条件下得到陶瓷样品的 XRD 图.

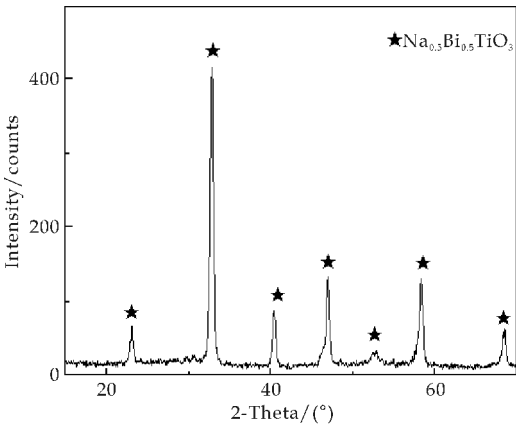


图 1 1 170 °C 保温 3 h 的陶瓷样品的 XRD 图谱

从 XRD 图谱中可以看出,陶瓷样品具有典型的钙钛矿结构,固溶体的主晶相为单斜相(国际标准 PDF 卡 46-0001)的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. 而图谱在 2 θ 为 69 °附近的峰发生分裂,表明陶瓷中存在少量四方相,这与文献[16]报道的一致. 对样品施加不同电压 12 h 后得到的 XRD 图谱如图 2 所示.

比较图 2 中的 XRD 图谱,可以发现,当外加电压为直流 5 V,即场强为 62.5 V/cm 时,陶瓷样品的主晶相和未加电场的样品保持一致,仍然为单斜相的 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃. 当电压增加到 7 V 时,样品的 XRD 图谱中主峰均向小角度滑移,说明晶格向四方对称结构转变;并且,在 2θ 为 23°左右处发生峰的分裂,这同样说明单斜相的减少以及四方相的产生,从图谱中还可以看到主峰的半峰高变高变窄,这说明电场促进了晶体进一步结晶;当电压进一步增加到 12 V 时,主峰滑移更加明显,并且 2θ 为 23°左右没有分裂峰,此时,主晶相转化为四方相(国际标准 PDF 卡 70-4760). 并且,在 2θ 为 21°附近出现 Na₄Ti₅O₃ 相的衍射峰,并在后续试验中多次发现此现象.

从图 2 中可以看出 5 号样的衍射图谱与空白样的图谱无明显差异,说明电流方向的改变对相变的发生有一定影响,这可能与 BNKT 陶瓷的各向异性有关.

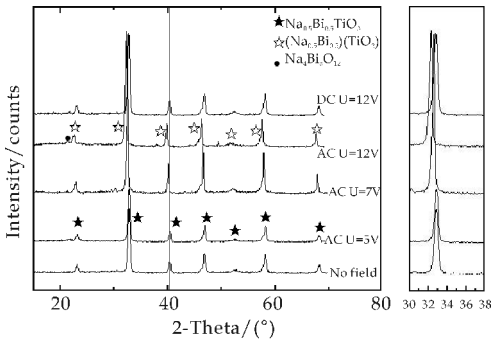


图 2 不同电压下陶瓷样品的 XRD 图谱

对比 2、3、4 号样 XRD 图谱可知,电场诱导 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ 晶相相变需要有一定的阈值,这与大多数电致陶瓷材料相变的结果一致;在 7 V 电压下存在单斜相和四方相共存现象,说明相变过程并不是瞬间同时完成的,而是存在形核长大过程.

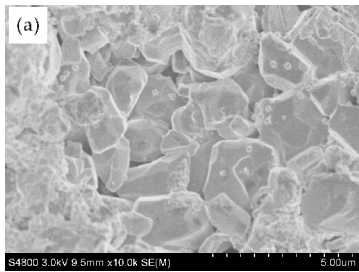
大量研究表明,Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ 在常温下为斜方相,而在升温过程中会经历三个相变阶段,在 230℃时斜方相开始向四方相转变,230℃~320℃时,四方相和斜方相共存,当温度达到 320℃后,陶瓷为纯的四方相,温度继续增加达到 520℃时,发生四方相向立方相的转变.而在降温过程中,四方相向斜方相转变温度点在 420℃左右.通过对不同样品中四方相与斜方相的相对含量作定量计算得到结果如表 2 所示,虽然,由 Jade 软件计算相的相对含量存在一定误差,但其数值能正确表示相含量的变化趋势.由表 2 知,室温下,BNKT 陶瓷在低压电场作用下发生与升温相变相似的相变过程.

表 2 不同电场作用下样品中斜方相(R)与四方相(T)的相对含量

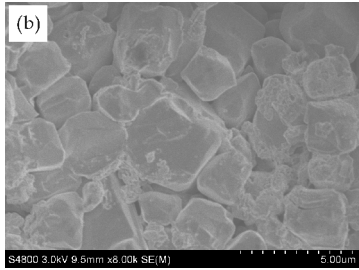
样品	1	2	3	4	5
R : T	1 : 0	1 : 0	23 : 27	0 : 1	1 : 0

2.2 陶瓷样品形貌分析

将空白样和施加直流 5 V、7 V、12 V 电压的样品经过表面腐蚀和抛光后,做 SEM 扫描测试,图 3(a)、(b)中由于腐蚀和抛光不够彻底导致表面附着物影响观察效果,从图 3 中可以看出,5 V 电压作用下,晶粒尺寸和晶型与未加电压之前无明显变化,随着电压的增加,晶粒尺寸明显变大,且致密性增加,表现出更加规则的四方相晶型.



(a)U=0



(b)U=5 V



(c)U=7 V



(d)U=12 V

图 3 不同电场作用下 Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO₃ 陶瓷的 SEM 照片

表 3 为利用 Jade 软件对 XRD 图谱分析粗测

不同电场作用下陶瓷样品平均晶粒尺寸,虽然晶粒尺寸可能存在误差,但从表 3 中可以看出随着电压增加,晶粒尺寸有明显的增加趋势.并且,与 2 号样品相比,3 号样品尺寸增加较明显,是由于相变的发生造成的,而 3 号样品和 4 号样品的晶粒尺寸相差不大,是由于 3 号样品相变已经发生,而 4 号样品只是四方相的含量增加.

表 3 不同场强作用下样品平均晶粒尺寸

样品	1	2	3	4
晶粒尺寸/ \AA	210	212	368	379

3 相变可逆性及机理分析

撤去电场后,样品在室温下放置 7 天后,取完全转化为四方相的 4 号样品进行 XRD 测试,将其与空白对比,样对照图谱如图 4 所示.

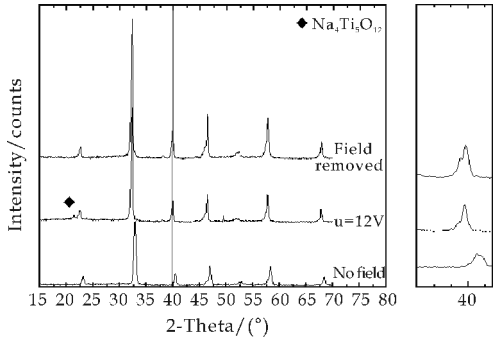


图 4 移除电场后,4 号样的 XRD 对比图谱

由图 4 可知,在撤去电场 7 d 后,样品 XRD 图中,在 2θ 约为 40° 时,发生(201)分裂,说明有斜方相的产生,并且在 2θ 约为 21° 的 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ 衍射峰几乎消失.撤去电场后,相变有自发恢复的趋势,这可能与电致陶瓷产生应力和宏观应变有关.

尽管目前还没有文章指出 BNKT 陶瓷在电场作用下相的转变机理^[15],但本文在远远低于极化阈值电压(10 KV)下观察到电致相变现象,说明相变的发生并不是由于极化过程中畴的转向引起的,通过对比在交变电场下无无明显的相变现象发生,我们认为电场诱导陶瓷相变可能是材料内部电子浓度变化或者是电子间相互作用导致的结构变化,是一种 Mott-Hubbard^[17] 相变.

4 结论

(1) $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷在直流低压电场下存在相变过程,并且存在相变电压阈值,此次试验得出阈值在 $5\sim7\text{ V}$ 之间,当电压大于阈值时,相变才会发生.另外,相变过程并非是瞬间同时发生的,而是存在渐变过程的.

(2) 电致 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷具有

自发可逆性,本文实验使用远小于 BNKT 极化电压和远低于相变点温度下观察到陶瓷的电致相变现象,说明电荷对陶瓷的相变有直接促进作用;并且晶粒尺寸明显增大,电致相变是 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷在电场下发生应变产生应力的主要原因.

参考文献

[1] 曲远方. 功能陶瓷及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.

[2] Pan W Y , Dam C Q, Zhang Q M, et al. Large displacement transducers based on electricfield forced phase transitions in the tetragonal $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$ family of ceramics[J]. J. Appl. Phys, 1989, 66(12): 6 014-6 023.

[3] Park S E, Shrout T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals[J]. J. Appl. Phys, 1997, 82(4): 1 804-1 811.

[4] Heremans C, Tuller H L. Field-induced antiferroelectric-ferroelectric phase transitions in the $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.70}\text{Hf}_{0.30})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ system[J]. J. Appl. Phys, 2000, 87(3): 1 458-1 466.

[5] Yang Z P, Liu B, Wei L L. , et al. Structure and electrical properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_{3-x}\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary [J]. Mater. Res. Bull, 2008, 43(1): 81-89.

[6] Suchanicz J, Roleder K, Kania A, et al. Electrostrictive strain and pyroeffect in the region of phase coexistence in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [J]. Ferroelectrics, 1988, 77(1): 107-110.

[7] Wang X X, Chan H L W, Choy C L. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Cu}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. J. Am. Ceram. Soc, 2003, 86(10): 1 809-1 811.

[8] Zvirgzds J A, Kapostis P P, Zvirgzde J V, et al. X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [J]. Ferroelectrics, 1982, 40(1): 75-77.

[9] Sasaki A, Chiba T, Mamiya Y, et al. Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ system[J]. Jpn. J. Appl. Phys, 1999, 38(9): 5 564-5 567.

[10] Yoshii K, Hiruma Y, Nagata H, et al. Electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Jpn. J. Appl. Phys, 2006, 45(5): 4 493-4 496

[11] Zhang S T, Kounga A B, Aulbach E, et al. Giant strain in leadfree piezoceramics $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ system[J]. Appl. Phys. Lett, 2007, 91(11): 906-913.

[12] Teranishi S, Suzuki M, Noguchi Y, et al. Giant strain in lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based single crystals[J]. Appl. Phys. Lett, 2008, 92(18): 905-913.



* 文章编号:1000-5811(2016)02-0045-05

Eu²⁺ 在 α -Sr₂P₂O₇ 中的发光及 Eu²⁺ → Mn²⁺ 的能量传递

樊国栋, 林 忱

(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:通过高温固相法制备了一系列不同浓度 Eu²⁺ 单掺杂和 Eu²⁺、Mn²⁺ 共掺杂的荧光材料 Sr_{2-x}P₂O₇:xEu²⁺ (x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.025) 和 Sr_{1.99-x}P₂O₇:0.01Eu²⁺, xMn²⁺ (x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2)。采用 XRD、SEM 和荧光光谱等手段系统分析了样品的晶相、形貌和荧光性质。分析表明,当焙烧温度为 1 050 °C 时,所得样品属于单相斜方晶系,结晶性良好,颗粒均匀。在 355 nm 紫外光激发下, Sr₂P₂O₇:Eu²⁺ 呈现 370~480 nm 的宽带发射,主峰位于 418 nm,归属于 Eu²⁺ 的 5d-4f 允许跃迁,并研究了其浓度猝灭效应及机理。通过共掺杂 Mn²⁺ 调节荧光色度,实现白光发射。Eu²⁺ 作为敏化剂,向 Mn²⁺ 传递能量,增强 Mn²⁺ 的 d-d 跃迁,使其适用于白光发光二极管(WLED)照明。

关键词: Sr₂P₂O₇; Eu²⁺; Mn²⁺; 发光材料; 能量传递

中图分类号: O482.31; O614.33⁺8

文献标志码: A

The luminescence of Eu²⁺ in α -Sr₂P₂O₇ and the energy transfer from Eu²⁺ to Mn²⁺

FAN Guo-dong, LIN Chen

(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: A series of phosphors Sr_{2-x}P₂O₇:xEu²⁺ (x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.025) and Sr_{1.99-x}P₂O₇:0.01Eu²⁺, xMn²⁺ (x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2) were synthesized through high-temperature solid-state reaction. The phase, morphology and luminescent properties were characterized by XRD, SEM and photoluminescence analysis. It showed that these samples crystallize in pure orthorhombic with good crystallinity and uniform grains when sintered at 1 050 °C. Under the excitation of 355 nm, a broad emission band ranging from 370~480 nm with a peak at 418 nm was obtained in Sr₂P₂O₇:Eu²⁺, which is attributed to the 5d-4f allowed transitions of Eu²⁺. The concentration quenching effect and its mechanism were also discussed. The white emitting can be realized by co-doping with Mn²⁺ adjusting the chromaticity. It is suggested that Eu²⁺ plays a role of sensitizer and transfers energy to Mn²⁺. The d-

* 收稿日期:2015-11-08

基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2014K08-12); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(14JS015)

作者简介:樊国栋(1964—),男,山西运城人,教授,博士,研究方向:无机发光材料及应用

d transitions of Mn^{2+} can be improved by energy feeding from Eu^{2+} , which makes it suitable for the application of white light emitting diodes (WLED).

Key words: $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$; Eu^{2+} ; Mn^{2+} ; phosphor; energy transfer

0 引言

自从 1962 年 Nick Holonyak Jr. 利用磷砷化镓材料成功制备第一个红光发光二极管(LED)以来, 固体照明技术受到了越来越广泛的关注^[1]. 由于其具有高效节能、绿色环保、超长寿命以及显色性好等特点, 固体照明成为 21 世纪最有发展前景的照明技术^[2]. 基于固体材料中不同激活剂的性质, LED 可以发射其特征光, 表现出不同的颜色, 而如何利用 LED 技术实现白光发射成为近些年来人们研究的热点内容.

目前商用的白光发光二极管(W-LED)是通过掺杂铈的钇铝石榴石黄色荧光粉($\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$)和蓝光芯片组合而实现的^[3]. 但是, 由于缺少红色组分, 这种 W-LED 产生的白光显色性指数低($R_a < 80$)且相对色温较高. 为解决这一难题, 人们开始探索利用近紫外(NUV)芯片($\lambda_{\text{em}} = 350 \sim 410 \text{ nm}$)激发三基色(红、绿、蓝)荧光粉得到柔和饱满的白光^[4].

Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 具有对蓝光及近紫外吸收效率高、发光效率高等特性, 而被广泛应用于大功率 LED 照明. 根据宇称选择定律, Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 具有相对较低的 5d 能级, 其 5d-4f 发射跃迁是允许的, 表现出高效的宽带发射. 发光中心受基质化学组成、晶体结构及格位对称性的影响, 其发射光谱可从紫外变化至红光区域^[5-7]. Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 还可以作为敏化剂与其他离子共掺杂以实现色度的调节. 大多数稀土及过渡金属离子(Eu^{3+} , Tb^{3+} , Mn^{2+} 等)发光机理属于宇称禁戒的 f-f、d-d 跃迁, 因而效率低、发射谱线窄、色域不易调节, 不适用于 LED 照明. 而将 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 与其他效率较低的激活剂共掺杂, 不仅可得到敏化剂本身强烈地发射, 同时由于受体-供体能量传递的影响, 使得激活剂发光性能大大提升, 并满足 LED 应用^[8,9].

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 作为荧光材料基质, 它具有合成温度低、热及化学性质稳定、对真空紫外吸收较高等明显优势, 而且许多文献都已报道了 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 荧光材料的发光性能^[10-15], 但在 WLED 应用及机理阐述方面缺乏系统的报道. 本文选择 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 作为发光中心, 系统地研究了它们在 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 基质中的发光行为.

1 实验部分

1.1 原料及样品制备

(1)原料: 磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 国药集团化学试剂有限公司, AR, $\geq 99.0\%$); 磷酸氢锶(SrHPO_4 , 咸阳天元电子有限公司, AR, $\geq 99.0\%$); 碳酸锰(MnCO_3 , 咸阳天元电子有限公司, AR, $\geq 99.0\%$); 氧化铕(Eu_2O_3 , 广东珠江稀土有限公司, 4N, $\geq 99.99\%$).

(2)样品制备: 通过高温固相法制备了荧光粉 $\text{Sr}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.025$) 和 $\text{Sr}_{1.99-x}\text{P}_2\text{O}_7 : 0.01\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$). 固体原料按照目标产物的化学计量比准确称量, 置于玛瑙研钵中, 混合, 研磨 1 h 使其均匀. 将预处理的混合固体粉末置于刚玉坩埚中, 在 $5\% \text{H}_2 + 95\% \text{N}_2$ 还原气氛下, 于 1050°C 煅烧 2 h. 体系随炉温自然冷却至室温, 经进一步研磨得到最终样品.

1.2 仪器及表征

采用日本 Rigaku D/Max 2200 型 X 射线衍射仪对样品进行晶相分析, 测试条件为 Cu 靶, $K\alpha$ 辐射($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 测量角度 $2\theta = 10^\circ \sim 65^\circ$, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$. 利用法国 HORIBA Fluoromax-4 型荧光光谱仪测量样品的激发光谱, 发射光谱, 激发光源为 150 W 氙灯, 发射和激发检测器狭缝宽度均为 1 nm. 采用日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜观察样品微观形貌, 测试电压 3.0 kV, 电流 $10 \mu\text{A}$.

2 结果与讨论

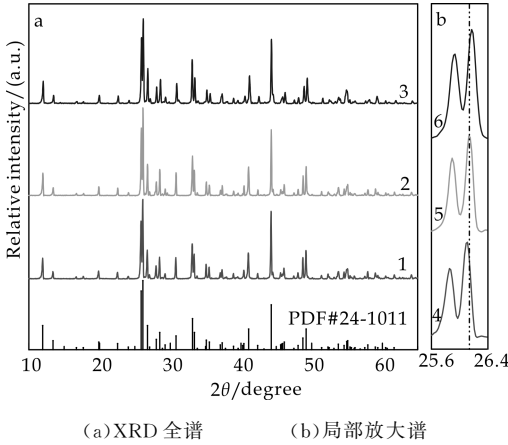
2.1 晶相分析

在 1050°C 煅烧下, 所有样品 $\text{Sr}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.025$) 和 $\text{Sr}_{1.99-x}\text{P}_2\text{O}_7 : 0.01\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的 XRD 图谱衍射峰均与纯 $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 标准卡片(JCPDS 24-1011)的衍射峰相吻合.

图 1(a) 是室温下样品 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (实线 1), $\text{Sr}_{1.99}\text{P}_2\text{O}_7 : 0.01\text{Eu}^{2+}$ (实线 2) 和 $\text{Sr}_{1.84}\text{P}_2\text{O}_7 : 0.01\text{Eu}^{2+}, 0.15\text{Mn}^{2+}$ (实线 3) 的 XRD 图谱. $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 属于斜方晶系, $pnma$ 空间点群. 晶体中

磷形成 4 配位的两种类型的[PO₄]四面体结构,并通过共用一个顶角的氧原子形成[P₂O₇]基团,锶占据[SrO₉]多面体的中心,并可分为对称性不同的两种晶体格位^[10,15,16].

由于各个样品的主晶相不变,说明对于发光中心 Eu²⁺ 和 Mn²⁺,掺杂少量的离子对基质晶相并不产生本质改变.在 Sr₂P₂O₇ 中,每个锶原子与 9 个氧原子结合,形成 9 配位结构.由于 Eu²⁺ (9) 的半径(0.130 nm)和 Mn²⁺ 的半径(0.096 nm)接近 Sr²⁺ (9) 的半径(0.136 nm),因此认为发光中心 Eu²⁺ 和 Mn²⁺ 在体系中取代 Sr²⁺ 格位.



曲线 1 和 4: Sr₂P₂O₇; 曲线 2 和 5: Sr_{1.99}P₂O₇: 0.01Eu²⁺; 曲线 3 和 6: Sr_{1.84}P₂O₇: 0.01Eu²⁺, 0.15Mn²⁺

图 1 不同浓度样品的 XRD 图谱

样品局部放大的 XRD 谱图(2θ=25.6°~26.4°)如图 1(b)所示.通常认为当 Sr²⁺ 被较小半径的 Eu²⁺ 和 Mn²⁺ 取代,衍射峰位置应当向大角度方向移动.将样品 Sr₂P₂O₇ (曲线 4), Sr_{1.99}P₂O₇: 0.01Eu²⁺ (曲线 5) 和 Sr_{1.84}P₂O₇: 0.01Eu²⁺, 0.15Mn²⁺ (曲线 6) 的衍射峰进行对比,可明显观察到衍射峰向大角度方向移动,由此说明, Eu²⁺ 和 Mn²⁺ 成功取代进入基质晶格.同时, Sr²⁺ 被较小半径的 Eu²⁺ 和 Mn²⁺ 所取代将会导致晶格收缩,其晶胞参数与晶胞体积将会变小,其结果如表 1 所示.

表 1 样品 Sr₂P₂O₇, Sr_{1.99}P₂O₇: 0.01Eu²⁺ 和 Sr_{1.84}P₂O₇: 0.01Eu²⁺, 0.15Mn²⁺ 的平均晶胞参数和晶胞体积

样品	a/Å	b/Å	c/Å	晶胞体积/Å ³
α-Sr ₂ P ₂ O ₇ (JCPDS 24-1011)	8.917	13.169	5.400	634.111
Sr ₂ P ₂ O ₇	8.912	13.173	5.400	634.189
Sr _{1.99} P ₂ O ₇ : 0.01Eu ²⁺	8.916	13.160	5.400	633.607
Sr _{1.84} P ₂ O ₇ : 0.01Eu ²⁺ , 0.15Mn ²⁺	8.887	13.109	5.410	630.263

2.2 激活剂价态分析

图 2 是 Sr_{1.99}P₂O₇: 0.01Eu²⁺ (实线) 和 Sr_{1.9}P₂O₇: 0.1Eu³⁺ (虚线) 的室温发射光谱. Eu²⁺ 与 Eu³⁺ 表现出截然不同的光谱特性,当通入还原性气氛煅烧样品时,基质晶格中铕离子呈现+2 价态,发射光谱呈现宽峰,如图所示的 380~480 nm 的宽峰归属于 Eu²⁺ 的 4f⁶5d¹→⁸S_{7/2} 跃迁.当样品在空气气氛下烧制时,铕离子则呈现+3 价态,其发射光谱位于 570~700 nm 的窄带谱线,依次表示为⁵D₀→⁷F₀, ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₂, ⁵D₀→⁷F₃ 以及⁵D₀→⁷F₄ 跃迁^[17,18].

从图中明显可观察到样品 Sr_{1.99}P₂O₇: 0.01Eu²⁺ 的发射光谱并没有呈现出 Eu³⁺ 的特征谱线,证明 Eu³⁺ 被还原得非常充分.另外,图中所对比的两个样品, Eu³⁺ 的掺杂浓度是 Eu²⁺ 的 10 倍,而其发射强度仍然比 Eu²⁺ 的发射强度低一个数量级,由此可知表现出 5d-4f 允许跃迁的 Eu²⁺, 它作为激活剂应用于 LED 具有非常高的效率.

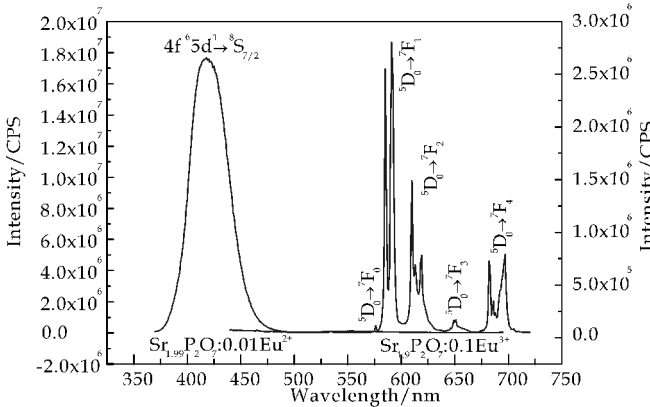


图 2 Sr_{1.99}P₂O₇: 0.01Eu²⁺ 和 Sr_{1.9}P₂O₇: 0.1Eu³⁺ 的发射光谱

2.3 SrP₂O₇: Eu²⁺ 的浓度猝灭研究

图 3 为样品 Sr_{2-x}P₂O₇: xEu²⁺ 的激发光谱(虚线, x=0.02) 和发射光谱(实线 a, x=0.005; 实线 b, x=0.01; 实线 c, x=0.02; 实线 d, x=0.025). 监测波长 λ_{em}=418 nm, 样品 Sr_{2-x}P₂O₇: xEu²⁺ 的激发光谱呈现出 280~400 nm 的宽峰, 归属于 Eu²⁺ 的基态 4f⁷(⁸S_{7/2}) 向激发态 4f⁶5d¹ 任意能级的激发跃迁, 表明该类荧光粉对紫外区域有强烈的吸收, 能够被 340~380 nm 的紫外光高效激发. 同时, 在 340~380 nm 波段, 激发强度基本相同并处于最大强度, 这大大增加了样品选择激发波长的灵活性, 适用于多种不同波长发射的 LED 芯片. 相比 Eu³⁺、Tb³⁺ 等窄带吸收的激活剂而言, 更具有应用潜力.

激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=355\text{ nm}$,不同浓度的样品 $\text{Sr}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱均表现出类似的发光特性,区别在于荧光发射强度随激活剂浓度发生明显变化.从图 3 可知,样品受紫外光激发而产生蓝光发射,发射光谱呈现 $370\sim 480\text{ nm}$ 的宽带发射,主峰位于 418 nm ,归属于 Eu^{2+} 的 $4\text{f}^65\text{d}^1\rightarrow 4\text{f}^7(^8\text{S}_{7/2})$ 的允许跃迁.随 Eu^{2+} 浓度的增加,发射强度呈现先增大后减小的趋势,当 $x=0.02$ 时,发射强度最大. Eu^{2+} 浓度继续增加则引起浓度猝灭现象,这种现象是 $\text{Eu}^{2+}-\text{Eu}^{2+}$ 相互作用的结果.

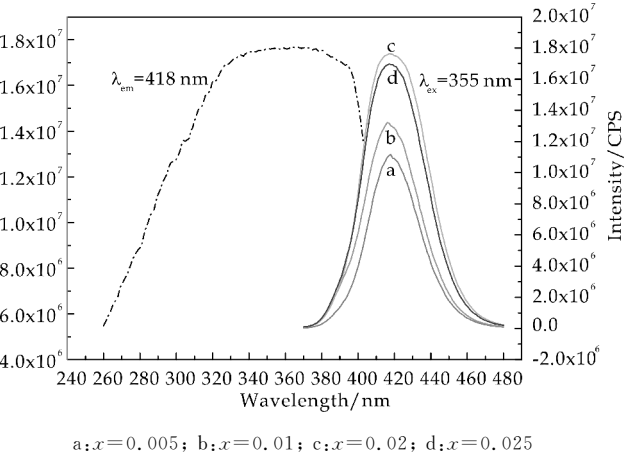


图 3 样品 $\text{Sr}_{1.98}\text{P}_2\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ (虚线) 的激发光谱, $\text{Sr}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱(实线)

为进一步研究浓度猝灭效应,通过以下公式计算样品中发生能量传递的临界距离^[19]:

$$R_c=(6V/\pi x_c N)^{1/3} \tag{1}$$

式(1)中: x_c 是临界浓度, N 是晶胞中 Sr^{2+} 格位数, V 是晶胞体积, R_c 是在浓度为 x_c 时发生能量传递的临界距离.这里 $x_c=1.0\%$,通过晶体结构解析 $N=4,V=633\text{ \AA}^3$,经计算得 $R_c=31\text{ \AA}$.通常,非辐射能量传递产生于非辐射电多极相互作用或短距离(5 \AA)间能量交换或高浓度时产生的晶格缺陷,而在这项研究中,临界距离远大于 5 \AA ,则浓度猝灭的原因可归结为非辐射电多极相互作用或高浓度时产生的晶格缺陷.一般认为非辐射电多极相互作用包括电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用,猝灭机理属于其中之一.

2.4 $\text{SrP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 的能量传递

图 4 为共掺杂 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 样品 $\text{Sr}_{1.99-x}\text{P}_2\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0.05,0.1,0.15,0.2$) 的发射光谱,激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=355\text{ nm}$,发射光谱呈现 $370\sim 480\text{ nm}$ 和 $500\sim 680\text{ nm}$ 的宽带发射,主峰位于 418 nm 和 573 nm 分别归属于 Eu^{2+} 的 $4\text{f}^65\text{d}^1\rightarrow 4\text{f}^7(^8\text{S}_{7/2})$ 的允许跃迁和 Mn^{2+} 的 $^4\text{T}_1(^4\text{G})\rightarrow ^6\text{A}_1$

(^6S) 跃迁^[13-15].

在 $\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 共掺杂的样品中,随 Mn^{2+} 浓度的增加 Eu^{2+} 的发射强度逐渐减弱,这表明可能存在 $\text{Eu}^{2+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ 能量传递.单独 Mn^{2+} 的激发位于 355 nm 和 406 nm ,分别对应于 $^6\text{A}_1(^6\text{S})\rightarrow ^4\text{T}_2(^4\text{D})$ 和 $^4\text{A}_1(^4\text{G})\rightarrow ^4\text{E}(^4\text{G})$ 跃迁^[15],后者包含于 Eu^{2+} 的 $370\sim 480\text{ nm}$ 的宽带发射中, Eu^{2+} 的发射与 Mn^{2+} 的激发之间的光谱重叠进一步论证 $\text{Eu}^{2+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ 的能量传递. Eu^{2+} 的掺杂量固定为 0.5% , Mn^{2+} 的掺杂量以 5% 分界,当掺杂量小于 5% 时,发射强度随 Mn^{2+} 量的增加而增加,大于 5% 出现减弱趋势;而 Eu^{2+} 的荧光强度一直减弱,总之 Eu^{2+} 通过向 Mn^{2+} 传递能量,自身发射强度下降, Mn^{2+} 的发射强度相对增大.

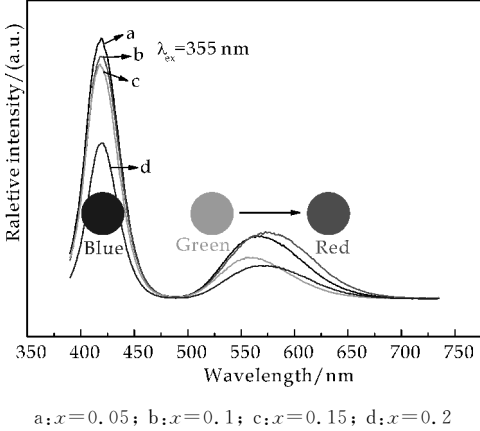


图 4 不同 Mn^{2+} 掺杂量样品 $\text{Sr}_{1.99-x}\text{P}_2\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱

2.5 色度分析

由 $\text{SrP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{SrP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 和 Mn^{2+} 的发射光谱可知, $\text{SrP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 是典型的蓝光发射,可用作 WLED 的蓝色组分,而 $\text{SrP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 和 Mn^{2+} 的发射光谱同时包含蓝色和另一覆盖从绿色到红色的宽带发射,因此本身可用作 WLED 荧光粉.

通常光致发光样品呈现的颜色可用色度坐标来表示,其结果可利用发射光谱数据通过 CIE1931 (Commission International de L'Eclairage) 系统的色度坐标计算方法而得到.如图 5 所示,样品 $\text{Sr}_{1.99}\text{P}_2\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_{1.84}\text{P}_2\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+},0.15\text{Mn}^{2+}$ 的色坐标分别为 $(0.17,0.02)$ 和 $(0.29,0.24)$,前者位于蓝光区域,后者位于白光区域,因此,通过精细控制 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 二者的配比,可以调节样品产生荧光的色度,得到满足人们需求的白光发射.

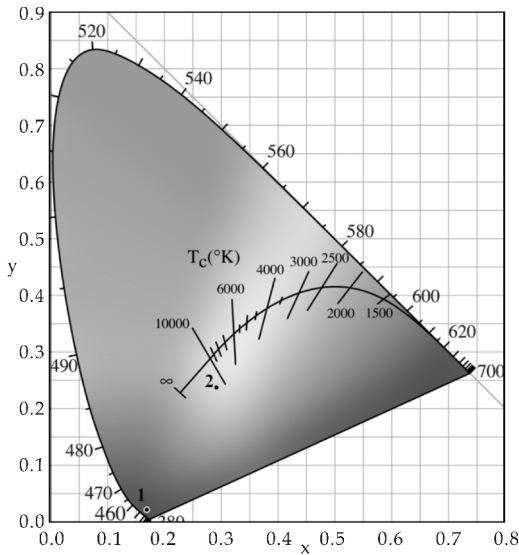
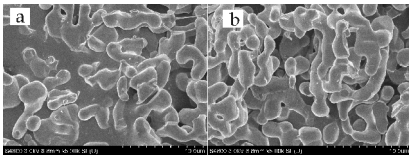


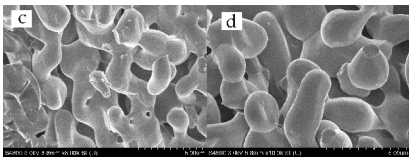
图 5 样品 Sr_{1.99}P₂O₇:0.01Eu²⁺ (点 1) 和 Sr_{1.84}P₂O₇:0.01Eu²⁺, 0.15Mn²⁺ (点 2) 的 CIE1931 色度图

2.6 微观形貌分析

1 050 ℃ 煅烧的样品 Sr_{1.99}P₂O₇:0.01Eu²⁺ 和 Sr_{1.84}P₂O₇:0.01Eu²⁺, 0.15Mn²⁺ 的 SEM 照片如图 6 所示, 分别在 5 k 和 8 k 的放大倍数下进行观察. 不同掺杂离子对基质基本无影响, 所得颗粒大小均一, 颗粒直径范围为 3~5 μm, 样品颗粒类似无规则长条状, 表面光滑, 无明显团聚现象.



(a) Sr_{1.99}P₂O₇:0.01Eu²⁺, 5 k 倍 (b) Sr_{1.84}P₂O₇:0.01Eu²⁺, 0.15Mn²⁺, 5 k 倍



(c) Sr_{1.99}P₂O₇:0.01Eu²⁺, 8 k 倍 (d) Sr_{1.84}P₂O₇:0.01Eu²⁺, 0.15Mn²⁺, 8 k 倍

图 6 样品 Sr_{1.99}P₂O₇:0.01Eu²⁺ 和 Sr_{1.84}P₂O₇:0.01Eu²⁺, 0.15Mn²⁺ 的 SEM 照片

3 结论

以磷酸氢锶、磷酸氢二胺、碳酸锰及氧化铈为原料, 采用高温固相法成功制备了 Sr₂P₂O₇:Eu²⁺ 和 Sr₂P₂O₇:Eu²⁺, Mn²⁺ 荧光材料. XRD 及 SEM 分析表明, 当焙烧温度为 1 050 ℃ 时, 所得样品属

于单相斜方晶系, 结晶性良好, 颗粒均匀, 粒径范围为 3~5 μm, 颗粒表面光滑, 无明显团聚现象.

当 Eu²⁺ 的掺杂量为 1% 时, 样品 Sr₂P₂O₇:Eu²⁺ 的发射光谱为 370~480 nm 的宽带发射, 主峰位于 418 nm, 归属于 Eu²⁺ 的 5d→4f 允许跃迁. 其浓度猝灭的机理可归结为非辐射电多极相互作用.

当共掺杂 Mn²⁺ 时, 发射光谱同时呈现蓝光和另一覆盖从绿光到红光的宽带发射, 其中主峰 573 nm 归属于 Mn²⁺ 的 ⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S) 跃迁. 通过精细控制 Eu²⁺ 和 Mn²⁺ 二者的配比, 可以调节样品的荧光色度, 得到白光发射. 同时 Eu²⁺ 作为敏化剂, 向 Mn²⁺ 传递能量, 使 Mn²⁺ 的发射相对增强, 结果表明 Sr₂P₂O₇:Eu²⁺ 和 Sr₂P₂O₇:Eu²⁺, Mn²⁺ 可高效地吸收近紫外光, 并适用于近紫外激发的 LED 照明.

参考文献

[1] Shinde K N, Dhoble S J, Swart H C, et al. Phosphate phosphors for solid-state lighting[M]. Berlin: Springer, 2012.

[2] Choi S, Moon Y M, Jung H K. Enhanced luminescence by charge compensation in red-emitting Eu³⁺-activated Ca₃Sr₃(VO₄)₄[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45 (2): 118-120.

[3] Dillip G R, Dhoble S J, Manoj L, et al. A potential red emitting K₄Ca(PO₄)₂:Eu³⁺ phosphor for white light emitting diodes[J]. Journal of Luminescence, 2012, 132 (11): 3 072-3 076.

[4] Yan Y, Cao F B, Tian Y W, et al. Improved luminescent properties of red-emitting Ca_{0.54}Sr_{0.16}Eu_{0.08}Gd_{0.12}(MoO₄)_{0.2}(WO₄)_{0.8} phosphor for LED application by charge compensation[J]. Journal of Luminescence, 2011, 131(6): 1 140-1 143.

[5] Lazarowska A, Mahlik S, Grinberg M, et al. Spectroscopic properties and energy level location of Eu²⁺ in Sr₂Si₅N₈ phosphor[J]. Optical Materials, 2014, 37(1): 734-739.

[6] Gong Y, Wang Y H, Jiang Z Q, et al. Luminescent properties of long lasting phosphor Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(9): 1 916-1 919.

[7] Yavetskiy R P, Dolzhenkova E F, Tolmachev A V, et al. Radiation defects in SrB₄O₇:Eu²⁺ crystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 441(2): 202-205.

[8] Xu Q G, Han L, Di Q M, et al. Tunable luminescence and efficient energy transfer of Na₂BaMgP₂O₈:Eu²⁺, Tb³⁺ phosphor for white light-emitting diodes[J]. Ceramics International, 2015, 41(2): 2 699-2 705.

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0050-04

水热时间对 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 纳米材料光催化性能的研究

曹丽云, 李 雯, 孔新刚, 黄剑锋, 吴建鹏, 李嘉胤, 李翠艳

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 WO_3 和 KOH 为原料,采用水热法成功制备了 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 纳米棒状材料.利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等手段对产物物相和形貌进行了表征.探讨了不同水热时间对合成 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 的形貌及光催化性能的影响.研究表明,当水热时间为 12 h 时,一维纳米棒状形貌的 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 具有更高的光催化效率,紫外 50 min 对亚甲基蓝的降解效率可达 75%.

关键词:水热合成; $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$; 光催化

中图分类号:TB383 **文献标志码:**A

Influences of reaction time on photocatalytic performance of $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ nanorod prepared by hydrothermal method

CAO Li-yun, LI Wen, KONG Xin-gang, HUANG Jian-feng,
WU Jian-peng, LI Jia-yin, LI Cui-yan

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

Abstract: Using KOH and WO_3 as raw materials, $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ nanorod was successfully synthesized via controlling reaction time. Influences of reaction time on photocatalytic performance of $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ nanorod were researched by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM). Results indicate that the size of $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ nanorod was about 200 nm in width and 3~10 μm in length and the $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ nanorod has higher photocatalytic activity to degrade Methylene blue, which degradation efficiency reaches 75% under UV irradiation for 50 min.

Key words: hydrothermal method; $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$; photocatalysis

* 收稿日期:2015-10-25

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAF09B02); 国家自然科学基金项目(51472152); 陕西省科技厅科研创新团队计划项目(2013KCT-06)

作者简介:曹丽云(1972—),女,新疆石河子人,教授,博士,研究方向:无机非金属材料

0 引言

钨酸盐是一种在很多领域具有潜在应用前景的重要功能性无机材料,因此近年来一直是材料学家们所研究的热点^[1],而其中具有独特性能的碱式钨酸盐在超导体^[2]、固体燃料^[3]、湿度传感器^[4]、电致变色原件^[5]、气体传感器^[6,7]和太阳滤镜^[8]等方面的应用越来越受到了科研人员的关注.碱式钨酸盐可以通过固相法^[9,10]、熔盐电解法^[11]和水热方法^[12,13]制得. Supothina 等^[13,14]利用 $WO_3 \cdot nH_2O$ 为前驱体与 K_2SO_4 溶液在水热条件下成功制备了 $K_2W_4O_{13}$ 纳米棒.然而水热方法通常制备出碱金属钨青铜材料,即 M_xWO_3 ($M=Na$ or K)^[7,12,15,16],方法是利用可溶性钨酸盐 M_2WO_4 ($M=Na$ or K) 作为原料,在 $pH=1\sim 2$ 的酸性条件下水热处理而得到,也有使用 W 箔在 KOH 溶液中热处理制备出 K_xWO_3 材料^[6,17].目前,研究较多的碱式钨酸盐主要为碱金属钨青铜材料,而仲钨酸盐类化合物虽有报道但是报道较少^[18].

水热法制备粉体可实现形貌可控,粉体分散性较好,无团聚;水为反应介质,原料易得,降低了制备成本.基于此,本实验利用水热法通过控制不同的反应时间成功制备了 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 纳米棒,并研究了不同反应时间下的样品对光降解有机染料——亚甲基蓝效率的影响.

1 实验部分

1.1 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 粉体的制备

将 1 g WO_3 溶解在 30 mL 浓度为 1.5 mol/L 的 KOH 溶液中(K/W 摩尔比 $\approx 10:1$),加入 KCl 使得溶液 K/W 摩尔比增加到 $20:1$,随后逐滴加入 HCl 调节溶液 $pH=6$.在室温下搅拌 30 min,随后将反应前驱液转入容积为 100 mL 的聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在均相反应器中 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应.反应过后,待反应釜自然冷却,将所得产物用去离子水反复过滤洗涤至中性,之后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干即得所需产物.

1.2 物相、形貌分析

粉体的物相与形貌表征是分别通过 XRD 与 SEM 实现的.本实验使用 D/Max-2200 型(日本 RigakuX)X 射线衍射仪对 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 的物相成分和晶体结构进行系统、深入的分析.测试条件为:铜靶($K\alpha$)射线,扫描范围为 $5^\circ\sim 70^\circ$.扫描电子显微镜分析是利用日本日立公司生产的 S-

4800 型 SEM 检测样品.

1.3 光催化性能表征

$K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 的光催化性能是通过紫外光催化降解亚甲基蓝溶液的效果来评价的.本实验过程中选择使用西安市生产制造的比朗 BL-GHX-V 型光催化仪对 $NaLaTi_2O_6$ 的光催化性能进行测试.首先,取出 50 mg 的 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 粉末样品放入光催化试管中,倒入 50 mL 初始浓度为 10 mg/L 亚甲基蓝溶液.在进行光反应之前,先进行暗反应磁力搅拌 60 min,使粉末均匀分散并且达到吸附平衡.暗反应结束后,采用 500 W 汞灯照射样品进行紫外光反应,同时进行磁力搅拌和水冷,保持反应温度恒定在 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 左右.每隔 10 min 取一次样,对试样进行离心分离以消除 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 粉末对测试的影响,取上层清液用可见光分光光度计在亚甲基蓝最大吸收峰波长 665 nm 左右测量其吸光度,根据郎伯一比耳定律,其吸光度 A 与浓度 C 成正比,亚甲基蓝的降解率 $D\%$ 可以用式(1)计算:

$$D\% = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\% = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: C_0 为亚甲基蓝溶液的初始浓度(mg/L); C_t 为反应后亚甲基蓝溶液的浓度(mg/L); A_0 为反应前亚甲基蓝溶液的吸光度; A_t 为反应后亚甲基蓝溶液的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 显示出了在不同水热时间合成产物的 X 射线衍射图谱,其中 a、b、c、d 的反应时间分别为 4 h、8 h、12 h 和 18 h.从图 1 可以看出,当水热时间为 4~18 h 时均可以得到 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$.当水热时间为 12 h,样品的衍射图谱与 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ 的标准衍射图谱 JCPDS No. 31-1118 完全一致,无其他杂质峰存在,说明产物为纯相 $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$.水热时间由 4 h 增加到 18 h 的过程中,样品衍射峰逐渐尖锐,当时间为 12 h 时,衍射峰尖锐程度达到最大,说明在 12 h 时样品的结晶性能最好.当水热时间为 4 h、12 h 和 18 h 时, 23° 左右出现 WO_3 的衍射峰,说明在水热反应过程中有 WO_3 出现,但当水热时间为 12 h 时消失,造成这种原因可能是由于在 12 h 的水热条件下, WO_3 能够被反应完全.

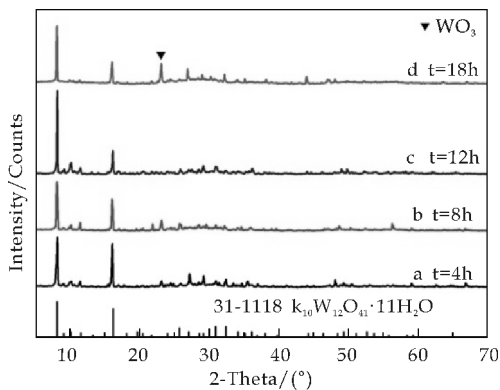
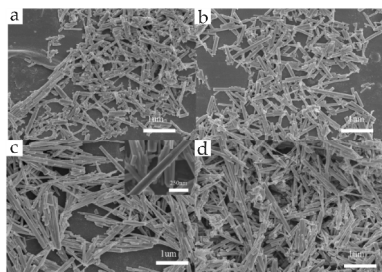


图 1 不同水热时间所得产物的 X 射线衍射图谱

2.2 形貌表征

图 2 为不同水热时间所制备产物的 SEM 图。由图 2 可知,随水热反应过程的进行,在不同反应时间所得产物形貌均为棒状结构。该棒状结构随着反应时间的变化而出现长短和粗细的变化,其中在反应时间为 4 h 时,所得产物形貌直径在 200 nm 左右,长度在 0.2~1 μm 之间。延长反应时间至 8 h 时,所得棒状结构稍有变粗,长度增长到 0.5~1 μm 之间。继续延长反应时间至 12 h,棒状结构的直径和长度均有所增加,其中长度变化明显,增长 1~3 μm,整体形貌更为均匀,从放大扫描电镜中可看到棒状表面较为光滑。当反应时间最终延长至 18 h 时,许多短棒生成,可能是由于时间过长导致长棒的形貌被破坏,因此所得产物棒状形貌的长度和直径的均匀性变差。由水热处理后产物形貌变化可知,该体系中所制备产物形貌均呈现棒状结构且直径与长度的均匀性存在先增加后减小的趋势。对于该变化过程,考虑可能与样品对应物相在不同反应时间中的变化有关。其中,随着水热反应时间的延长,产物中逐渐出现 WO₃ 的物象,当水热时间增加到 12 h 时,WO₃ 消失,因此在 12 h 时产物形貌的均匀性最佳。



(a) 4 h (b) 8 h (c) 12 h (d) 18 h

图 2 不同水热时间下所制备产物的扫描电镜图片

2.3 光催化性能研究

光催化剂的光降解能力可以用降解染料罗丹明 B 来表征。图 3 是不同水热时间所制备的 K₁₀W₁₂O₄₁·11H₂O 粉体在紫外光照射下对亚甲基蓝溶液的光催化降解曲线。

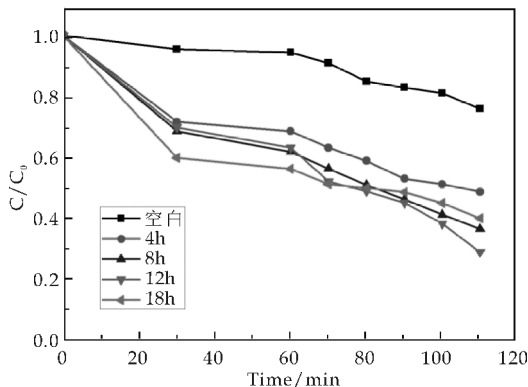


图 3 不同水热时间下所制备的产物对罗丹明 B 的光降解图

从图 3 中可以看出,实验在暗反应下先反应 60 min 后,吸附达到平衡。在模拟紫外光的汞灯照射下,随着光照时间的延长,含有样品的亚甲基蓝溶液的降解率逐渐增强。其中当水热反应时间为 12 h 时,光降解效率达到最大,在光照 50 min 时降解率接近 75%。水热时间为 4 h 时,光降解效率最低。由此图可以看出,虽然反应产物中含有一定量的 WO₃,但是由于含量很少,在光催化降解中不起主导作用。而长径比的增大,说明暴露在晶体表面的活性原子,即 O 原子和 W 原子的数量增多,使产物具有更高的光催化活性^[19],因此样品的长径比对其光降解能力具有一定的影响。

3 结论

本实验采用水热方法成功制备出了结晶性良好的 K₁₀W₁₂O₄₁·11H₂O 纳米棒。当水热时间为 12 h,产物相貌最为均匀,纳米棒长度为 1~3 μm,直径为 200 nm,并对其光催化性能进行了研究,结果表明,在水热时间为 12 h 时, K₁₀W₁₂O₄₁·11H₂O 纳米棒具有更好的光催化性能,紫外 50 min 对亚甲基蓝的降解可达 75%。

参考文献

- [1] Zhang Q, Yao W T, Chen X, et al. Near monodisperse tungstate microspheres (MWO₄, M=Pb, Ca) surfactant assisted synthesis, and property[J]. Crystal Growth Design, 2007, 7(8): 1 423-1 431.
- [2] Hussain A, Gruen R, Rüsch C H. Crystal growth of al-

- kali metal tungsten brozes M_xWO_3 ($M=K, Rb, Cs$), and their optical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 246(1): 51-61.
- [3] Terada S, Higaki K, Nagashima I, et al. Addition of potassium tungstate to the electrolyte of a molten carbonate fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 1999, 83(1): 178-185.
- [4] Tsuyumoto I, Kudo T. Humidity sensor using potassium hexagonal tungsten bronze synthesized from peroxo-polytungstic acid and its resistivity change mechanism[J]. Materials Research Bulletin, 1996, 31(1): 17-28.
- [5] Supothina S, Rattanakam R. Effect of stirring and temperature on synthesis yield and crystallization of hydrothermally synthesized $K_2W_4O_{13}$ nanorods[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(1): 439-445.
- [6] Xiang Q, Meng G F, Zhao H B, et al. Au nanoparticle modified WO_3 nanorods with their enhanced properties for photocatalysis and gas sensing[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(5): 2 049-2 055.
- [7] Supothina S, Suwan M, Wisitorsaat A. Hydrothermal synthesis of $K_2W_4O_{13}$ nanowire with high H_2S gas sensitivity[J]. Microelectronic Engineering, 2014, 126: 88-92.
- [8] Suwan M, Supothina S. Increasing synthesis yield of K-doped tungsten oxide nanowire using stirred hydrothermal reactor and its near-infrared reflectance property[J]. Micro & Nano Letters, 2014, 9(12): 877-880.
- [9] Chen Q Y, Liu S J, Zhang P M. Heat capacity of potassium tungstates $K_2W_nO_3$ ($n=2, 3, 4$) at temperatures from 273 K to 979 K[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1999, 31: 513-519.
- [10] 谢会东, 沈德忠, 王晓青, 等. 无水钨酸钾的合成研究[J]. 无机盐工业, 2005, 37(11): 18-19.
- [11] Raj S, Sato T, Souma S, et al. Direct evidence for hidden one-dimensional fermi surface of hexagonal $K_{0.25}WO_3$ [J]. Physical Review B, 2008, 77(24): 245 120-245 125.
- [12] Guo C, Yin S, Huang L, et al. Synthesis of one-dimensional potassium tungsten bronze with excellent near-infrared absorption property[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(7): 2 794-2 799.
- [13] Suwan M, Supothina S. Increasing synthesis yield of K-doped tungsten oxide nanowire using stirred hydrothermal reactor and its near-infrared reflectance property[J]. Micro & Nano Letters, 2014, 9(12): 877-880.
- [14] Rattanakam R, Supothina S. Hydrothermal synthesis and electrochromic properties of potassium tungsten oxide nanorods[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(10): 8 974-8 978.
- [15] Cao G, Song X, Yu H, et al. Hydrothermal synthesis of sodium tungstate nanorods and nanobundles in the presence of sodium sulfate[J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41(2): 232-236.
- [16] Luo J Y, Liu J X, Shi F, et al. Synthesis of sodium tungsten bronze via hydrothermal method assisted by citric acid[J]. Advanced Materials Research, 2013, 712: 280-283.
- [17] Jia S, Zheng H, Sang H, et al. Self-assembly of K_xWO_3 nanowires into nanosheets by an oriented attachment mechanism[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(20): 10 346-10 351.
- [18] 王敬平, 牛景扬, 柏 艳, 等. 仲钨酸铵的合成及其 X 射线晶体结构分析[J]. 河南大学学报(自然科学版), 1998, 28(3): 18-22.
- [19] 张晓薇. 微波水热法制备 $ZnWO_4$ 纳米晶的合成工艺及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 44 页)

- [13] Jo W, Granzow T, Aulbach E, et al. Origin of the large strain response in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ -modified $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ - $BaTiO_3$ lead-free piezoceramics[J]. J. Appl. Phys, 2009, 105(9): 102-107.
- [14] Pramanick A, Jones J L. Measurement of structural changes in tetragonal PZT ceramics under static and cyclic electrica fields using a laboratory X-ray diffractometer[J]. IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Fre Control, 2009, 56(11): 1 546-1 554.
- [15] Amir Ullah, Rizwan Ahmed Malik. Electric-field-induced phase transition and large strain in lead-free Nb-doped BNKT-BST ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(1): 29-35.
- [16] Zupei Yang, Bing Liu, Longling Wei, et al. Structure and electrical properties of $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xBi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ ceramics near morphotropic phase boundary[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(1): 81-89.
- [17] Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands. III: An improved solution[J]. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1964, 281(1 386): 401-419.

【责任编辑: 陈佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0054-05

基于高硼硅废玻璃的过滤用 多孔玻璃的制备及性能

殷海荣, 马明鑫, 罗荣凤, 白建光, 刘 晶, 李艳肖

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:拟通过采用高硼硅废玻璃作为原料制备高硼硅多孔玻璃制品,实现废弃物资源再利用. 通过对原料进行 TG-DSC 分析,选择适当的烧结温度为 750 ℃,而物相结果表明 750 ℃保温 1 h 后样品存在析晶现象,析出晶体为石英相;随着造孔剂 PMMA 含量增加,气孔逐渐由封闭状态变为连通,平均气孔尺寸和最大气孔尺寸都呈增加趋势;抗折强度、体积密度和收缩率随着造孔剂含量增加呈降低趋势,而气孔率呈增加趋势.

关键词:高硼硅多孔玻璃; PMMA; 气孔率; 微观结构

中图分类号:TB34 **文献标志码:** A

Preparation of porous glass filters from high borosilicate waste glass

YIN Hai-rong, MA Ming-xin, LUO Rong-feng, BAI Jian-guang,
LIU Jing, LI Yan-xiao

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

Abstract: In this paper, an attempt which using high borosilicate waste glass as starting materials to prepare high borosilicate porous glass was illustrated. The results of TG-DSC revealed that the appropriate sintering temperature of the porous glass was 750 ℃. The phase analysis showed that the detected phases were silica after sintering at 750 ℃ for 1 h. With the increase of PMMA content, the pores shifted to connectivity gradually. The average pore size and the maximum pore size increased. The flexural strength, bulk density and the shrinkage rate increased with the increase of PMMA content, while the porosity decreased.

Key words: high borosilicate porous glass; PMMA; porosity; microstructure

0 引言

高硼硅玻璃是一类在工业和日常生活中有着

广泛应用的玻璃质材料. 高硼硅玻璃熔制工艺较为复杂,因而生产厂家不太多^[1]. 目前商业上各种高硼硅玻璃制品厂家往往通过购入固定厂家的高硼

* 收稿日期:2015-12-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51472151); 科技部国际科技合作计划项目(2009DFR50520); 咸阳市科技计划项目(2012K11-14)

作者简介:殷海荣(1962—),男,陕西合阳人,教授,博士,研究方向:新型光、电、磁功能玻璃及生物材料

硅玻璃产品进行二次加工制备得到不同类型和用途的产品。

二次加工过程中往往会造成大量的废品,如图 1 所示。这些废品一方面占用了大量场地,造成环境污染,而且随着目前国内高硼硅玻璃需求的增加,这些废品的产量也在随之增加。另外这些废品回收价格较高(1 300 元/吨),再次运输需要大量人力投资和运输成本。因而寻求一种新的研发制品来有效利用这种高硼硅玻璃废品,是一个亟待解决的研究问题。采用这类玻璃废品制备多孔玻璃无疑是一个很好的解决方法。

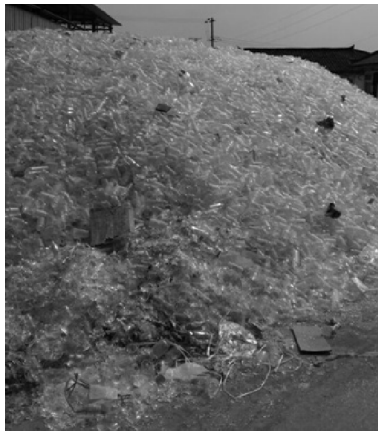


图 1 成都金鼓药用包装有限责任公司高硼硅玻璃废品堆

目前,国内对于高硼硅玻璃的研究主要集中于怎样去改进熔制工艺方面,部分研究涉及到了采用熔制好的高硼硅玻璃作为原料,经热处理分相后用酸碱侵蚀制备多孔玻璃。对于二次加工引起的废物利用方面,国内外很少有文献涉及到。采用高硼硅玻璃作为原料制备多孔玻璃一方面具有废物利用、保护环境的功效,另一方面高硼硅本身特有性能也使得这种制备方法得到的多孔玻璃具有更为优异的性能,可广泛用作过滤、分离和消音材料等。

20 世纪 50 年代后,国外就开始应用多孔陶瓷做过滤元件进行上、下水净化,矿泉水除菌,含油气体净化等,并且已经实现标准化生产^[2,3]。国内对多孔陶瓷在过滤行业制品研究的制备和应用起步则比较晚,但目前已经 在分离、净化领域取得较全面的推广应用,如石化行业中液-固、气-固分离,制药、酿造行业中的无菌净化处理,环保行业中高温烟气除尘等^[4-7]。

对于多孔玻璃的制备,和 多孔陶瓷类似,典型制备方法有:有机前驱体浸渍法、浆料发泡法和添加造孔剂法等^[8-13]。有机前驱体浸渍法和浆料发泡法制备的多孔玻璃具有较高气孔率,但是强度较

低;采用 PMMA 和 PS 微球作为造孔剂制备多孔玻璃则在一定程度上解决了采用添加剂制备多孔玻璃存在的强度和气孔率同时提高的矛盾^[14],即具有较高强度的同时又具有较高的气孔率,同时制备的多孔材料气孔孔径分布范围比较窄,单个气孔各个方向尺寸差别不大^[15-18]。

因而本文拟定在以上文献基础和实际基础上,采用粒度严格和较小分级的高硼硅玻璃粉料作为原料,添加 PMMA 作为造孔剂,制备出高硼硅多孔玻璃,为高硼硅废料的再次利用提供一个有效途径。

1 实验部分

1.1 主要原料

采用高硼硅废玻璃(成都金鼓药用包装有限责任公司)和 PMMA(天津化工三厂,粒度约为 30 mm)为主要原料。

1.2 实验方法

首先对高硼硅废玻璃进行破碎过 180 目筛,随后加入不同含量 PMMA 进行干法球磨混料 12 h;随后采用模压成型,成型压力 10 MPa,采用 8 wt. % PVA 作粘结剂;100 ℃干燥 12 h 在高温箱式电阻炉中升温至 750 ℃进行烧结,升温速率为 5 ℃/min,保温 1 h 后采用随炉降温冷却方式,制备高硼硅多孔玻璃。

1.3 主要仪器与设备

采用德国耐驰公司制造的 NETZSCH DSC-204 型差热分析仪对 PMMA 含量为 10 wt. % 的原料混料进行差热分析;采用日本理光制造的 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪测试试样的物相组成;采用西安石油大学的 JSM-6390A 型扫描电子显微镜和西安庆华集团的 VEGA II 型扫描电子显微镜对试样微观结构进行观察;采用西安交通大学的 PT-1036PC 万能材料试验机测量试样抗折强度;采用阿基米德排水法测量试样的气孔率和体积密度。

2 结果与讨论

图 2 为添加 10 wt. %高硼硅多孔玻璃玻璃配合料的 TG-DSC 分析结果。

根据 DTA 曲线,温度到达 365.9 ℃和 413.2 ℃有明显的放热峰,413.2 ℃后放热速度减慢,到达 750 ℃左右放热速度加快;由 TG 曲线,在 365.9 ℃~413.2 ℃混合粉料质量迅速减小,413.2 ℃后

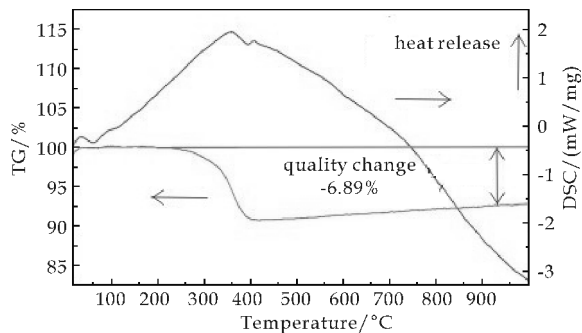


图 2 添加 10 wt. % PMMA 混合粉料 TG-DSC 测试结果

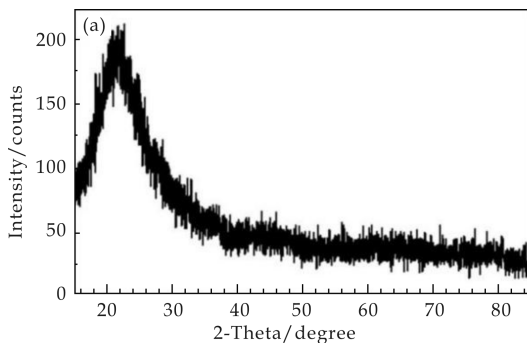
质量也出现了少量减少. 为了防止 PMMA 迅速挥发导致生成的气孔形状、大小、分布不均匀, 本实验以 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $413\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后再以一定升温速率升温至 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 1 h , 即得到高硼硅多孔玻璃.

图 3 为添加 10 wt. % PMMA 造孔剂的高硼硅多孔玻璃配合料和添加不同含量造孔剂再次烧结体的 XRD 图谱. 由图 3(a) 所示, 该图谱上为典型的 SiO_2 馒头峰, 可知原料主要为含大量 SiO_2 的玻璃相; 由图 3(b) 所示, 高硼硅玻璃破碎至 120~150 目, 再次粉末烧结后存在大量析晶现象, 析出晶相为低温石英晶相, 析晶量随造孔剂的增加而减少.

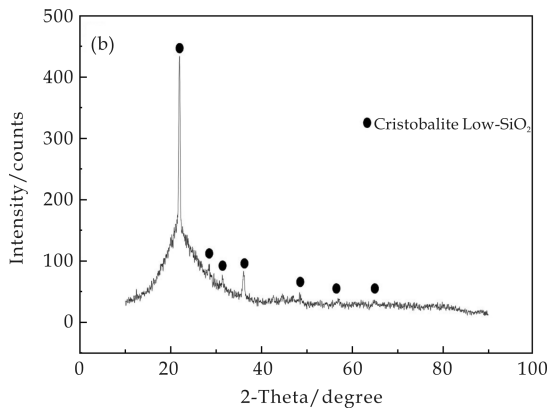
结合 TG-DSC 测试结果, 在温度到达一定值时, 出现质量减少(6.89%)的现象, 是由于高硼硅玻璃中的 B 挥发的结果, 因此, 再次粉末烧结后出现了大量的低温石英晶相. 在本文中, 制备出的高硼硅多孔玻璃主要用于过滤用, 故对高硼硅多孔玻璃的成分要求十分高, 由 XRD 衍射分析结果知, 该烧结制品中含有大量的低温石英晶相, 该成分耐高温、耐腐蚀、稳定性好, 对人体无害, 故适合过滤用.

图 4 为添加不同含量 PMMA 造孔剂的断面微观形貌. 从气孔来看, 图 4(a)、(b)、(c) 中气孔大多为闭口气孔, 气孔形状较为规则, 尺寸不超过 $100\text{ }\mu\text{m}$; 图 4(d)、(e)、(f) 中开口气孔多, 气孔形状较为规则, 气孔分布均匀.

从晶相形成来看, 从图 4 可以看到添加不同含量 PMMA 造孔剂的微观形貌图上均发现了晶体结构; 结合前面的 TG-DSC 测试及 XRD 衍射分析结果, 可以知道这些晶相物质大多为低温石英晶体; 一般来说, 在高硼硅多孔玻璃的烧结过程中, 存在着 B 挥发的现象, 从而使得高硼硅玻璃中的无定形石英在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h 后转变为低温石英晶相^[19].

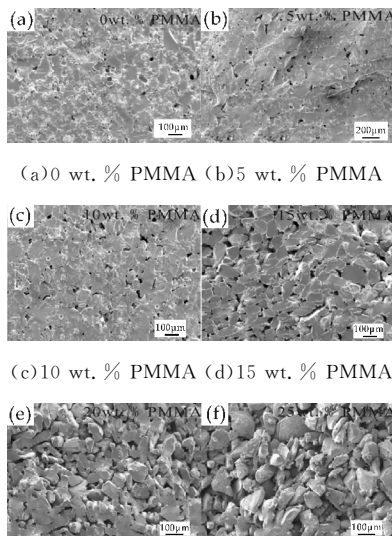


(a) 添加 10 wt. % PMMA 混合粉料



(b) 添加 15% PMMA 造孔剂再次烧结体

图 3 添加 10 wt. % PMMA 混合粉料及添加不同含量造孔剂再次粉末烧结体的 XRD 图谱

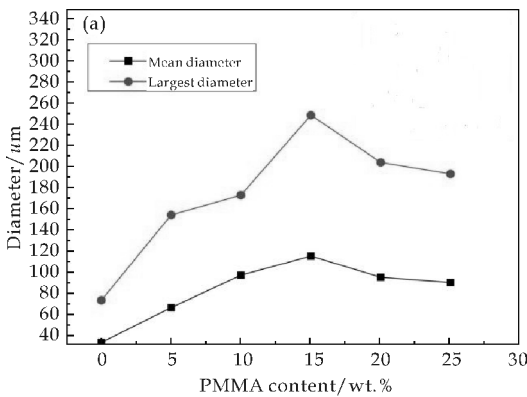


(e) 20 wt. % PMMA (f) 25 wt. % PMMA

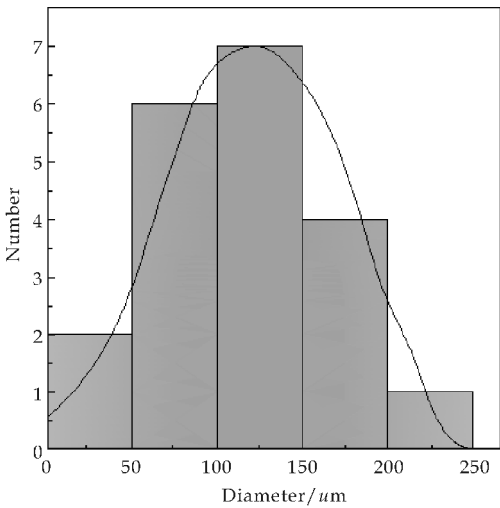
图 4 添加不同含量 PMMA 高硼硅多孔玻璃 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h 冷却后断面微观形貌图

从断面形貌来看, 我们可以发现, 不同 PMMA 添加量的高硼硅多孔玻璃在相同的工艺制度下会出现不同程度的结晶, 结合 XRD 衍射分析和断面形态, 可以推断烧结体为内部析晶, 由于 B 挥发了部分, 也有部分 Na、B 附着在高硼硅玻璃颗粒表面, 且烧结温度不高, 故高硼硅多孔玻璃内析出的晶相为疏松结构.

图 5 为添加不同含量 PMMA 的高硼硅多孔玻璃最大孔径和平均孔径尺寸分布图及添加 15 wt. %PMMA 的孔径尺寸分布图. 由图 5(a)可以看出,随造孔剂含量的增加,高硼硅多孔玻璃的孔径尺寸呈现出先增加后减少的趋势,当造孔剂添加量为 15 wt. %时,高硼硅多孔玻璃的平均尺寸达到最大值. 添加 15 wt. %PMMA 高硼硅多孔玻璃的平均孔径约为 114 μm 左右,最大孔径尺寸为 232 μm 左右,由图 5(b)可以看出,添加 15 wt. % PMMA 高硼硅多孔玻璃的气孔孔径大多介于 100 ~ 150 μm 之间,只有少数气孔大于 200 μm 或小于 50 μm . 由此,可以看出 15 wt. %PMMA 高硼硅多孔玻璃具有较为均匀的孔径分布.



(a) 最大孔径

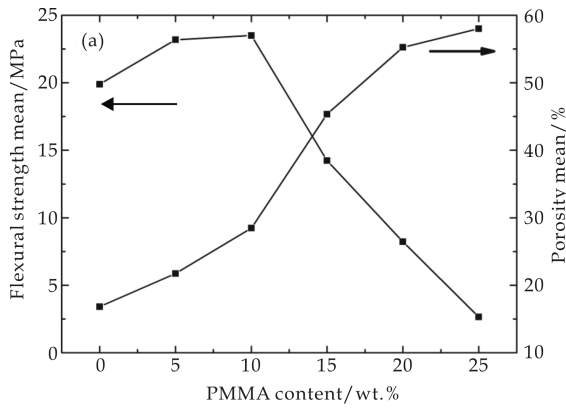


(b) 平均孔径尺寸分布

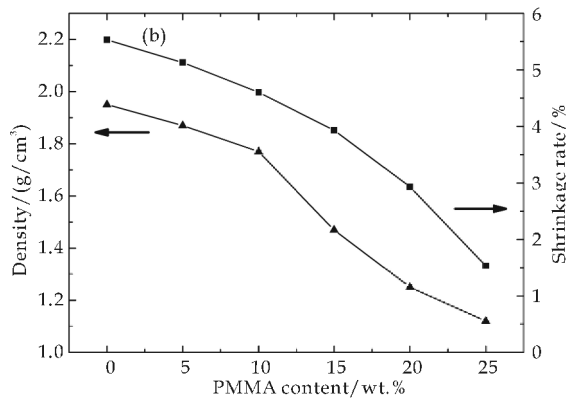
图 5 高硼硅多孔玻璃孔径分布图

图 6 为高硼硅多孔玻璃抗折强度和气孔率, 体积密度和收缩率变化趋势图. 由图 6 可以看出,高硼硅多孔玻璃的抗折强度随造孔剂 PMMA 含量的增加呈先增大后减小的趋势,这是由于在高硼硅多孔玻璃的烧结过程中,大量低温石英晶相形成的结果;另一方面高硼硅多孔玻璃的气孔率随造孔剂 PMMA 的增加而逐渐增加,随造孔剂含量的增加,气孔孔径大小分布也愈加趋于均匀;一般来说,孔

径分布越均匀,受力越均匀,高硼硅多孔玻璃的抗折能力越好^[20].



(a) 抗折强度和气孔率



(b) 体积密度和收缩率

图 6 添加不同含量造孔剂高硼硅多孔玻璃各种性能变化趋势图

高硼硅多孔玻璃的体积密度随造孔剂 PMMA 的增加逐渐减小;高硼硅多孔玻璃的收缩率随造孔剂 PMMA 的增加逐渐减小,因为含 PMMA 多的高硼硅多孔玻璃具有较多的气孔,体积减少并不明显,故随 PMMA 含量的增加,高硼硅多孔玻璃的体积密度的确呈减小的趋势;通过前面的分析,PMMA 含量越多,PMMA 以气体形式挥发出来的时间越长,形成的气孔基本不会被熔化的高硼硅玻璃堵塞或包裹,体积也会发生很小的变化,故 PMMA 含量多的高硼硅多孔玻璃收缩率也不会太大.

3 结论

(1)实验制备出的高硼硅多孔玻璃,随 PMMA 的增加,其气孔率由 16.82 %增加到 58.01 %,抗折强度由 2.655 MPa 增加到 23.495 MPa;体积密度和收缩率随 PMMA 的增加而减小;高硼硅多孔玻璃烧结后存在表面析晶现象,主要析出石英晶相.

(2)造孔剂 PMMA 添加量为 15 wt. %时,得到的高硼硅多孔玻璃平均尺寸为 114 μm ,内部气孔结构大小分布较为均匀.

参考文献

- [1] 章新民. 溶胶-凝胶厚膜涂层增强玻璃[C]//第 4 届全国玻璃科学技术学术年会论文集(上卷). 北京:中国硅酸盐学会玻璃专业委员会,1993:240-243.
- [2] Xianzhi Fu, Louis A, Clark Qing Yang, et al. Enhanced photo catalytic performance of titania-based binary metal oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ [J]. Environmental Science and Technology, 1996, 30(2): 647-652.
- [3] Hoffmann M, Martinst, Cholw. Environmental applications of semiconductor photo catalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [4] 徐惠忠. 无机非金属材料微孔构造形成方法[J]. 非金属材料, 1999, 22(1): 4-7.
- [5] 刘 晰, 安黛宗, 萧劲东. 多孔陶瓷的制备和应用研究进展[J]. 江苏陶瓷, 2003, 36(4): 9-12.
- [6] C. L. Estrada, L. C. Tomes Gonzalez. Synthesis of new vanadium cordierite pigment by sol-gel processing [J]. British Ceramic Transactions, 2000, 99(2): 67-71.
- [7] 钱军民, 催 凯, 艾 好, 等. 多孔陶瓷制备技术研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 28(5): 60-64.
- [8] 张华民, 王志群. 无机分离膜的研究现状与发展前景. I. 无机分离膜的制备与表征[J]. 无机材料学报, 1993, 8(1): 1-11.
- [9] Katsuhiko Sumi, Yuichi Kobayashi. Low-temperature fabrication of cordierite ceramics from kaolinite and magnesium hydroxide mixtures with boron oxide additions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(3): 783-785.
- [10] 方国家, 刘祖黎, 姚凯伦. 纳米微孔 SiO_2 薄膜的 Sol-gel 制备及气孔率控制[J]. 功能材料, 1999, 30(2): 190-192.
- [11] Yang H, Kuperman A, Coombs N, et al. Synthesis of ori-

ented films of mesoporous silica on mica[J]. Nature, 1996, 379: 703-705.

- [12] Ogawa M, Ishikawa H, Kikuchi T. Preparation of transparent mesoporous silica films by a rapid solvent evaporation method[J]. Journal of Materials Chemistry, 1998, 8(8): 1 783-1 786.
- [13] Ogawa M. Preparation of transparent thin films of silica surfactant mesostructured materials[J]. Supramolecular Science, 1998, 5(3-4): 247-251.
- [14] 杨 辉, 丁子上, 江仲华, 等. 正硅酸乙酯溶胶凝胶过程动力学[J]. 硅酸盐学报, 1989, 17(3): 204-209.
- [15] Mc Donagh C, Sheridan F, Butler T, et al. Characterisation of sol-gel derived silica films[J]. NonCryst Solids, 1996, 194(1-2): 72-77.
- [16] A Ardekhani, R Raiszadeh. Removal of double oxide film defects by ceramic foam filters[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21(7): 1 352-1 362.
- [17] Lu Y, Gandguli R, Drewien C. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dipcoating[J]. Nature, 1997, 389: 364-368.
- [18] Zhao D Y, Yang P D, Margolese D I, et al. Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures[J]. Chemical Communications, 1998, 30(22): 2 499-2 500.
- [19] G. Wirnsberger, B. J. Scott, G. D. Stucky. PH sensing with mesoporous thin films[J]. Chemical Communications, 2001(1): 119-120.
- [20] P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, et al. Electrical and structural characterization of mesoporous silica thin films as humidity sensors[J]. Actuators B, 2001, 76(1-3): 299-303.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 49 页)

- [9] Li B H, Yang J, Wang J, et al. Two-color emitting of Eu^{2+} and Tb^{3+} co-doped $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ for UV LEDs[J]. Optical Materials, 2014, 36(10): 1 649-1 654.
- [10] Xu M J, Wang L X, Liu L, et al. Influence of Gd^{3+} doping on the luminescent of $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ orange-red phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2014, 146(1): 475-479.
- [11] Le F H, Wang L X, Jia W, et al. Synthesis and photoluminescence of Eu^{2+} by co-doping Eu^{3+} and Cl^- in $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ under air atmosphere[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 512(1): 323-327.
- [12] Zhang X M, Jiang W, Pan Q, et al. Preparation of Sn^{2+} , Mn^{2+} co-doped $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ as rare-earth-free possible white emitting phosphor[J]. Materials Letters, 2014, 128(1): 89-92.
- [13] Pang R, Li C Y, Shi L L, et al. A novel blue-emitting long-lasting propphosphate phosphor $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Y^{3+} [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009, 70(2): 303-306.
- [14] Yu J Y, Zhang X, Hao Z D, et al. Blue emission of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ for near UV excitation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 515(1): 39-43.

- [15] Ye S, Liu Z S, Wang J G, et al. Luminescent properties of $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Mn phosphor under near UV excitation [J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(5): 1 057-1 065.
- [16] 鄢蜜彤, 薛丽红, 严有为, 等. 白光 LED 用荧光粉 $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的制备及其发光性能[J]. 功能材料, 2011, 42(11): 1 998-2 000, 2 004.
- [17] Shinde K N, Dhoble S J, Kumar A. Eu^{3+} activated $\text{M}_6\text{AlP}_5\text{O}_{20}$ ($\text{M}=\text{Sr}/\text{Ba}/\text{Mg}$) novel red phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2011, 131(9): 1 939-1 944.
- [18] Zhao L S, Liu J, Wu Z C, et al. Optimized photoluminescence of $\text{SrB}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor by charge compensation[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 87(1): 228-231.
- [19] Li L Y, Peng M Y, Viana B, et al. Unusual concentration induced antithermal quenching of the Bi^{2+} emission from $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{2+}$ [J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(12): 6 028-6 034.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0059-05

g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结结构的制备及其光催化性能

李军奇, 郝红娟, 周 健, 崔明明, 孙 龙, 袁 欢

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用简单的热分解法,分别以硫脲、尿素及硫脲和尿素混合物等为原料,制备了三种具有不同能带结构的石墨相氮化碳(g-C₃N₄),并使用 XRD、AFM、SEM、UV-vis 等测试方法对所制备样品的晶相结构、形貌、以及光吸收能力等进行了表征,同时研究了不同能带结构的样品对甲基橙的光降解性能.结果表明:制备出的三种样品均是以三嗪环为基本结构单元的片层状化合物.其中,以硫脲和尿素混合物为原料制备出的 g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结厚度为 1.05 nm,禁带宽度为 2.75 eV,其对甲基橙的降解效率高于分别以硫脲、尿素为原料制备的 g-C₃N₄,这是因为制备出的 g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结结构,促进了电荷的有效分离和传输,提高了可见光光催化活性.

关键词:石墨相氮化碳; 异质结; 可见光; 电荷的分离与传输

中图分类号:O64 **文献标志码:**A

Construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis

LI Jun-qi, HAO Hong-juan, ZHOU Jian, CUI Ming-ming,
SUN Long, YUAN Huan

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

Abstract: The present work developed a facile in site thermo polymerization method to construct g-C₃N₄, g-C₃N₄ samples were prepared from urea, thiourea and molecular composite precursors of urea and thiourea. The as-prepared samples were characterized by XRD, AFM, SEM, UV-vis for crystal structure, morphology and absorption ability of visible light. The photocatalytic activity was taken out by the degradation of MO solution. We discussed that the different band structure of g-C₃N₄ synthesized by different precursors. This results showed that the three kinds of samples have the same crystal structure, they all demonstrate s-Triazines units interlayer structure. The thickness of g-C₃N₄/g-C₃N₄ is 1.05 nm and the band gap energies of g-C₃N₄/g-C₃N₄ is 2.75 eV, g-C₃N₄/g-C₃N₄ heterojunction possess ex-

* 收稿日期:2015-10-28

基金项目:国家自然科学基金项目(51203136); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201202); 陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-14)

作者简介:李军奇(1978—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:环境催化材料

cellent photocatalytic activity than the single phase $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (thiourea) and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (urea) under visible light. A $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ heterojunction promote the separation and transfer of charge and enhance visible light photocatalytic activity.

Key words: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; heterojunction; visible light; charge separation and transfer

0 引言

石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)作为一种典型的聚合物半导体,因其独特的半导体能带结构和优异的化学稳定性,广泛应用于光催化领域,如光催化降解有机物^[1]、光催化分解水制氢^[2]等。然而,纯的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 因其光生电子-空穴对的高复合率,其光催化活性受到了限制。因此,应通过对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行改性来提高其光催化活性。例如,通过金属掺杂^[3](如 Ag)、非金属掺杂(如 S、B、O 等)^[4-7]、半导体复合(如 CdS 、 Bi_2WO_6 等)^[8,9] 来对其进行改性。但是,这些结果并不理想。对于这一问题,应寻找不同的方法,来提高半导体材料的电子和空穴的转移。

通常情况下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 都是用氮含量丰富的前驱体高温分解来制备。例如,氰胺、二聚氰胺、三聚氰胺、三聚硫氰酸、尿素^[1,10,11]等。但是,上述前驱体原材料在制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 过程中往往涉及到较为复杂的步骤或者制备出的样品催化性能不显著^[12]。同时,更重要的一点是, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 其本身类似于高分子的结构而不利于光生电子空穴的有效分离和传输,致使其光催化性能不够理想。针对这些问题,研究人员试图通过多种方法来调控 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构,以改进其性能^[13]。

考虑到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 聚合物的性质,可使用不同的前驱体来调整 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带结构,从而提高光生电子空穴对的有效分离和传输^[13]。如果采用两种原料制备的氮化碳的能带结构能够匹配,形成异质结构,就可以提供一种新颖的方法来解决 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 固有的缺陷,在没有依赖额外半导体的情况下促进电子空穴的分离以增强光催化性能。为此,本研究设计以硫脲和尿素混合物为原料制备出了石墨相氮化碳异质结结构,形成了同型异质结($n\text{-}n$ 同型异质结),促进了半导体界面电子空穴转移,从而提高了光催化性能。

1 实验部分

1.1 实验药品

硫脲(H_2NCSNH_2 , $\geq 99.0\%$, 天津市滨海科迪化学试剂有限公司); 尿素(H_2NCONH_2 , \geq

99.0% , 天津市福晨化学试剂厂); 无水乙醇(EtOH , 99.7% , 天津市河东区红岩试剂厂); 实验中所用水均为去离子水。

1.2 样品的制备

称取一定量的原料,加入 30 mL 的去离子水,搅拌均匀得到黄色溶液,将混合均匀的溶液在 60°C 下干燥 12 h,转入氧化铝坩埚中并加盖,在马弗炉里面煅烧,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 550°C ,保温 2 h。反应完全后,将氧化铝坩埚冷却至室温,最后得到黄色 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,并将其研磨收集并进一步使用。

在冷却过程中生成的气体被稀释过的碱性溶液吸收。其中,以硫脲为原料制备的样品记为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (硫脲),以尿素为原料记为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (尿素),以尿素和硫脲按 1:1 混合为原料记为 $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。

1.3 样品的分析与表征

采用日本 Rigaku 公司的 D/Max-2200PC 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)对样品的成分和结晶度等进行分析($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 狭缝 DS、RS 和 SS 分别为 1° 、 0.3 mm 和 1°); 采用 S-4800 型日立扫描电子显微镜(Scanning Electronic Microscopy, SEM)对所制备样品的形貌进行表征; 采用紫外可见吸收光谱仪(UV-VIS, Lambda 950, Perkin Elmer)对样品的吸附性能进行分析; 采用 SPI3800N/SPA400 型日本精工原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)对样品的厚度进行分析。

1.4 催化剂的评价

光催化降解实验采用氙灯作为光源,通过波长大于 420 nm 的滤波片过滤掉紫外光部分。套杯外层通入冷凝水以确保催化反应的温度恒定。以浓度为 10 mg/L 、体积为 10 mL 的甲基橙溶液为目标降解物,催化剂加入量为 0.01 g 。先暗反应 30 min,以确保达到吸附平衡,然后光反应,进行采点。取样后将样品离心,并取其上清液进行紫外测试,做出紫外吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

图 1 为不同原料制备的 g-C₃N₄ 的 XRD 衍射图. 从图 1 可以看出, 采用不同原料制备的 g-C₃N₄ 具有两个明显的衍射峰, 在 $2\theta=13.8^\circ$ 、 27.3° 处, 分别对应于 g-C₃N₄ (PDF No. 87-1526) 卡片中的 (100) 和 (002) 晶面, 说明所合成样品中有三—S—三嗪单元存在^[1]. 位于 13.8° 处的峰是均三嗪单元的面内结构峰; 而位于 27.3° 处的最强峰是芳香环系统典型的层间堆垛峰. 同时, 从图 1 还可以看出, 没有杂相的衍射峰出现, 说明实验过程中所得的产物为纯相的 g-C₃N₄.

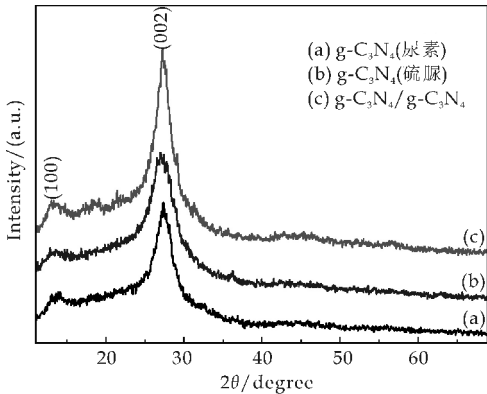


图 1 不同原料制备的 g-C₃N₄ 的 XRD 图

图 2 为三种样品 (002) 晶面对应衍射峰的放大图. 从图 2 可以看出, g-C₃N₄ (尿素) (002) 晶面的衍射角 (27.3°) 相对于 g-C₃N₄ (硫脲) 的衍射角 (26.9°) 向大角度偏移, 这是因为尿素中额外留下的特征序列的氧促进了缩合过程, 并确保了结构的完整性. 通过计算, g-C₃N₄ (硫脲) 和 g-C₃N₄ (尿素) 晶面间距分别是 0.327 nm 和 0.323 nm, 表明了 g-C₃N₄ (尿素) 的晶体结构为密堆积形式. 进一步从图 2 中观察到, g-C₃N₄/g-C₃N₄ 的衍射角 (27.1°) 位于 g-C₃N₄ (硫脲) 和 g-C₃N₄ (尿素) 之间, 确认了 g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结的形成^[12]. 由于分子组合前驱体的使用, g-C₃N₄ (硫脲) 和 g-C₃N₄ (尿素) 之间的电子的耦合发生在原子能级.

2.2 SEM 表征结果

图 3 为以不同原料制备的 g-C₃N₄ 的扫描电镜图. 从图 3(a) 可以看出, g-C₃N₄ (硫脲) 是由密集的厚层组成的块状结构; 从图 3(b) 可以看出, g-C₃N₄ (尿素) 是由片状薄层组成, 结构类似于石墨烯纳米片. g-C₃N₄ (硫脲) 和 g-C₃N₄ (尿素) 的形貌有所不同, 是因为硫脲和尿素有不同的分子结构, 硫脲中

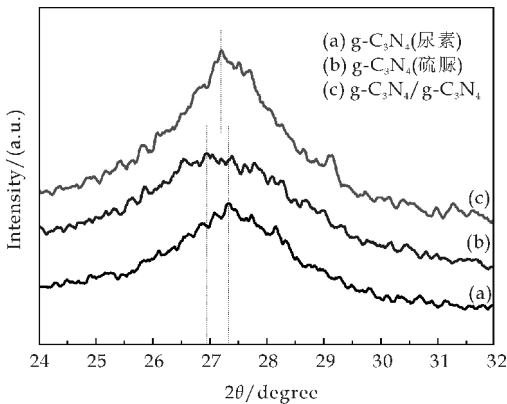
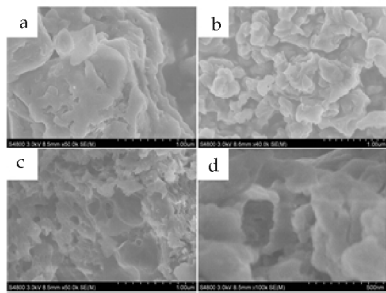


图 2 (002) 晶面对应衍射峰的放大图

有硫原子, 尿素中有氧原子, 在氮化碳的缩合和纳米结构的形成中具有重要作用. 图 3(c) 和 3(d) 是 g-C₃N₄/g-C₃N₄ 的扫描照片, 从图中可以看出它类似于 g-C₃N₄ (硫脲) 和 g-C₃N₄ (尿素) 片层状的结构.



(a) g-C₃N₄ (硫脲) (b) g-C₃N₄ (尿素) (c)、(d) g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结

图 3 g-C₃N₄ (硫脲)、g-C₃N₄ (尿素)、g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结的 SEM 图

2.3 AFM 分析

图 4 为以硫脲和尿素混合物为原料制备的 g-C₃N₄ 纳米片的 AFM 图和厚度分析. 从图 4(a) 中可以看到, g-C₃N₄ 普遍呈片状分布; 从图 4(b) 和图 4(c) 中可以看到, 谷底的位置位于 6.51 nm 处, 谷口的位置位于 7.51 nm 处, 这两个点的高度差为 1.05 nm, 即为 g-C₃N₄/g-C₃N₄ 纳米片的厚度.

通常情况下, 单层 g-C₃N₄ 的厚度约为 0.325 nm. g-C₃N₄ 纳米片的厚度为 1.05 nm, 与单层纳米片的厚度相比较, 可以得知所测数据大概是两三层纳米片的厚度, 虽然在 SEM 图上没有呈现出单层纳米片的形貌, 这主要是因为制样过程中纳米片之间会发生团聚和交叠的现象. AFM 的结果表明, 以硫脲和尿素混合物为原料成功地制备出了片层状 g-C₃N₄/g-C₃N₄.

2.4 紫外可见吸收光谱

图 5 为以不同原料制备的 g-C₃N₄ 的紫外-可

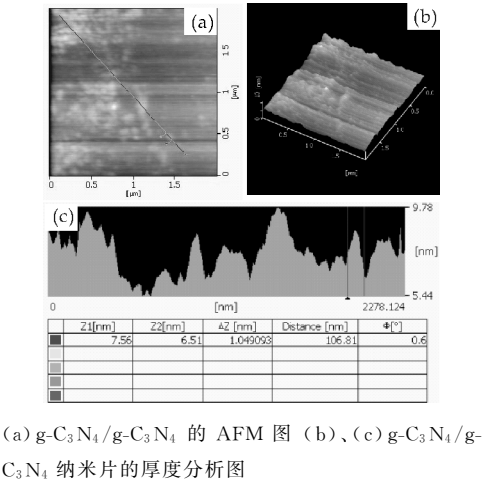


图 4 $g-C_3N_4/g-C_3N_4$ 的 AFM 图及 $g-C_3N_4/g-C_3N_4$ 纳米片的厚度分析

见漫反射图谱。从图 5 可以清楚地看出,三种样品在可见光区有较强的吸收。 $g-C_3N_4$ (硫脲) 的吸收边在 461 nm 处, $g-C_3N_4$ (尿素) 的吸收边在 431 nm 处, $g-C_3N_4/g-C_3N_4$ 的吸收边(451 nm)位于 $g-C_3N_4$ (硫脲) 和 $g-C_3N_4$ (尿素) 之间。从图 5 也可以看出, $g-C_3N_4$ (硫脲) 较于 $g-C_3N_4$ (尿素) 有很强吸收强度,这是因为硫脲和尿素不同的缩合度造成。

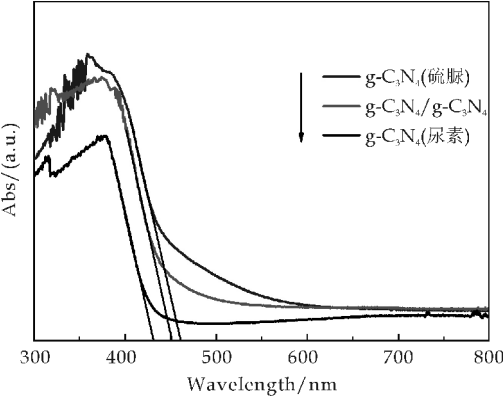


图 5 以不同原料制备的 $g-C_3N_4$ 的紫外-可见漫反射光谱

图 6 为以不同原料制备的 $g-C_3N_4$ 的禁带宽度。通过公式 $E_g = 1240.8/\lambda$ (E_g 为禁带宽度, λ 为最强吸收峰的波长) 计算出, $g-C_3N_4$ (硫脲) 的禁带宽度为 2.69 eV, $g-C_3N_4$ (尿素) 的禁带宽度为 2.87 eV, $g-C_3N_4/g-C_3N_4$ 的禁带宽度为 2.75 eV, 计算结果与图 6 一致。从图 6 可以看出, $g-C_3N_4$ (尿素) 的禁带宽度相对于 $g-C_3N_4$ (硫脲) 发生了蓝移, 这是因为热处理过程中量子效率的限制导致 $g-C_3N_4$ (尿素) 形成薄片结构, 另一方面是由于 $g-C_3N_4$ (硫脲) 和 $g-C_3N_4$ (尿素) 不同的缩合度和尺寸大小引起。而 $g-C_3N_4/g-C_3N_4$ 的禁带宽度位于 $g-C_3N_4$ (硫

脲) 和 $g-C_3N_4$ (尿素) 之间, 进一步证明了 $g-C_3N_4/g-C_3N_4$ 异质结的形成。

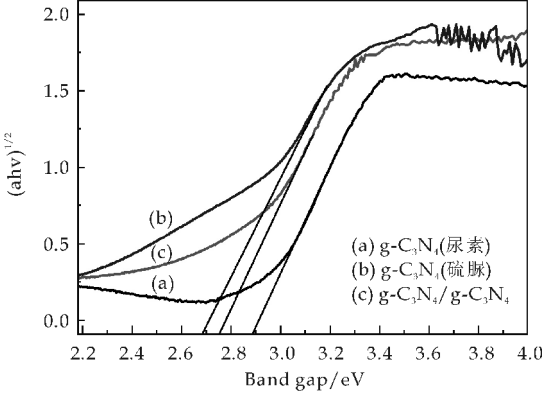


图 6 以不同原料制备的 $g-C_3N_4$ 的禁带宽度

2.5 光催化性能

为了评价所合成的催化剂的光催化性能, 在可见光的照射下, 使用甲基橙溶液(10 mg/L)作为模拟污染物进行光催化降解实验。图 7 为以不同原料制备的 $g-C_3N_4$ 对甲基橙的降解图。由图 7 可知, 三种样品在 3 h 内对甲基橙的降解效率分别是 8%、33% 和 48%。很明显, $g-C_3N_4/g-C_3N_4$ 异质结比 $g-C_3N_4$ (硫脲) 和 $g-C_3N_4$ (尿素) 的光催化性能好。

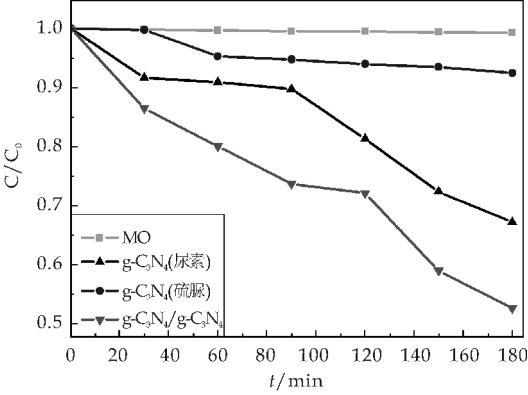


图 7 在可见光下以不同原料制备的 $g-C_3N_4$ 对甲基橙的降解随时间变化的曲线图

影响光催化性能的原因很多, 而本次实验主要与以不同原料制备出能带结构不同的 $g-C_3N_4$ 密切相关。已有相关文献报道^[12], $g-C_3N_4$ (尿素) 的价带位置比 $g-C_3N_4$ (硫脲) 更正, $g-C_3N_4$ (硫脲) 的导带位置比 $g-C_3N_4$ (尿素) 更负, $g-C_3N_4$ (硫脲) 和 $g-C_3N_4$ (尿素) 导带位置分别位于 -0.85 eV 和 -0.75 eV, 价带位置位于 1.58 eV 和 1.98 eV。基于 $g-C_3N_4$ (硫脲) 和 $g-C_3N_4$ (尿素) 的导带和价带位置, 其能带结构相互匹配, 形成 $g-C_3N_4/g-C_3N_4$ 异质结, 有利于光生电子空穴对的有效分离和传

输.

促进电子空穴分离的机理如图 8 所示. g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结在可见光照射下, 光生电子从 g-C₃N₄ (硫脲) 的导带转移到 g-C₃N₄ (尿素) 的导带, 而光生空穴从 g-C₃N₄ (尿素) 的价带转移到 g-C₃N₄ (硫脲) 的价带, 电荷的转移过程有利于克服 Frenkel 激子的电离以及使得电子和空穴稳定. 电子流向异质结 (g-C₃N₄ (尿素)) 的一侧, 而空穴流向异质结 (g-C₃N₄ (硫脲)) 的另一侧, 减少了电子空穴对的结合. 内部电子领域的建立从图 8 中也可以看出, 两种不同晶相的 g-C₃N₄ 光生电子空穴的分离以及电荷的结合得到了抑制, 这有利于增强光催化性能. 此外, 电荷的快速转移和光生电荷载流子寿命的延长, 致使与催化剂载体得到充分的反应.

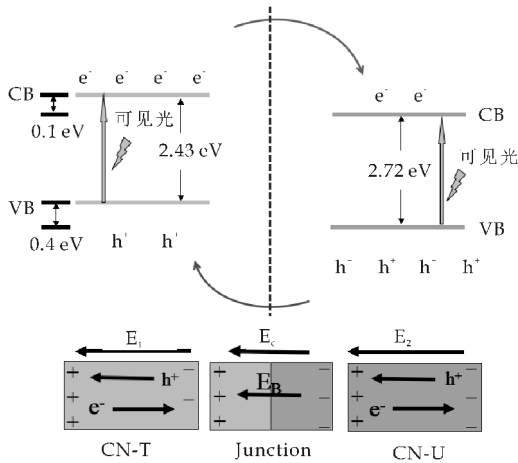


图 8 g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结的机理图

3 结论

通过简单的热分解法, 基于 g-C₃N₄ (硫脲) 和 g-C₃N₄ (尿素) 能带结构不同, 成功地制备出了 g-C₃N₄/g-C₃N₄ 光催化异质结. 利用各种表征手段对样品的结构、组成、形貌、降解效率和形成机理等进行了仔细分析并认为:

以硫脲和尿素混合物为原料制备出的 g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结催化剂, 具有很好的光催化性能. 这主要是因为 g-C₃N₄ (硫脲) 和 g-C₃N₄ (尿素) 有不同的能带结构, 使得价带和导带位置能够很好地匹配, 通过能带的不连续性, g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结结构促进了电荷的分离传输并延长了电荷的寿命, 导致在可见光照射下, g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结催化剂具有很好的光催化性能.

参考文献

[1] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating mel[J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10 397-10 401.

[2] Cao S W, Yu J G. g-C₃N₄ Based photocatalysts for hydrogen generation[J]. J Phy Chem Lett, 2014, 5: 2 101-2 107.

[3] Wang X, Chen X, Thomas A, et al. Metal-containing carbon nitride compounds: A new functional organic metal hybrid[J]. Adv Mater, 2009, 21(16): 1 609-1 621.

[4] Liu G, Niu P, Sun C H, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(33): 11 642-11 648.

[5] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation of rhodamine band methyl orange over boron-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation[J]. Langmuir, 2010, 26 (6): 3 894-3 901.

[6] Li J H, Shen B, Hong Z H, et al. A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C₃N₄ with superior visible-light photoreactivity[J]. Chem Commun, 2012, 48 (98): 12 017-12 019.

[7] Ruan L W, Qiu L G, Zhu Y J, et al. Analysis of electrical and optical properties of g-C₃N₄ with carbon-position doping[J]. Anta Phys Chim Sin, 2014, 30(1): 43-52.

[8] Ge L, Zuo F, Liu J K, et al. Synthesis and efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution of polymeric g-C₃N₄ coupled with CdS quantum dots[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(25): 13 708-13 714.

[9] Tian Y L, Chang B B, Lu J L, et al. Hydrothermal synthesis of graphitic carbon nitride-Bi₂WO₆ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activities[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5: 7 079-7 085.

[10] X C Wang, K Maeda, A Thomas, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nat Mater, 2009, 8(1): 76-80.

[11] Niu P, Zhang L L, Liu G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. Adv Funct Mater, 2012, 22(22): 4 763-4 770.

[12] 李 明, 李雪飞, 李秀艳, 等. 具有高催化和吸附活性的片层状石墨相氮化碳的制备与表征[J]. 吉林师范大学学报, 2013, 34(4): 12-14.

[13] Dong F, Zhao Z W, Xiong T, et al. In situ construction of in situ construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis enhanced visible-light photocatalysis[J]. Appl Mater Inter, 2013, 5(21): 11 392-11 401.

【责任编辑: 晏如松】



* 文章编号:1000-5811(2016)02-0064-05

水热法合成 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料 及其光催化性能

刘淑玲, 马兰兵, 仝建波

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以直径约为 $2\ \mu\text{m}$ 的 Ni_2P 微球作为前驱体,乙二醇(EG)作为溶剂,在添加表面活性剂聚乙二醇 10000(PEG-10000)的条件下利用水热法成功制备出了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料.通过对所制备产物的结构和形貌表征后得知所制备的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料是由六方相的 Ni_2P 微球和立方相的 Fe_3O_4 纳米颗粒构成的.其中, Fe_3O_4 纳米粒子附着于 Ni_2P 微球的表面,并在其表面形成一些凸起.通过对其光催化性能的研究,发现 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料对亚甲基蓝溶液有很好的降解效果.

关键词:溶剂热法; $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$; 复合材料; 光催化降解

中图分类号:O614

文献标志码:A

Hydrothermal synthesis of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites and its photocatalytic properties

LIU Shu-ling, MA Lan-bing, TONG Jian-bo

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

Abstract: $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites were successfully synthesized via a hydrothermal route using Ni_2P as a precursor and ethylene glycol (EG) as solvent, meanwhile with the addition of polyethylene glycol 10000 (PEG-10000). The as-obtained products were characterized and the results showed that the composites were composed of hexagonal Ni_2P microspheres and cubic Fe_3O_4 nanoparticles, which attached to the surfaces of Ni_2P microspheres to form some surface protuberance. In the meantime, the photocatalytic property of the products were investigated by the degradation of methylene blue. The result showed that $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites exhibited good photocatalytic activities for methylene blue.

Key words: solvothermal method; $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$; composite materials; photocatalytic degradation

* 收稿日期:2016-01-10

基金项目:国家自然科学基金项目(21301113); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JM2059)

作者简介:刘淑玲(1961—),女,山西大同人,副教授,博士,研究方向:功能纳米材料的合成

0 引言

近年来,半导体纳米材料由于其优异的性能和广泛的生产应用,再加上人们对半导体纳米材料越来越高的要求,使其成为当今科学界研究的重要领域^[1].

半导体纳米材料是作为纳米材料的一个重要组成部分,它被广泛的应用于电子学、光电子学以及通信技术、计算机技术等密切相关的行业^[2]. 在光催化领域,半导体纳米材料也有着不俗的表现,例如 TiO_2 光催化分解水制氢^[3], ZnS 纳米晶体和 ZnO 纳米棒的光催化降解染料^[4-6]等. 其中在光催化降解染料方面,半导体纳米材料作为光催化剂,可以直接利用太阳光和空气把有机污染物分解为一些无机小分子物质、 CO_2 和 H_2O ,从而达到分解有害物质的目的^[7].

磷化镍,作为过渡金属磷化物的重要一员,它不仅是很好的抗腐蚀^[8]、抗磨损^[9]、防水^[10]的材料,而且在催化方面如加氢脱硫/脱氮等都有极其优异的潜在应用价值^[11,12]. 磷化镍作为一种新型的半导体纳米材料,在光催化方面也有着非常重要的潜力应用,特别是对水中染料的降解有着优异的作用^[13].

与此同时,对比单一组分材料,复合物材料不仅能够展现不同组分材料的综合性能,甚至能够产生新的奇特的性能,例如 ZnO/SnO_2 , SnO_2/ZnO , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnS}$ 等^[14-16]. 因此,磷化镍材料也逐渐开始被应用到复合材料中,以提高其光催化性能^[17,18]. 另外一方面, Fe_3O_4 材料不但是一种较优异的光催化材料^[19],同时也是一种典型的磁性材料^[20],因此将 Ni_2P 和 Fe_3O_4 复合,不但会提高其光催化性能,而且可以实现光催化剂与染料溶液的分离,有利于它的回收,不会造成二次污染.

本文首先以氯化镍作为镍源,以异丙醇和乙二醇为溶剂,利用水热法成功地制备了 Ni_2P 微球. 接着,以制备好的 Ni_2P 微球为前驱体,通过水热法成功地制备出了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料. 通过利用 X-射线粉末衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和透射电镜(TEM)对所得产物进行了表征,结果表明所制备的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料是由六方相的 Ni_2P 微球和立方相的 Fe_3O_4 纳米粒子构成,并且 Fe_3O_4 纳米粒子附着在了 Ni_2P 微球的表面. 同时,对于 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的光催化性能也作了进一步的性能测试.

1 实验部分

1.1 实验试剂

氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津市河东区红岩化学试剂厂)、白磷(P_4 , 天津市河东区红岩化学试剂厂)、乙二醇($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 天津市河东区红岩试剂厂)、异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 天津化学试剂有限公司)、苯(C_6H_6 , 天津市河东区红岩化学试剂厂)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 天津市河东区红岩试剂厂)、聚乙二醇 10000 (PEG-10000, $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、结晶乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司). 所用的原料均为分析纯且未经进一步的纯化处理,水为二次蒸馏水.

1.2 Ni_2P 微球的制备过程

将 0.237 g 氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol)加入到含 20 mL 异丙醇和 10 mL 乙二醇的混合溶剂中,搅拌待其完全溶解后,将其转移到 40 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,接着加入 0.62 g 白磷(P_4 , 5 mmol),立即封釜,在恒温烘箱中,保持温度为 180 $^\circ\text{C}$,反应 12 h. 反应结束后,自然冷却至室温,将所得黑色产物用蒸馏水、无水乙醇、苯洗涤数次,离心. 最后将所得产物在 60 $^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中放置 12 h.

1.3 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的制备过程

取 0.050 g 制备好的 Ni_2P 微球放入到锥形瓶中,加入 30 mL 乙二醇作为溶剂,在超声波清洗器中超声 20 min,再加入 0.200 g 表面活性剂聚乙二醇 10000(PEG-10000),放到超声波清洗器中超声 30 min,最后放入磁子在磁力加热搅拌器上搅拌 24 h. 然后加入 0.068 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,以及 0.100 g 结晶乙酸钠,在磁力搅拌器上搅拌 30 min,然后将其移入聚四氟乙烯反应釜中. 密封反应釜,在恒温干燥箱 200 $^\circ\text{C}$ 下反应 20 h. 当反应完成且反应釜自然冷却至室温后,离心分离所得深灰色沉淀,并分别用蒸馏水及无水乙醇洗涤数次. 最后将所得样品置于真空干燥箱中于 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,收集黑色产物有待进一步表征.

1.4 产物表征

利用日本仪器型号为 Rigaku Ultima IV 型的 X-射线衍射仪(XRD)分析产物的结构与物相,测

试电压 40 Kv, 测量角度 2θ 为 $20^\circ \sim 80^\circ$. 采用的 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). 利用日本设备的型号为 Hitachi S-4800 的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 含能谱仪 EDS) 进行产物的形貌分析. 另外, 利用 FEI 公司生产的 Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜对产物的形貌进行进一步的分析, 其加速电压为 200 kV.

1.5 光催化性能测试

于容量瓶中配制浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的亚甲基蓝溶液并将其作为目标降解物, 在 500 W 汞灯的照射下, 进行光催化降解实验. 称取 50 mg 之前制备的 Ni_2P 微球和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料, 置于 50 mL 配制好的亚甲基蓝溶液中并暗处超声 30 min, 使所加入的催化剂能够很好的分散于藏红 T 溶液中, 并且充分使其达到吸附-脱附平衡. 暗处理完后, 对混合物取样一次. 之后每隔 15 min 光照后, 对混合物取样一次. 最后, 对所取样进行离心并倒出上层清液, 利用紫外-可见分光光度计对其吸光度进行检测.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

通过 X 射线衍射仪对产物进行了结构及组分的表征. 图 1 是对所得样品 Ni_2P 微球和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料进行的 XRD 图分析, 其中曲线 a 属于 Ni_2P , 曲线 b 属于 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. 从图中可以看出, 曲线 a 所有主要的特征衍射峰均可以指标化为六方相结构的 Ni_2P (JCPDS NO. 65-3544, $a = 5.862 \text{ \AA}$, $c = 3.372 \text{ \AA}$), 且在 2θ 角为 40.76° 、 44.65° 和 54.16° 处的特征衍射峰分别对应 Ni_2P 的 (111)、(021) 和 (300) 晶面, 衍射峰的峰形尖锐且强度较高, 说明了产物的结晶度高; 没有其他相或杂质的衍射峰出现, 说明了产物 Ni_2P 的纯度高.

曲线 b 除了含有对应于曲线 a 的六方相 Ni_2P 的特征衍射峰以外, 还可以从中观察其它的特征衍射峰, 其 2θ 角位于 30.100° 、 35.454° 、 43.088° 、 56.983° 和 62.574° 处. 这些特征衍射峰, 它们可以分别指标化为立方相 Fe_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面.

经计算得到的晶胞参数 $a = 8.395 \text{ \AA}$, 与 JCPDS 卡片报道值相一致 (JCPDS NO. 65-3107, $a = 8.391 \text{ \AA}$). 同时由于 Fe_3O_4 在 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合物中的相对含量较低, 所以其相应的衍射峰强度较弱.

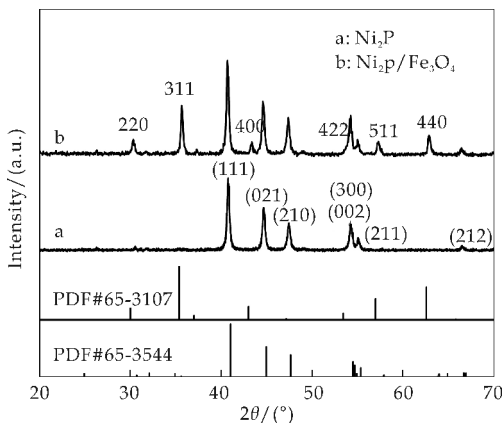


图 1 Ni_2P 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 XRD 图

图 2 展示的是 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合物的 EDS 图谱, 显然图谱中除了源自于导电胶的 C 的峰, 剩下只能看到属于 Fe、O、Ni 和 P 的峰, 这进一步证实了由 XRD 得出的结论.

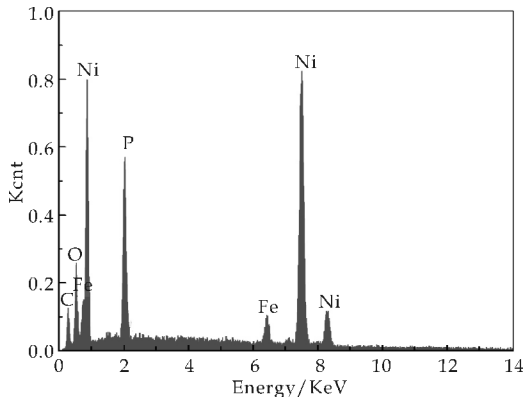


图 2 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 EDS 图

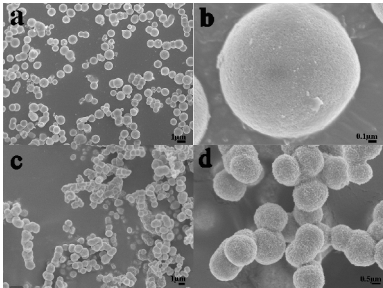
2.2 形貌分析

所得产物 Ni_2P 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的形貌和尺寸也利用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 对其进行了表征 (如图 3 所示). 图 3(a)、(b) 分别为所得产物 Ni_2P 在低倍数和高倍数时的扫描电镜照片. 从图 3(a) 上可以看到大小均匀, 形貌规则的 Ni_2P 微球, 颗粒间没有明显的团聚, 表现出了良好的单分散性. 并且微球的直径尺寸较为均一, 约为 $2 \mu\text{m}$.

从 Ni_2P 的高倍率下的扫描电镜图 (如图 3(b) 所示) 中可以更清楚地观察到单个 Ni_2P 微球的表观形貌, 可以看出 Ni_2P 微球是由极小的纳米颗粒堆积组成的, 并且其表面比较光滑.

图 3(c)、(d) 分别是 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的扫描电镜图. 显然 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料基本保持完整的球形形貌, 并且该复合材料颗粒大小均匀, 直径约为 $2 \mu\text{m}$, 相对于 Ni_2P 微球的直径, 复合后材料的尺寸没有明显大的改变. 从 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复

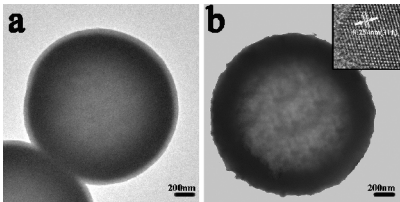
合材料的高倍率扫描电镜图可以看出, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的表面相对粗糙, 有许许多多的小凸起立于其上, 说明 Fe_3O_4 纳米颗粒成功的粘附在了 Ni_2P 微球的表面, 这进一步证实了 XRD 检测的结论。



(a) Ni_2P 微球低倍扫描图片 (b) Ni_2P 微球高倍扫描图片 (c) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的低倍扫描图片 (d) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的高倍扫描图片

图 3 所得产物 Ni_2P 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 FE-SEM 图

利用透射电子显微镜(TEM)产物的结构进行了深入的分析, 也进一步证实了 Fe_3O_4 颗粒与 Ni_2P 微球的成功复合. 其结果显示如图 4 所示. 从图 4(a)可以看出, Ni_2P 微球的表面光滑, 且其平均直径约为 $2\ \mu\text{m}$. 从图 4(b)可以看出, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合物微球的表面相对粗糙, 证明 Fe_3O_4 纳米颗粒成功的包覆在了 Ni_2P 微球的表面. 图 4(b)右上角的插图展示的是 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合物的高分辨透射电镜图, 可以看到清晰条纹的存在, 经计算其晶格间距为 $0.254\ \text{nm}$, 对应于立方相 Fe_3O_4 结构的(311)晶面, 也可以证明 Fe_3O_4 的存在.



(a) Ni_2P 的 TEM 图 (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 TEM 图(插图为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 HRTEM 图)

图 4 所得产物 Ni_2P 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 TEM 图

2.3 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的形成机理

$\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的制备需要两个阶段. 第一阶段是合成 Ni_2P 微球. 在水热反应的初期, 白磷(P_4)在一定温度和压力下发生歧化反应释放出 PH_3 , 而 PH_3 可以和 Ni^{2+} 结合形成 Ni_2P 核. 在大的表面能的驱使下, 新生成的 Ni_2P 核容易发生团聚, 进而形成较大颗粒的 Ni_2P 微球.

第二阶段是将 Fe_3O_4 纳米颗粒沉积到 Ni_2P 微球的表面. 在溶剂热反应开始前, 首先在超声和磁力搅拌过程中, 利用表面活性剂聚乙二醇 10000 对 Ni_2P 微球进行表面改性. 然后, 磁力搅拌条件下, 使 Fe^{3+} 均匀分散在 Ni_2P 微球的表面.

最后, 在溶剂热反应条件下, Fe^{3+} 经反应转变成了 Fe_3O_4 颗粒, 最终使 Fe_3O_4 纳米颗粒成功的沉积在 Ni_2P 微球的表面. 反应过程如图 5 所示.

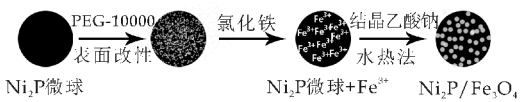
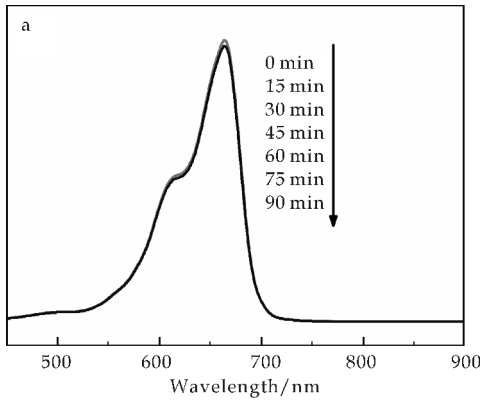


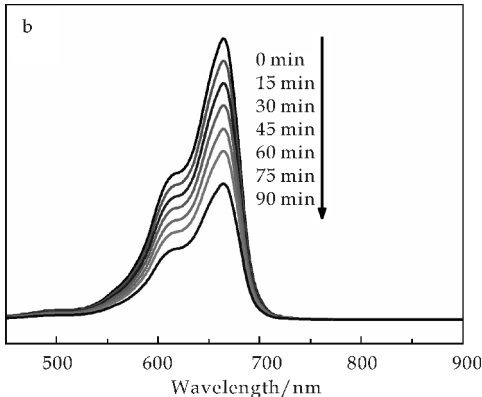
图 5 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的形成机理示意图

2.4 Ni_2P 微球和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的光催化性能

图 6 是光催化降解亚甲基蓝溶液的紫外吸收光谱图, 其中图 6(a)是未加入任何催化剂的空白对照, 6(b)和 6(c)则是分别加入了 Ni_2P 催化剂和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂的紫外吸收光谱图. 从图 6 的曲线图可以看出, 染料亚甲基蓝的最大吸收峰在 $665\ \text{nm}$ 处. 从图 6(a)中可以看出在未加催化剂的情况下, 亚甲基蓝染料几乎没有任何降解, 说明亚甲基蓝染料在 $500\ \text{W}$ 汞灯的照射下不会发生自降



(a) 空白对照



(b) 含 Ni_2P 催化剂

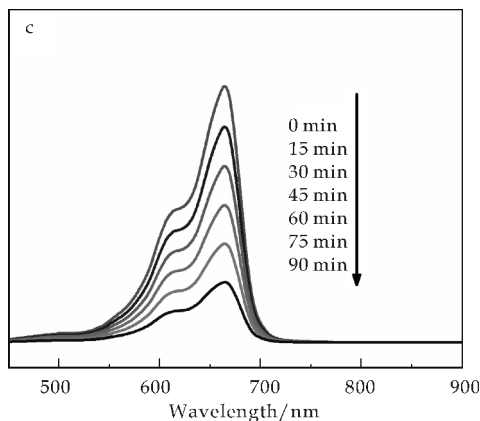
(c) 含 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂

图6 光催化降解亚甲基蓝的紫外吸收光谱图

解. 在加入 Ni_2P 催化剂和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂以后, 随着光照时间的增加, 亚甲基蓝染料发生了明显的降解, 吸收峰的强度出现了不同程度的下降. 并且随着光照时间的增加, 亚甲基蓝染料的最大吸收峰强度迅速下降, 意味着亚甲基蓝染料迅速被降解.

图7显示的是其相应的光催化染料降解率图. 从图中可以看出, 紫外光照射90 min后亚甲基蓝溶液自降解率大约仅为2%. 这说明亚甲基蓝染料在紫外光照射下的自降解率较低. 加入 Ni_2P 催化剂后, 在紫外光照射90 min后, 磷化镍可使亚甲基蓝染料降解达到约56%左右. 由此可见磷化镍微球可以很好的光催化降解亚甲基蓝溶液. 在加入 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料90 min后, 亚甲基蓝染料的降解率达到最高, 约为85%.

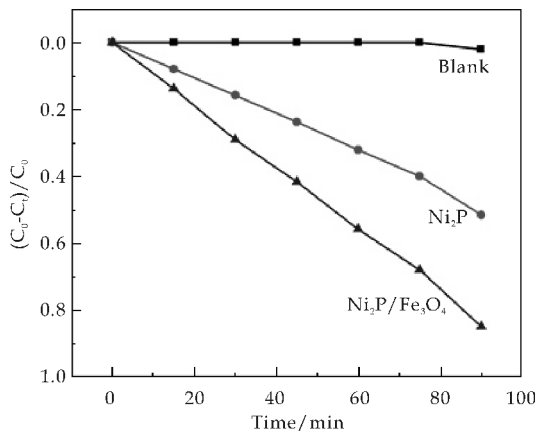


图7 光催化降解亚甲基蓝的降解率图

$\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的光催化性能增强的原因有两个: (1) 由于 Fe_3O_4 的禁带宽度仅为 0.1 eV, 因此在光催化过程中, 由 Ni_2P 光激发产生的电子和空穴可以迅速的转移到 Fe_3O_4 的价带和导带上, 如此可以在一定程度上抑制光生电子和空穴的结合, 从而促进了光催化的过程^[21]; (2) Fe_3O_4

的高传导性可以加速电子的移动^[22], 进一步促使光生电子和空穴的分离从而提高了其光催化效率. 另外由于 Fe_3O_4 具有较强的磁性, 因此该催化剂在水污染液中可以迅速分离, 达到循环利用的效果^[23].

3 结论

(1) 通过水热合成路线, 以磷化镍微球为前驱体成功合成出了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料. 通过表征得知, 该 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料是由六方相的 Ni_2P 和附着于 Ni_2P 微球表面的立方相 Fe_3O_4 纳米颗粒构成的.

(2) 以亚甲基蓝为研究对象, 研究了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的光催化降解性能. 结果表明, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料拥有比 Ni_2P 微球更好的光催化降解性能, 在紫外光照射90 min后, 其对亚甲基蓝溶液的降解率可达到85%. 本文所制备 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料对亚甲基蓝染料的光催化降解有着不俗的表现, 有望在光催化降解领域得到应用和进一步研究.

参考文献

- [1] Alivisatos A P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(31): 13 226-13 239.
- [2] 夏建白. 半导体纳米材料和物理[J]. 物理, 2003(10): 693-699.
- [3] Tang H, Prasad K, Sanjines R, et al. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films[J]. Journal of Applied Physics, 1994, 75(4): 2 042-2 047.
- [4] Torres Martínez C L, Kho R, Mian O I, et al. Efficient photocatalytic degradation of environmental pollutants with mass-produced ZnS nanocrystals [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 240(2): 525-532.
- [5] Li J, Xu Y, Liu Y, et al. Synthesis of hydrophilic ZnS nanocrystals and their application in photocatalytic degradation of dye pollutants[J]. China Particology, 2004, 2(6): 266-269.
- [6] Wu L L, Wu Y S, Shi Y C, et al. Synthesis of ZnO nanorods and their optical absorption in visible-light region [J]. Rare Metals, 2006, 25(1): 68-73.
- [7] Xu J, Sang H, Wang X, et al. Facile synthesis and photocatalytic properties of ZnO core/ ZnS - CdS solid solution shell nanorods grown vertically on reductive graphene oxide[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(20): 9 528-9 537.

(下转第86页)

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0069-05

溶剂热法制备 $W_{18}O_{49}$ 纳米粉体 及其光催化性能研究

介燕妮, 海国娟, 黄剑锋, 曹丽云, 吴建鹏, 张飞飞, 马 鼎

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以氯化钨为原料,异丙醇为溶剂,采用溶剂热法成功合成了 $W_{18}O_{49}$ 纳米粉体,探究辅助剂草酸及反应温度对纳米粉体结构、形貌和光催化性能的影响.采用 X-射线衍射仪和扫描电子显微镜对产物进行了物相及形貌表征,通过紫外光照下降解甲基橙研究了纳米粉体的光催化性能.结果表明:加入草酸可以控制产物形貌,制得直径为 10 nm 的 $W_{18}O_{49}$ 纳米颗粒,与未加草酸相比,光催化性能有了较大提高.不同反应温度下制备的 $W_{18}O_{49}$,产物结晶性随着温度的升高先增加后减小,在 160 ℃ 时最好,光催化性能达到最佳.

关键词:溶剂热法; $W_{18}O_{49}$; 光催化降解

中图分类号:TB383 **文献标志码:** A

Study on the solvothermal synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanopowder and its photocatalytic properties

JIE Yan-ni, HAI Guo-juan, HUANG Jian-feng, CAO Li-yun,
WU Jian-peng, ZHANG Fei-fei, MA Ding

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

Abstract: $W_{18}O_{49}$ Nano-powder was synthesized by the solvothermal route, with tungsten chloride as raw material and isopropyl alcohol as a solvent. The effects of the oxalic acid and reaction temperature on the nano-powder structure, morphology and photocatalytic properties were investigated. The phase purity was confirmed by XRD and SEM also revealed different nature of surfaces and microstructures for $W_{18}O_{49}$ nanopowder obtained. The photocatalytic property was studied on degradation of methyl orange under UV light. Results indicated that adding oxalic acid can control the morphology. The photocatalytic properties have been greatly improved with adding oxalic acid.

Key words: solvothermal methods; $W_{18}O_{49}$; photocatalytic degradation

* 收稿日期:2015-11-18

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1072); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-06)

作者简介:介燕妮(1976—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:功能纳米薄膜材料

0 引言

目前,全球正面临着环境污染与能源危机的双重挑战.光催化技术由于其低能耗以及环境友好的特点为未来科技中的能源与环境保护领域的研究提供了巨大的潜力.

钨具有三种化学计量的氧化物,分别为 WO_2 / W_2O_5 和 WO_3 . WO_3 有多种异构体,随着部分钨被还原,生成有+6价和+5价混合价态的钨的氧化物.纳米 WO_3 的非化学计量比有: $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($\text{WO}_{2.72}$)、 W_5O_{14} ($\text{WO}_{2.8}$)、 $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ ($\text{WO}_{2.83}$) 和 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ($\text{WO}_{2.9}$). 此类化合物通常用 WO_x 表示. WO_x 的禁带宽度为 2.625~3 eV,因其独特的物理化学性质,如气敏、光催化、电致变色、光致变色等性能,在超级电容器、气敏传感器、光催化等领域具有良好的应用前景^[1-5]. 非化学计量 WO_{3-x} 表现 n 型半导体行为,禁带宽度为 2.4~2.8 eV,比 TiO_2 能隙(~3.4 eV)窄,有良好的光催化性能,并且产氧催化性能显著优于 TiO_2 ^[6,7].

近年来,单斜相的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($\text{WO}_{2.72}$) 材料由于其晶体结构中存在高含量的氧缺陷,而且性质稳定易于制备分离,逐渐吸引了许多学者们的注意力.研究发现,这种特殊结构的氧化钨材料具有优异的光学^[8]、电学^[9]与场发射性质^[10]. 2012 年日本学者叶金花^[11]发现一维纳米丝状结构的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 材料可在可见光照射下催化还原 CO_2 气体,催化反应效率高且不需要贵金属负载,纳米结构的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 材料弥补了 WO_3 材料在光催化反应中活性的不足,可有效降低材料的制备成本,因此, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 具有良好的光催化性能,在光催化降解污染物领域具有潜在的应用前景^[12].

迄今为止,制备纳米 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的方法有物理气相沉积法、化学气相沉积法、热蒸发法、溶胶-凝胶法、热注入法、水热法等^[13].

王世良等^[14]利用钨粉和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合物在 700 °C、 N_2 气氛下快速反应,得到单晶结构、生长方向(010)的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线和纳米带的混合物,其中纳米线直径在纳米级别,长度为 20 微米,纳米带的厚度在 50 nm 以下,宽度可达微米级别.

刘新利等^[15]利用 WO_3 粉末容易气相迁移且升华温度低的特点,在钨片上制备出 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 亚微米棒阵列,此种方法制备的亚微米棒结构完好,直径接近纳米级别.文章中还讨论了温度对微米棒形貌的影响.研究结果显示,随着反应温度的升高,得

到 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 亚微米棒的直径不断增大,钨片上阵列的密度增大.

Qin YuXiang 等^[16]以 WCl_6 作为前驱体制备了 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米棒、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线和 WO_3 纳米片 3 种结构.

溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的,指密闭体系如高压釜内,以有机物或非水溶媒为溶剂,在一定的温度和溶液的自生压力下,原始混合物进行反应的一种合成方法.

本实验以氯化钨为原料,异丙醇为溶剂,采用溶剂热法制备了 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米粉体,探究辅助剂草酸及反应温度对纳米粉体结构、形貌和光催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米粉体的制备

称取分析纯 0.8 g WCl_6 研磨,称取草酸加入烧杯中;再量取 40 mL 异丙醇缓慢加入烧杯,其中 WCl_6 和草酸的物质的量之比为 1 : 10. 将其置于磁力搅拌器上搅拌 30 min;直到溶液由橙黄色变成深蓝色,再超声处理 30 min;将制得的溶液装入反应釜密封;将反应釜放入均相反应器中,在不同温度下(120 °C、140 °C、160 °C、180 °C)水热 24 h;将制得的样品用乙醇离心洗涤 3 次,将样品放入真空干燥箱中烘干得到样品 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米粉体. 160 °C 不加草酸作为对比组.

1.2 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米粉体物相及形貌表征

实验采用日本理学 D/max-2200PC 型自动 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)对所得粉体进行物相分析. 测试条件为:铜靶 $K\alpha$ 射线, X 射线波长 $\lambda = 0.15418$ nm, $2\theta = 15^\circ \sim 70^\circ$. 采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6390A 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察样品的微观结构.

1.3 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米粉体光催化性能测试

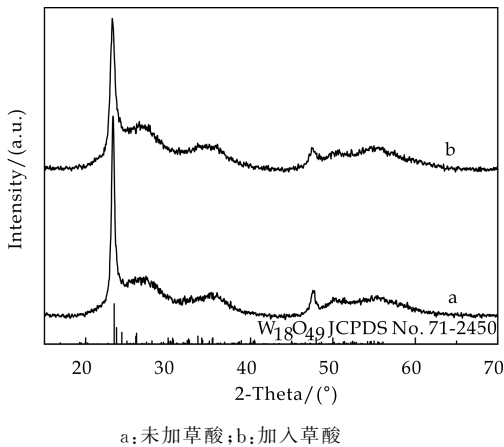
采用上海比朗 BL-GHX-V 型光化学反应仪测试分析 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的光催化性能. 配置 10 mg/L 的甲基橙溶液 50 mL,加入不同反应条件下所制备的 0.05 g 催化剂. 搅拌并超声分散均匀后转入到 BL-GHX-V 光催化反应仪中进行光催化降解试验. 在进行光照之前先将装有催化剂和染料的石英比色管于超声波清洗器中超声 10 min,然后置于暗处搅拌,到吸附-解吸平衡后,打开光源(500 W 汞灯)进行光催化反应. 一定间隔时间取一次样,经高速

离心后利用紫外分光光度计(Unico UV-2600)检测分离上清液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 草酸对 $W_{18}O_{49}$ 纳米粉体物相、形貌及光催化性能的影响

图 1 是以 WCl_6 为原料,异丙醇为溶剂,160 °C 条件下,溶剂热反应 24 h 所得粉体的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出,产物的衍射峰与 PDF 标准卡片 71-2450 完全吻合,没有其它杂质衍射峰的出现,因此可以断定产物为单斜相的 $W_{18}O_{49}$ 。从图中还可以看出,未加入草酸时,所得产物在(010)和(020)处的衍射峰比加入草酸时的尖锐,说明加入草酸降低了 $W_{18}O_{49}$ 的结晶性。

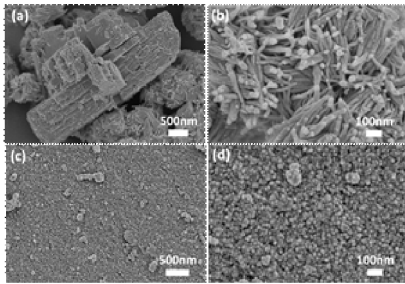


a: 未加草酸; b: 加入草酸
图 1 160 °C 溶剂热反应 24 h 所得产物的 XRD 图

图 2 是以 WCl_6 为原料,异丙醇为溶剂,160 °C 条件下,溶剂热反应 24 h 所得粉体的 SEM 图。从图 2 中可以看出,加草酸与不加草酸产物的形貌有较大的变化。未加草酸时,试样为短的纳米棒状结构,纳米棒的长度在 500 nm~1 μm 之间,直径为 10 nm 左右,无明显团聚;加入草酸后,试样为大小均匀的颗粒,直径约为 10 nm 左右,晶粒生长完整。

由相关文献[8,16]可知, $W_{18}O_{49}$ 易于生成纳米棒或纳米线。由图 2(a)和(b)可知,未加草酸时的产物为纳米棒或者纳米线。由图 2(c)和(d)可以看出,加入草酸之后,产物形貌发生较大变化,由纳米棒转变为纳米颗粒。草酸诱导合成的 $W_{18}O_{49}$ 纳米粉体的形貌之所以成为大小均匀的纳米级球形颗粒,其原因可能为水热处理使 $W_{18}O_{49}$ 分子的晶粒沿着(010)方向一定程度生长到 10~15 nm 之间后,形成以 $(WO_n)^-$ 形式存在的 $W_{18}O_{49}$ 微粒带负电荷,其易与草酸分子中的羧基形成极强的氢键,

则草酸分子以包覆的形式连接在 $W_{18}O_{49}$ 周围,形成草酸分子吸附层,由于 $(WO_n)^-$ 的作用,使电子向吸附层的外侧移动,使吸附层外侧带负电,在晶体长大过程中,带负电的草酸分子之间相互排斥,形成了空间阻挡层,阻碍了 $W_{18}O_{49}$ 分子与下一个 $W_{18}O_{49}$ 分子的结合,使 $W_{18}O_{49}$ 分子不能进一步长大,从而形成均匀的纳米级球形颗粒。



(a)反应过程未加草酸 (b)为 a 图的放大图
(c)反应过程加入草酸 (d)为 c 图的放大图
图 2 160 °C 溶剂热反应 24 h 所得产物 SEM 图

图 3 是以 WCl_6 为原料,异丙醇为溶剂,160 °C 条件下,溶剂热反应 24 h 所得粉体对甲基橙的光催化降解曲线。由图可知,反应 20 min 加入草酸后,光催化降解率为 80%,未加草酸为 50%。从图 2(a)可以看出,未加入草酸时, $W_{18}O_{49}$ 的形貌为长度在 500 nm~1 μm 之间,直径为 10 nm 左右的纳米棒,加入草酸后,形貌变为直径 10 nm 分散均匀的小颗粒。从图 2(c)可以看出,加入草酸后, $W_{18}O_{49}$ 微粒尺寸明显减小。理论计算可知:直径为 10 nm 的球体颗粒比表面积为 77.849 m²/g。直径为 10 nm,长度为 500 nm 的纳米棒比表面积为 52.43 m²/g。明显可以看出,纳米颗粒尺寸小,表面大,位于表面的原子占相当大的比例,所以,表面原子的影响不能忽略,因此,纳米颗粒高的比表面积和比表面能使得纳米颗粒表面成为极活泼的表面,大大增强了纳米颗粒的催化活性。超细微粒的尺寸量子效应会导致其吸收光谱的吸收带边蓝移和半导体催化剂光催化活性的提高^[13]。在极少或没有团聚的情况下,光催化剂的粒径越小,尺寸分布越窄,其光催化活性越高。特别是纳米级的半导体粒子有利于光生载流子向其表面迁移,抑制了光生电子和空穴在半导体内部的复合。另一方面,材料的粒径越小,比表面积就越大,较大的比表面积使得单位质量的光催化剂可以吸收更多的光子,吸附更多的染料分子,产生更多的光催化反应活性位,从而具有更高的光催化效率^[17]。

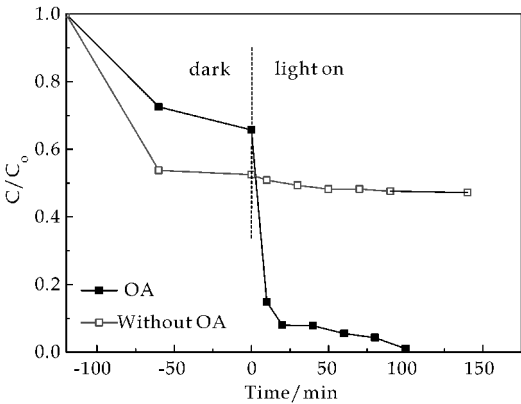


图 3 160 °C 溶剂热反应 24 h 所得产物对甲基橙的光催化降解曲线

2.2 温度对 W₁₈O₄₉ 纳米粉体物相和形貌的影响

图 4 为不同反应温度下所得产物的 XRD 图谱. 由图 4 可知, 100 °C、120 °C、140 °C、160 °C 条件下试样为纯相的 W₁₈O₄₉ 纳米粉体, 180 °C 试样出现 WO₃ 杂相. 100 °C、120 °C、140 °C、160 °C 条件下产物的衍射峰与 PDF 标准卡片 71-2450 完全吻合, 没有其它杂质衍射峰的出现, 因此可以判断产物为单斜相的 W₁₈O₄₉. 由图 4 可知, 产物峰强最大的衍射峰对应的晶面均为(010)和(020)晶面, 说明试样沿着(010)晶面具有明显的取向生长. 在 100 °C 到 160 °C 时, 随着温度的升高, 试样的结晶性先增加后减小. 在 160 °C 时(010)和(020)峰强最高, 说明在此温度产物的结晶性能最好.

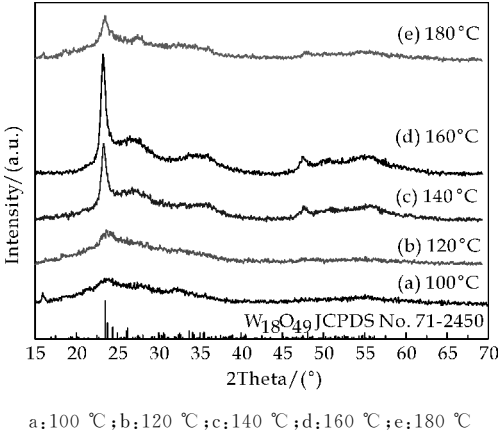
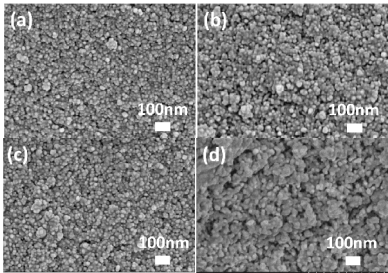


图 4 不同反应温度下所得产物的 XRD 图谱

图 5 是 120 °C (a)、140 °C (b)、160 °C (c)、180 °C (d) 温度下制备的 W₁₈O₄₉ 纳米粉体的 SEM 图. 由图 5 可知, 产物 a、b、c 均为大小均匀的纳米级球形颗粒, 直径在 10~20 nm 之间, 其中产物 b 微观形貌清晰, 结构完整, 无团聚现象; 试样 d 存在严重的团聚现象. 分析原因可能为, 随着温度的升高, 由于吸附层的存在, 使纳米颗粒的表面张力增加, 表面能升高, 颗粒之间产生团聚, 此外, 产物可能发生

溶解再结晶.



(a) 120 °C (b) 140 °C (c) 160 °C (d) 180 °C

图 5 不同温度下所得产物的 SEM 图

2.3 不同反应温度对 W₁₈O₄₉ 纳米粉体光催化性能的影响

图 6 是不同温度的 W₁₈O₄₉ 光催化降解甲基橙的降解率图. 由图 6 可以看到, 暗反应阶段, 不同温度制备的 W₁₈O₄₉ 试样均对甲基橙有不同程度的吸附. 180 °C 时, W₁₈O₄₉ 产物发生严重团聚, 120 °C 和 140 °C 条件下, 产物无团聚, 是直径为 10~20 nm 均一的纳米颗粒, 这可能是导致不同温度制备样品吸附性能差异的原因. 光反应阶段随着温度的升高, 产物的光催化性能先增加后降低, 在 160 °C 时达到最佳, 20 min 时就可以降解 80%, 主要原因分析为产物的结晶性随温度的升高逐渐增加, 光催化材料的结晶度是影响其光催化性能的重要因素. 较高的结晶度能够促进光催化剂对光子的吸收, 有利于光生载流子在光催化剂内部的传导, 从而提高光催化活性^[18]. 本文中, 160 °C 时产物结晶性最好, 所以光催化性能最优. 180 °C 时产物由于溶解再结晶使得结晶性变差, 从而导致光催化性能在此温度时下降.

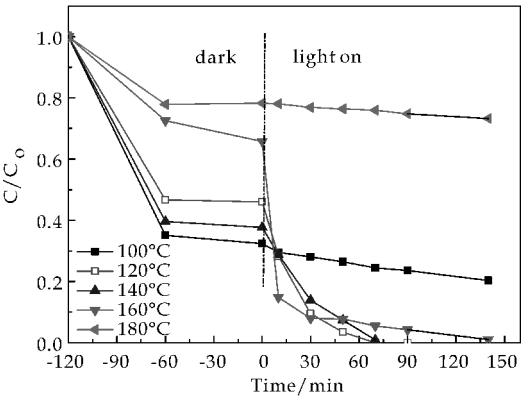


图 6 不同反应温度所得产物对甲基橙的光催化降解曲线

3 结论

(1) 利用溶剂热法, 以异丙醇为溶剂, 以草酸作

为添加剂成功合成了纯相的 $W_{18}O_{49}$ 。

(2)以草酸作为添加剂控制了产物的形貌,制得直径约为 10~20 nm 且分散均匀的纳米颗粒,大大提高了比表面积。与未加添加剂时相比,光催化性能有了较大提高。

(3)通过合成不同温度下的 $W_{18}O_{49}$,发现产物的结晶性随着温度的升高先增加后减小,在 160 °C 时最好,光催化性能达到最佳。

参考文献

- [1] C. Di Valentin, Wang F., Pacchioni G. Tungsten oxide in catalysis and photocatalysis: Hints from Dft[J]. Topics in Catalysis, 2013, 56(16): 1 404-1 419.
- [2] J. K. Kim, Jang J. R., Choi N., et al. Lysozyme-mediated biomineralization of titanium-tungsten oxide hybrid nanoparticles with high photocatalytic activity[J]. Chemical Communications, 2014, 50(82): 12 392-12 395.
- [3] A. Lewera, Timperman L., Roguska A. et al. Metal-support interactions between nanosized Pt and metal oxides (WO_3 and TiO_2) studied using x-ray photoelectron spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(41): 20 153-20 159.
- [4] X. Xiao, Ding T., Yuan L., et al. WO_3 -X/ MOO_3 -X Core/shell nanowires on carbon fabric as an anode for all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(11): 1 328-1 332.
- [5] D. Zappa, Bertuna A., Comini E., et al. Tungsten oxide nanowires for chemical detection[J]. Analytical Methods, 2015, 7(5): 2 203-2 209.
- [6] M. Remškar, Kovac J., Viršek M., et al. W_5O_{14} nanowires[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(12): 1 974-1 978.
- [7] A. L. Stroyuk, Kryukov A. I., Kuchmii S. Y., et al. Quantum size effects in semiconductor photocatalysis[J]. Theoretical and Experimental Chemistry, 2005, 41(4): 207-228.
- [8] C. Guo, Yin S., Huang Y., et al. Synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanorod via ammonium tungsten oxide and its interesting optical properties[J]. Langmuir, 2011, 27(19): 12 172-12 178.
- [9] A. K. Shukla, Ravikumar M. K., Aricò S., et al. Methanol electrooxidation on carbon-supported Pt- WO_3 -X electrodes in sulphuric acid electrolyte[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25(6): 528-532.
- [10] F. Liu, Mo F. Y., Jin S. Y., et al. A novel lift-off method for fabricating patterned and vertically-aligned $W_{18}O_{49}$ nanowire arrays with good field emission performance[J]. Nanoscale, 2011, 3(4): 1 850-1 854.
- [11] H. Tong, Ouyang S., Bi Y., et al. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges[J]. Advanced Materials, 2012, 24(2): 229-251.
- [12] Z. Zou, Ye J., Sayama K., et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. Nature, 2001, 414(6 864): 625-627.
- [13] A. Mills, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 108(1): 1-35.
- [14] S. Wang, He Y., Gao C., et al. Vapor phase synthesis of single crystal nanobelts and nanowires tungsten oxide[J]. China Tungsten Industry, 2008, 23(1): 33-37.
- [15] X. Liu, He Y., Wang S., et al. Controllable synthesis and tunable field-emission properties of tungsten oxide sub-micro fibers[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 34: 47-52.
- [16] Y. Qin, Bao Z., Hu M., et al. Synthesis and NO_2 -sensing properties of one-dimensional tungsten oxide nanowire bundles[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(12): 11 142-11 146.
- [17] G. Xi, Ouyang S., Li P., et al. Ultrathin $W_{18}O_{49}$ nanowires with diameters below 1 nm: Synthesis, near-infrared absorption, photoluminescence, and photochemical reduction of carbon dioxide[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(10): 2 395-2 399.
- [18] Y. A. Amano F, Nogami K. Visible light responsive pristine metal oxide photocatalyst: Enhancement of activity by crystallization under hydrothermal treatment[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(52): 17 650-17 651.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0074-07

磺酸盐单体对聚羧酸盐水煤浆分散剂性能的影响

张光华,王 睿,朱军峰

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

摘 要:采用甲基丙烯酸(MAA)、磺酸盐单体和烯丙基醇聚氧乙烯醚(APEG500)等合成了具有不同磺酸盐单体的第一类三元聚羧酸盐水煤浆分散剂.在三元的基础上,引入苯乙烯(St),合成了第二类四元的聚羧酸盐水煤浆分散剂.讨论了不同磺酸盐单体对应的分散剂对水煤浆分散性能的影响,以及苯乙烯在水煤浆分散中的作用.通过对水煤浆表观粘度和静态析水率的测试,研究了分散剂的分散性能和水煤浆的稳定性.采用总有机碳含量的测定(TOC),通过Langmuir 等温吸附方程的拟合,得出了内蒙古霍林河煤对分散剂的饱和吸附量和吸附平衡常数 K,并结合 Zeta 电位和润湿角测定分析了以上分散剂的性能.结果表明:不具苯环的第一类分散剂,主要以烷烃链为活性吸附点,即 PCSA 的饱和吸附量最大,可达到 2.80 mg/g,浆浓在 57%时,表观粘度在 734 mPa·s,Zeta 电位达到-32 mV,接触角为 50.53°,分散效果最好.第二类分散剂,苯环为主要活性吸附点,PCSMT 的吸附量最大,可达 3.19 mg/g,浆浓在 57%时,表观粘度在 503.7 mPa·s,Zeta 电位为-36 mV,接触角有 49.84°,分散效果最好.PCSS 的 Langmuir 平衡常数 K 最大,为 1.07×10^{-2} .第二类分散剂的 Langmuir 平衡常数 K 最大可达到 6.49×10^{-3} ,其余第一类分散剂 K 最大为 3.21×10^{-3} ,表明苯环的吸附强度比甲基的吸附强度大.

关键词:水煤浆分散剂;聚羧酸盐;磺酸盐单体;吸附

中图分类号:TQ530 **文献标志码:**A

Influence of sulfonates monomers to polycarboxylate dispersants on dispersity of CWS

ZHANG Guang-hua, WANG Rui, ZHU Jun-feng

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

Abstract:A series of ternary compound with different sulfonates NO. 1 CWS dispersants were synthesized, using methacrylic acid(MAA), sulfonates and allyl polyethylene glycol (APEG500). And based on this way,styrene were introduced to prepare the NO. 2 quaterna-

* 收稿日期:2015-12-21

基金项目:国家自然科学基金项目(21303098);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JS020);陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1095)

作者简介:张光华(1962—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:水溶性高分子

ry compound CWS dispersants. Discussed effect of different sulfonate monomers and styrene on dispersing. Apparent viscosity and 7 d water absorption of CWS were tested to characterize dispersants properties. Trough TOC adsorption test, according to the Langmuir adsorption isothermal adsorption model to calculate the saturated adsorption and adsorption equilibrium constant K . In combination with Zeta potential and wetting angle to demonstrate disperse. It was found that, alkane chain was main adsorption part of NO. 1 dispersants except for PCSS, PCSA showed maximum saturated adsorption 2.80 mg/g, apparent viscosity 734 mPa · s, Zeta potential -32 mV and 50.53° wetting angle, when concentration of CWS at 57%. While, benzene ring acted as major adsorption point of NO. 2 dispersants, PCSMT showed maximum saturated adsorption 3.19 mg/g, apparent viscosity 503.7 mPa · s, Zeta potential -36 mv and 49.84° wetting angle, when concentration of CWS at 57%. PCSS dispersant adsorption equilibrium constant K can reach 1.07×10^{-2} , and other NO. 1 dispersants, maximum K was 3.21×10^{-3} , NO. 2 dispersants maximum K was up to 6.49×10^{-3} , it showed that benzene ring had stonger intensity of the adsorption than alkane.

Key words: CWS dispersants; polycarboxylate; sulfonates; adsorption

0 引言

高浓度水煤浆是煤化工清洁燃烧的主要方式之一,低阶煤由于其变质程度低、内水含量高,难以制得高浓度水煤浆。聚羧酸盐水煤浆分散剂是一种新型的分散剂,具有分散性能优良、结构灵活可调、合成工艺简单等优点,将成为低阶煤制备高浓度水煤浆分散剂的关键添加剂之一。在聚羧酸盐分散剂合成中由于苯乙烯磺酸钠单体分散作用强,一般作为一种重要功能单体使用。但由于该单体制备工艺复杂、成本昂贵等因素限制了聚羧酸盐的使用与推广。

因此,本文以内蒙霍林河低阶煤为应用对象,设计合成了一系列含不同磺酸盐单体的分散剂,通过不同结构的磺酸盐单体对分散降粘的影响比较,以价格便宜的甲基烯丙基磺酸盐和苯乙烯代替苯乙烯磺酸钠单体,节约了聚羧酸盐水煤浆分散剂的制备成本,提高了其作用性能,为制备出更优良的聚羧酸盐水煤浆分散剂的合成配方提供了参考依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

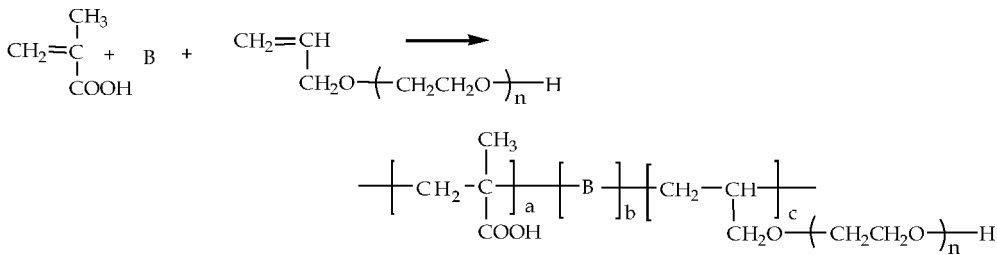
(1)试剂:甲基丙烯酸(MAA),烯丙基醇聚氧乙烯醚(APEG500),苯乙烯磺酸钠(SSS),烯丙基磺酸钠(SAS),甲基烯丙基磺酸钠(SMAS),2-丙烯

酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),苯乙烯(St),过硫酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$,氢氧化钠,无水乙醇。煤样:内蒙古霍林河煤。

(2)仪器:XM-4型行星球磨机(配有研磨罐和研磨球);广东佛山科力陶瓷公司;NXS-4C型水煤浆黏度仪;成都仪器厂仪器有限公司;Waters 2414-515型凝胶渗透色谱仪;美国Waters公司;总有机碳(TOC)测定仪,德国Elementar公司;Zetasizer Nano ZS电位仪;英国Malvern公司;Easydrop接触角测量仪;德国克鲁斯公司。

1.2 水煤浆分散剂的合成

用MAA、APEG500分别和SSS、SAS、SMAS、AMPS按照一定比例反应,先加入一定量的APEG,搅拌使其溶解并升温至 80°C ,再分别用两只滴液漏斗同时缓慢地滴加引发剂过硫酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ (用量为总单体质量的1%)水溶液和单体通过共聚反应^[1],制得橙黄色透明液体三元聚羧酸盐水煤浆分散剂,反应路线如图1(a)所示。按照磺酸盐单体的不同,记为PCSS、PCS、PCSM、PCSA。用MAA、APEG、分别和SAS、SMAS、AMPS按照与三元同样比例反应,同时滴加单体总量的3.5 wt%的苯乙烯,通过共聚反应,制得橙黄色透明液体四元聚羧酸盐水煤浆分散剂,反应路线如图1(b)所示。同样按照磺酸盐单体不同,记为PCST、PCSMT、PCSAT。分散剂单体分子结构如表1所示。



mm, 0. 425 ~ 0. 125 mm, 0. 125 ~ 0. 075 mm, 0. 075~0. 045 mm, 0. 045 mm 以下, 其质量分数分别为 8%, 42%, 7%, 8%, 35%, 将煤样按照以上比例级配混合, 分散剂用量为干煤粉质量的 0. 4%, 在转速为 600 r/min 的条件下, 机械搅拌 10 min, 即得水煤浆。

表 2 煤质分析

煤样	工业分析/wt%			元素分析/wt%				
	Mad	Ad	Vdaf	C	H	N	O	S
霍林河煤	12. 43	26. 39	46. 87	60. 12	4. 20	1. 54	25. 29	0. 53

1. 4 分散剂的结构表征

用无水乙醇对分散剂进行粗提, 用 0. 1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液配制浓度为 5 mg · mL⁻¹ 的分散剂溶液, 采用 Waters 2414-515 型凝胶渗透色谱仪, 在柱温 35 ℃, 流动相为浓度 0. 1 mol · L⁻¹ 的 NaNO₃, 流速设定 1 mL · min⁻¹, 以聚氧化乙烯作内标物, 测定其分子量分布。测定结果如表 3 所示。

表 3 分散剂的分子量分布

分散剂	$n(\text{MAA}):n(\text{S}):n(\text{APEG})$	St/wt%	Mw	Mn	Mw/Mn
PCS	4 : 1. 3 : 2	0	39 514	34 289	1. 15
PCSM	4 : 1. 3 : 2	0	43 210	35 223	1. 23
PCSA	4 : 1. 3 : 2	0	85 709	30 633	2. 79
PCSS	4 : 1. 3 : 2	0	60 930	32 323	1. 89
PCST	4 : 1. 3 : 2	3. 5	32 092	27 599	1. 16
PCSMT	4 : 1. 3 : 2	3. 5	37 433	31 877	1. 17
PCSAT	4 : 1. 3 : 2	3. 5	40 828	31 007	1. 32

1. 5 水煤浆性能测试

1. 5. 1 水煤浆表观粘度测定

在分散剂添加量为绝干煤粉质量的 0. 4%, 制备一定浆浓的水煤浆, 采用 NXS-4C 型水煤浆粘度计, 在室温 25 ℃ 下剪切速率为 100 s⁻¹ 的水煤浆表观黏度, 测定三次取平均值据此评定浆体分散性。

1. 5. 2 水煤浆稳定性测试

本实验通过测定水煤浆析水率来表征水煤浆的稳定性。将水煤浆浓度为 57%, 分散剂添加量为 0. 4% 时, 制成的水煤浆在试管中静置 7 d, 计算其析水率。

1. 6 吸附量的测定

用残余质量浓度法测量煤的表观吸附量^[4]。TOC 实验主要是测定溶液中总有机碳的含量, 推算煤粒对分散剂的吸附量。具体操作: 准确称取 1. 00 g 的煤样于锥形瓶中, 加入一定质量浓度的分散剂溶液, 用塞子封闭后于设定温度下在恒温摇床上振荡 12 h, 然后静置一定时间使其达到吸附平衡。取出少量悬浮液用高速离心机离心分离出上层

清液, 稀释分离出的上层清液, 通过测定其总有机碳含量, 测定其吸附前后分散剂溶液浓度变化, 计算吸附量 Γ , 如式 1。同时做空白实验以校正由于煤样浸泡过程中的溶出物对 TOC 测试的干扰。

$$\Gamma = [(c_0 - c_t + c_{\text{blank}}) \times V] / m$$

(1)

式(1)中: Γ 为单位质量煤粉吸附分散剂的质量 (mg · g⁻¹); c_0 为原分散剂溶液的质量浓度 (mg · L⁻¹); c_t 为吸附平衡后溶液的质量浓度 (mg · L⁻¹); c_{blank} 为空白样 TOC 测出的质量浓度 (mg · L⁻¹); V 为溶液总体积 (mL); m 为煤样质量 (g)。

1. 7 Zeta 电位的测试

采用英国 Malvern 公司生产的 Zeta 电位分析仪测定, 分别称取约 0. 2 g 制浆用煤于多个 150 mL 具塞锥形瓶中, 加入 50 mL 蒸馏水溶液, 在摇床上恒温振荡 12 h, 静置后取上清液注入电泳池中测定煤表面的 Zeta 电位, 测定三次取平均值。

1. 8 煤粒接触角的测定

采用德国 EasyDrop 接触角测定仪测定, 取一块表面打磨均匀光滑的霍林河煤块, 用微量注射器将分散剂及水滴在煤表面^[5]重复测试三次取平均值, 比较分散剂添加前后水对煤的润湿效果。

2 结果与讨论

2. 1 不同磺酸基单体分散剂对水煤浆表观粘度的影响

SO₃⁻¹ 是聚羧酸盐水煤浆分散剂中极性较强的作用基团, 所以其能提供较强的电荷, 并能在水中充分溶解^[6], 能使分散剂在煤表面的亲水性改性达到很好的效果, 从而降低水煤浆的表观粘度。

实验将 MAA、APEG500 与 SAS、SMAS、SSS 和 AMPS 四种不同的磺酸盐单体进行共聚, 制备了四种水煤浆分散剂。并按照干基煤 0. 4% 的添加量制备成不同浆浓的水煤浆。结果表明, 在同一添加量下, PCSS 的制浆浓度为 57% 时, 浆体的表观粘度最低, 且水煤浆的表观粘度按照 PCSS>PCSA>PCSM>PCS 的顺序依次增大, 如图 2 所示。

分析发现, 苯乙烯磺酸钠除能提供 SO₃⁻¹, 改变煤表面动电势, 提高水煤浆的亲水性外, 其结构中还有苯环。而 PCS、PCSM、PCSA 三者, 其主要吸附点是烷烃结构。这三种分散剂具有不同的烷烃, 主要体现在 PCSA 有两个甲基取代基, 增加了在煤表面的有效吸附点, 甲基在煤表面吸附的同时, 磺酸基也能有力的释放出来。而 PCS 除吸附点少外, 磺酸基的伸展性也较差, 依照这样的原理,

PCSM 分散效果次之, PCS 最差. 但是, 甲基的吸附强度和位阻作用均不及苯环^[7], 所以 PCSS 的分散效果最佳.

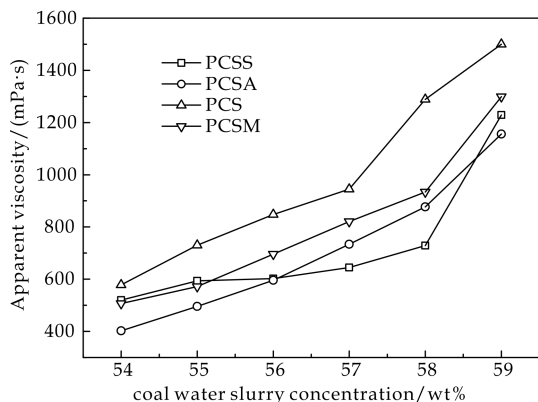


图 2 第一类分散剂对水煤浆粘度的影响

2.2 苯环对水煤浆粘度的影响

苯环作为与煤吸附的重要基团^[8], 对水煤浆的分散不仅有较强的吸附作用, 还能提供一定的空间位阻, 故实验在三元结构上引入苯环, 考察苯环对水煤浆分散作用的影响. 引入苯环后, 第二类分散剂的表现粘度在同一制浆浓度下均比第一类低, 如图 3 所示.

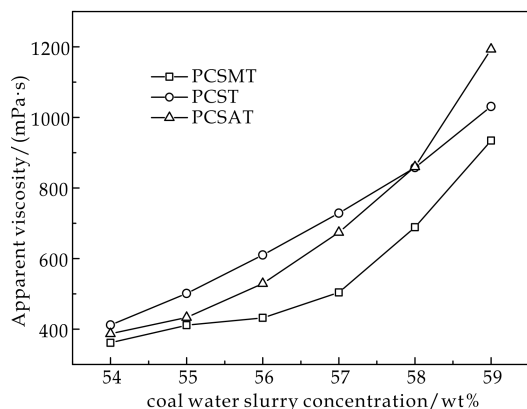


图 3 第二类分散剂对水煤浆粘度的影响

其中 PCSMT 的水煤浆表观粘度最低, PCST 次之, PCSAT 分散效果最差. 由文献可知^[9], 苯环在煤表面的作用力比烷基强, 所以 PCSAT 在煤表面吸附时, 苯环起主要作用, 此时如图 4 所示, PCSAT 中的两个甲基对苯环在煤表面的吸附起到了空间阻碍作用, 且阻碍作用远大于其吸附作用, 所以 PCSAT 分散效果最差. 同时, 文献^[10]表明, 亲水性和降粘性不是线性相关的, 所以不是 PCSS 的分散降粘效果最好.

2.3 水煤浆稳定性分析

实验通过析水率来表征所有分散剂的稳定性. 稳定性是表征分散剂性能的重要指标^[10]. 如图 5

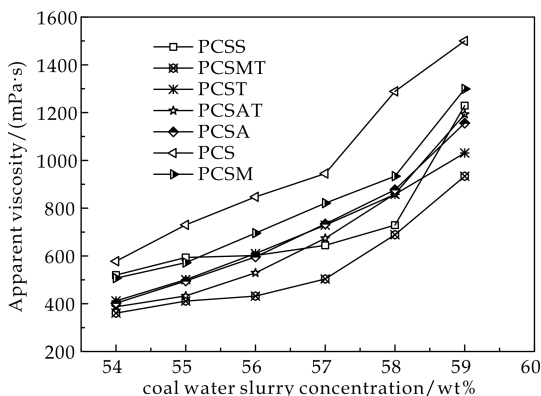


图 4 两类分散剂对水煤浆粘度的影响

所示, 由于苯环的引入, 提供了较大的吸附量和空间位阻, 除 PCSS 外, 第二类分散剂的稳定性均比第一类的好. 而 PCSS 的稳定性最好, 这主要是由于苯乙烯的比例较小, 稳定性比 PCSS 略差, 但比较接近, 第二类分散剂在稳定性方面可替代 PCSS 分散剂.

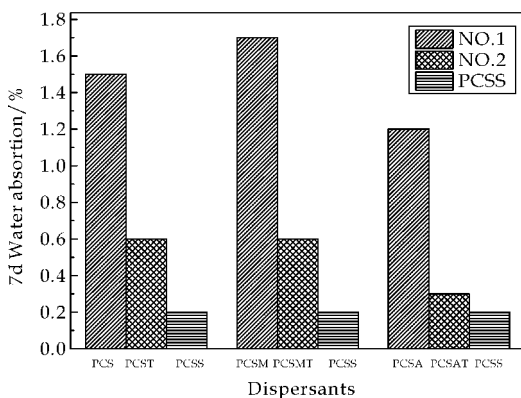


图 5 两类分散剂对水煤浆析水率的影响

2.4 分散剂在霍林河煤表面的吸附特性分析

实验在 25 ℃ 下测定了分散剂在霍林河煤表面的吸附量随着分散剂平衡质量浓度的关系, 吸附等温线如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 分散剂在煤粒表面吸附量随着分散剂的平衡质量浓度增大而增大, 开始增大较快, 当浓度较高时, 出现一个吸附平台. 采用 Langmuir 等温吸附方程对图 6 的吸附等温线进行拟合, 由拟合直线回归方程求得吸附平衡常数 K 和饱和吸附量 Γ_{∞} (如表 4 所示). Langmuir 吸附模型如式 (2) 所示.

$$\Gamma/\Gamma_{\infty} = KC/(1 + KC) \quad (2)$$

式 (2) 中: Γ 为吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Γ_{∞} 为平衡时的饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C 为平衡质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K 为 Langmuir 平衡常数.

由图 6 和拟合结果可以看出, PCSS 的吸附量最大, 第二类分散剂的吸附量均大于其余第一类分

散剂, 且由 Langmuir 平衡常数 K 值可看出, PCSS 的 K 值为 1.07×10^{-2} , 第二类添加苯乙烯的分散剂的 K 值比其余第一类分散剂大。

第一类分散剂中, PCSS 中有苯环结构, 所以吸附量最大, 而没有苯环的分散剂, 吸附量则与磺酸盐中甲基取代基的数量有关。取代基越多, 活性吸附点越多, 吸附量越大。反之, 吸附量越小, 所以 PCSA 吸附量最大, PCS 最小。添加苯乙烯的分散剂, 因为其苯环的作用不仅增加吸附量, 还能增大分散剂在霍林河煤表面的吸附强度。分析认为, 苯环与煤表面的稠环结构相似, 引入苯环, 增加了分散剂在煤表面的活性吸附点, 增大吸附量, 吸附作用增强。

另一方面, 文献表明, 这种梳形聚羧酸盐, 在煤表面主要呈“环状”吸附^[11,12], 由苯环在煤表面形成的“环状”吸附, 苯环的强吸附, “环”较小, 吸附层紧凑^[13], 排列较整齐, 吸附量随即增大。而此时磺酸盐上的甲基取代基的吸附作用, 虽然还能提供吸附作用, 但已经不及其对苯环在煤表面吸附的阻碍作用, 所以取代基越多阻碍作用越大, 吸附量越小。所以, PCST 的吸附量最大, PCSAT 最小。同时, 由 Langmuir 平衡常数 K 值, 表明带苯环的分散剂大于没有苯环的分散剂的吸附强度。

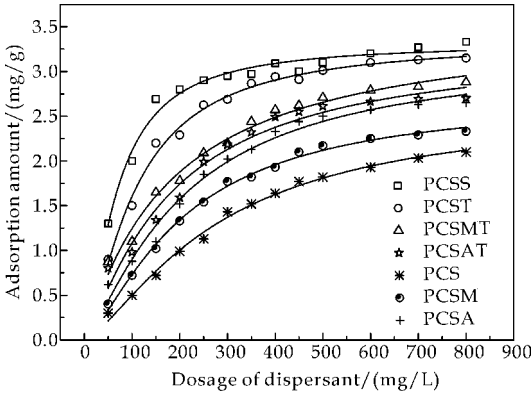


图 6 分散剂在煤表面等温吸附曲线

表 4 Langmuir 等温吸附方程拟合参数

分散剂	K	$\Gamma_{\infty}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
PCS	1.58×10^{-3}	2.6	0.99
PCSM	2.73×10^{-3}	2.73	0.99
PCSA	3.21×10^{-3}	2.80	0.98
PCSS	1.07×10^{-2}	3.32	0.98
PCST	5.91×10^{-3}	3.20	0.99
PCSMT	6.49×10^{-3}	3.19	0.98
PCSAT	5.39×10^{-3}	2.88	0.97

2.5 分散剂对煤表面动电位的影响

据 DLVO 理论, 颗粒稳定分散的先决条件是颗粒间的静电斥力超过颗粒间的范德华引力^[14],

颗粒表面 Zeta 电位绝对值越大, 静电斥力越强^[15], 越有利于料浆分散。因此煤表面的 Zeta 电位是影响煤粒在水中分散性和稳定性的一个重要指标。Zeta 电位同样也表征了, 分散剂对煤表面亲水性改性的能力, 研究了该系列分散剂对煤表面 Zeta 电位的影响, 结果如图 7 所示。

据图 7 分析, PCSS 的 Zeta 电位绝对值最大, 为 -41 mV 。而其余的第一类分散剂所对应的 Zeta 电位绝对值均小于第二类分散剂。其 Zeta 电位绝对值按照 $\text{PCSS} > \text{PCST} > \text{PCSMT} > \text{PCSAT} > \text{PCSA} > \text{PCSM} > \text{PCS}$ 的顺序依次减小。这主要是因为, 一方面 PCSS 和第二类分散剂在霍林河煤表面的吸附量大。一方面是因为第一类分散剂甲基的吸附力较弱, 磺酸基、羧基等不容易释放出来, 导致 Zeta 电位较低。

而第二类分散剂中, 苯环吸附力较强, 在煤表面的排列更紧密, 阴离子基团更易释放出来, Zeta 电位较大。这为浆体的静态稳定性提供了依据, 同时也是分散剂对霍林河煤亲水性改性能力的强弱的依据。但又由于霍林河煤是一种低阶的褐煤, 煤表面本身亲水性就较强, 所以分散剂的亲水性改性太好, 反而不利于降粘作用, 这就解释了 PCSMT 的降粘效果最好。

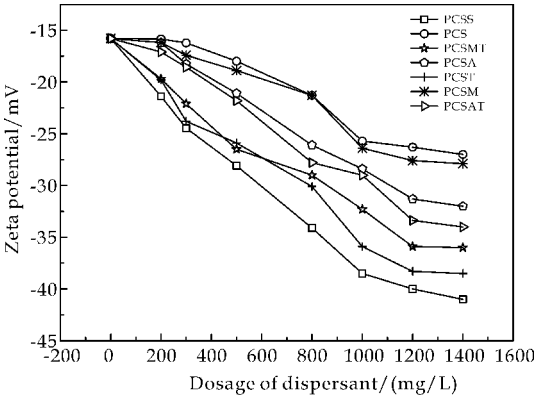


图 7 聚羧酸分散剂对煤表面的 Zeta 电位的影响

2.6 分散剂在煤表面的接触角分析

煤/水界面的接触角反映了煤粒表面的平均润湿情况, 接触角越小, 其表面亲水性越好。一般来说, 接触角的大小与分散剂分子在煤表面形成的定向排列的紧密程度、分子中亲水基团的亲水性强弱及其数量有关, 定向排列越紧密, 亲水基团亲水性越强, 亲水基团含量越高, 接触角越小^[16]。

本实验研究了霍林河煤粒在吸附了分散剂前后煤/水界面接触角的变化情况, 如图 8 所示。由图 8 可以看出, 纯水的接触角为 64.49° , PCSS 对霍

林河煤的亲水性改性最好,可使接触角降低至 34.11° ,亲水性最强,这主要是由于吸附层排列较为整齐,排列紧密.同样的,PCST、PCSMT、PC-SAT 在煤表面的接触角也较小,亲水性好.PCSA、PCSM、PCS 等分散剂的亲水性就不及 PCSS 和第二类分散剂.这也主要是由于吸附量大小不同的结果,也进一步验证了吸附量的结果.但是亲水性太强,水膜厚度过大或煤内吸附水量过多,又会引起煤粒膨胀,这样煤粒间的流动水减少,就会使水煤浆浓度降低,粘度增大^[9].

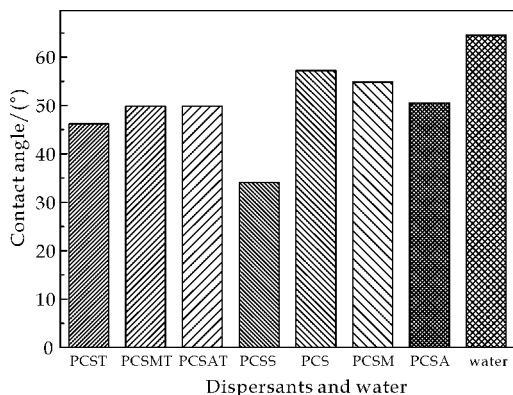


图 8 聚羧酸分散剂和水在煤表面的接触角

3 结论

(1)第一类三元 PC 系列分散剂中,以苯乙烯磺酸钠为磺酸盐单体的三元分散剂的分散效果最好.主要是其分子结构中具有与煤结构相似的苯环结构.不具苯环的第一类分散剂,分散效果依次为 PCSA>PCSM>PCS,这主要是以烷烃结构为在煤表面的主要活性吸附点.

(2)第二类四元 PC 系列分散剂,引入苯乙烯,分散性能优良,分散效果优于不具苯环的 PC 第一类三元分散剂.该类分散剂主要以苯环为主要吸附点,且吸附紧密.

(3)第二类 PC 分散剂的不仅能达到与苯乙烯磺酸钠分散剂接近的效果,还节约了分散剂制备的原料成本,降低了聚羧酸系水煤浆分散剂的制造价格.

参考文献

- [1] 任军哲,张安琪,魏 辉,等.一种新型聚羧酸系水煤浆分散剂的合成及性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2011,29(2):40-43.
- [2] 朱军峰,李元博,王卓妮,等.聚羧酸盐在不同煤种成浆中的应用性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(3):84-88.
- [3] 虞育杰.褐煤水热脱水提质制备高浓度水煤浆的基础研究[D]. 杭州:浙江大学,2013.
- [4] Zhu Junfeng,Zhang Guanghua,Li Junguo,et al. Synthesis adsorption and dispersion of a dispersant based on starch for coal-water slurry[J]. Colloids and Surfaces A:Physico-chemical and Engineering Aspects,2013,42(2):165-171.
- [5] 李俊国.腐殖酸基水煤浆分散剂的合成、性能及其作用机理研究[D]. 西安:陕西科技大学,2014.
- [6] 傅乐峰,邓最亮,张 毅,等.聚羧酸超塑化剂稳定分散石膏浆体的研究[J]. 建筑材料学报,2010,13(5):589-594.
- [7] 丁永杰.添加剂的分子结构特征与煤质及水煤浆浆体各性质间的匹配规律研究[D]. 银川:宁夏大学,2005.
- [8] Zhang Guang-hua,Li Jun-guo,Zhu Jun-feng,et al. Syntheses and evaluations of three sulfonated polycondensate dispersants for coal-water slurries[J]. Powder Technology, 2014,254(3):572-578.
- [9] 吴婉华,周德悟,王世蓉.煤的润湿性及吸附性对煤成浆性的影响[J]. 燃料化学学报,1990,18(1):59-62.
- [10] 朱军峰.梳型聚羧酸盐分散剂化学结构与水煤浆流变相关性及其与煤作用机理研究[D]. 西安:陕西科技大学,2012.
- [11] 朱军峰,李元博,张光华,等.聚羧酸盐侧链长度对水煤浆分散性能的影响及其作用机理[EB/OL]. <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1946.TQ.20150514.1547.001.html>,2015-05-14.
- [12] Wang Ruikun,Liu Jianzhong,Yu Yujie. The slurrying properties of coal water slurries containing raw sewage sludge[J]. Energy Fuel,2001,25(2):747-752.
- [13] 周明松,邱学青,杨东杰.木质素系和萘系分散剂在煤水界面的吸附性能[J]. 高等学校化学学报,2008,29(5):987-992.
- [14] 米小慧,李小瑞,李培枝,等.1A/AA/AMPS 水煤浆分散剂的制备与表征[J]. 功能材料,2012,43(23):3 261-3 264.
- [15] 李崇智,冯乃谦,牛全林.聚羧酸系减水剂结构模型与高性能化分子设计[J]. 建筑材料学报,2004,7(2):194-201.
- [16] 王 玥.分散剂的结构特征对其在煤粒表面吸附性能的影响[D]. 广州:华南理工大学,2010.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:1000-5811(2016)02-0081-06

BBD 设计-效应面法优化 SnCl_4 改性液体骨胶胶粘剂的制备

苏秀霞, 卜海艳, 崔 明, 吕檬夷, 赵擎霄

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用 Sn^{4+} 配位改性液体骨胶胶粘剂, 应用效应面法对实验进行优化. 根据 BBD 实验设计原理, 在单因素实验的基础上, 采用 3 因素 3 水平的效应面法, 以改性骨胶的粘度、凝固点为响应量, SnCl_4 用量、尿素用量、十二烷基硫酸钠用量为因素, 建立响应量的回归模型, 通过回归模型计算得到最佳制备条件与预测值, 通过重复实验对最佳制备条件与预测值进行验证. 实验结果表明, 由回归模型计算得到的最佳制备条件及预测值与实验结果吻合, 最佳条件为: $m_{\text{SnCl}_4} = 1.27$ 、 $m_{\text{尿素}} = 0.79$ g、 $m_{\text{SDS}} = 0.44$ g; 预测值为: 凝固点 4.4°C 、粘度 $1.902 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

关键词:骨胶胶粘剂; 效应面法; 优化工艺; 配位

中图分类号: TQ431.5

文献标志码: A

Optimization of preparation of bone glue adhesive material modified by SnCl_4 using BBD design and response surface

SU Xiu-xia, BU Hai-yan, CUI Ming, LV Meng-yi, ZHAO Qing-xiao

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

Abstract: Bone glue adhesive was modified by Sn^{4+} coordination, and response surface method was used to optimize the experiment. According to the design principle of Box-Behnken Design, on the basis of single factor experiments, the response surface method of three factors with three levels were employed, the freezing point and viscosity were taken as responses value to analyze the significance and interaction of the three factors such as the amount of SnCl_4 , the amount of carbamide, the amount of lauryl sodium sulfate, through the regression model, the optimal reaction conditions and the predicted values were calculated by the regression model, and the optimum reaction condition were verified by repeated experiments. Experiment results show that the optimum synthetic conditions and the predicted results are in good agreement with the experimental results. The optimal synthesis condition were amount of SnCl_4 1.27 g, amount of carbamide 0.79 g, amount of lauryl sodium sulfate 0.44 g, the predictive value for reponse were freezing point 4.4°C , viscosity $1.902 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Key words: bone glue adhesive; response surface; optimize; coordination

* 收稿日期: 2015-11-26

基金项目: 陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2014K10-20)

作者简介: 苏秀霞(1964—), 女, 陕西礼泉人, 教授, 研究方向: 天然高分子改性

0 引言

胶粘剂是不可缺少的工业及生活用品,在各行各业均有广泛的应用,目前使用最多为合成胶粘剂,其存在的主要问题为:环保方面,在生产及使用过程中会挥发毒性有机气体,危害环境与人体健康;资源方面,合成材料为逐渐枯竭的化原料,随着石油储量的减少其合成必定受阻^[1]. 针对这种情况,我们需要研制绿色环保、价廉易得、综合性能良好的新型胶粘剂,制备液体改性骨胶正是符合这一研究. 骨胶为天然高分子生物胶粘剂,具有绿色环保、粘结性能佳、价廉易得、制备技术成熟等优势,骨胶改性的主要目的是克服骨胶凝固点高、耐水性差、稳定性差等缺点^[2,3]. 本文使用 SnCl_4 配位改性液体骨胶,采用 BBD 设计(Box-Behnken Design)-效应面法优化实验,并对制得的改性骨胶进行扫描电镜、润湿角、红外、热重表征,制备出一种综合性能佳的骨胶胶粘剂,为其大规模的生产应用提供一种可能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1)仪器:S4800 II 型场发射电子扫描电镜,日本日立公司;Q500 型热重分析仪,美国 TA 公司;VECTOR-22 型 FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪,德国布鲁克光谱仪器公司;DSA100 型表面润湿角测量仪,德国克吕士公司;NDJ-4 型旋转粘度计,上海恒平科学仪器有限公司;101A-1 型电热鼓风干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司;可控温冰箱,合肥美菱股份有限公司.

(2)试剂:骨胶(工业级),市售;结晶四氯化锡、氢氧化钠、柠檬酸、尿素、十二烷基硫酸钠均为分析纯,市售.

1.2 合成工艺

将适量的蒸馏水,0.8 g NaOH 与一定量的尿素和十二烷基硫酸钠加入到 250 mL 的三口瓶中,中速搅拌 10 min,加入 25 g 的骨胶,在 60 °C 水浴恒温中速搅拌条件下,碱解 100 min;加入适量柠檬酸调节 pH 为 5~6 之间,加入若干结晶四氯化锡,60 °C 水浴恒温搅拌下,配位反应 30 min,得到产物.

1.3 单因素实验

反应物骨胶、柠檬酸、NaOH 用量不变,反应

温度、时间、pH 均不变,以骨胶的凝固点与粘度为指标,分别做四氯化锡、尿素、十二烷基硫酸钠用量的单因素实验.

1.4 BBD 设计-效应面实验

单因素实验下,确定对骨胶胶粘剂的粘度和凝固点有影响的 SnCl_4 用量、尿素用量、十二烷基硫酸钠用量 3 个因素的最适用量. 以 A(SnCl_4 用量)、B(尿素用量)、C(十二烷基硫酸钠用量)为自变量,应用 Design-Exper(V8.0.6.1)软件对实验进行效应面的 BBD 实验设计,并建立回归模型,分析得出最佳反应条件与预测值.

1.5 主要表征与测试

1.5.1 表观粘度测试

采用 NDJ-4 型旋转粘度计对所得改性骨胶在室温下进行测定.

1.5.2 红外光谱测试

分别将改性前后粉末状骨胶与 KBr(分析纯)的粉末充分研磨,压片,使用 VECTOR-22 型 FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪对其进行定性分析.

1.5.3 润湿角测试

采用 DSA100 型表面润湿角测量仪对改性前后骨胶的胶膜进行润湿角测试.

1.5.4 扫描电镜测试

采用 S4800 II 型场发射电子扫描电镜对改性前后骨胶的胶膜进行测试.

1.5.5 热稳定性测试

采用 Q500 型热重分析仪对改性前后骨胶的热稳定性进行测试.

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果分析

2.1.1 四氯化锡用量影响

保持其它条件一定,如图 1 所示,考察了 SnCl_4 用量对骨胶粘度与凝固点的影响.

由图 1 可知,加入 SnCl_4 之后骨胶的凝固点显著降低,且随着 SnCl_4 用量的增加呈逐渐降低后又逐渐升高的趋势,当 $m_{\text{SnCl}_4} \geq 1.2$ g 时,凝固点最低为 5 °C;加入 SnCl_4 之后骨胶的粘度有显著性的变化,粘度先迅速提高后降低,在 $0.4 \text{ g} \leq m_{\text{SnCl}_4} \leq 1.2$ g 范围内降低幅度比较小,当 $1.2 \text{ g} < m_{\text{SnCl}_4}$ 时大幅度下降. 当 $m_{\text{SnCl}_4} = 1.2$ g,骨胶的粘度和凝固点之间的差距最大,即凝固点最低同时粘度较高,因此本单因素实验范围内的最适 SnCl_4 用量为

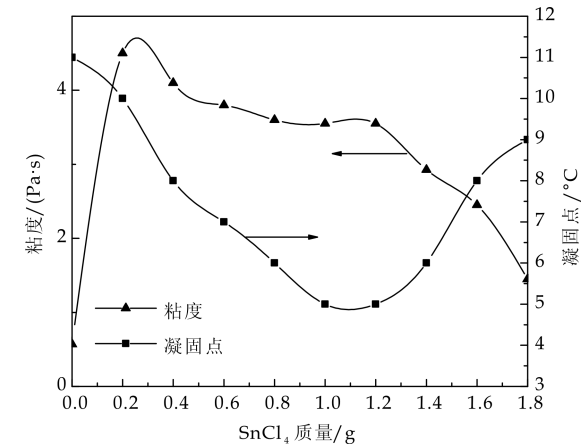


图 1 SnCl₄ 用量对骨胶凝固点及粘度的影响

1.2 g.

2.1.2 尿素用量影响

保持其它条件一定,如图 2 所示,考察了尿素用量对骨胶粘度与凝固点的影响。

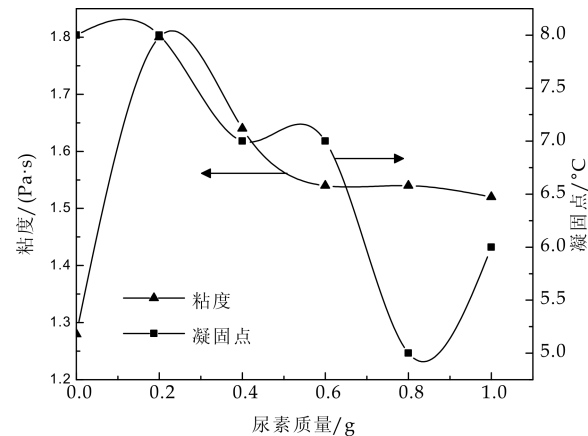


图 2 尿素用量对骨胶凝固点及粘度的影响

由图 2 可知,加入尿素之后骨胶的粘度和凝固点均有显著性变化,凝固点呈逐渐降低后升高的趋势,且在 $m_{\text{尿素}}=0.8\text{ g}$ 时达到最低;粘度呈逐渐降低后趋于平稳的趋势.当 $m_{\text{尿素}}=0.8\text{ g}$ 时,骨胶的粘度和凝固点之间的差距最大,即凝固点最低粘度较高,因此本单因素实验范围内的最佳尿素用量为 0.8 g .

2.1.3 四氯化锡用量影响

由图 3 可知,加入十二烷基硫酸钠后,骨胶的粘度和凝固点均有显著变化.粘度先急剧增大后逐渐下降,当 $0.2\text{ g} \leq m_{\text{SDS}} \leq 0.5\text{ g}$ 时降低幅度较小,当 $m_{\text{SDS}} < 0.5\text{ g}$ 时下降幅度较大;凝固点先逐渐降低,当 $m_{\text{SDS}} < 0.5\text{ g}$ 时又急剧升高.当 $m_{\text{SDS}}=0.5\text{ g}$ 时,骨胶的粘度和凝固点之间的差距最大,即凝固点最低时粘度较高,因此本单因素实验范围内的最佳十二烷基硫酸钠用量为 0.5 g .

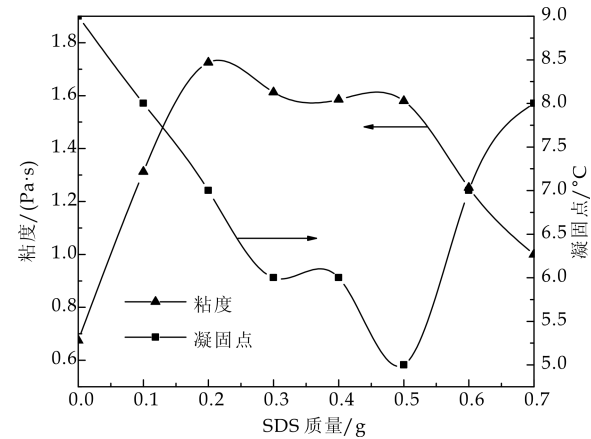


图 3 SDS 用量对骨胶凝固点及粘度的影响

2.2 BBD 设计-效应面法优化

2.2.1 实验设计与结果

由单因素实验可得 SnCl₄、尿素、十二烷基硫酸钠用量 3 个因素对骨胶的凝固点和粘度的影响均是显著的,且确定了 3 个因素在单因素实验中的最佳用量.在前面单因素实验的基础上对实验进行 BBD 设计-效应面实验, A(SnCl₄ 用量)、B(尿素用量)、C(十二烷基硫酸钠用量)为因素,粘度(Y_1)、凝固点(Y_2)为响应量,对因素进行编码如表 1 所示,据表 1 使用 Design-Expert (V8.0.6.1)软件对试验进行效应面的 BBD 设计,在设计条件下进行实验,得到各条件下骨胶的凝固点与粘度^[4-7],实验设计与结果见表 2.

表 1 效应面设计因素编码

实验因素	1	0	-1
A	1.4	1.2	1.0
B	1.0	0.8	0.8
C	0.6	0.5	0.4

表 2 试验的效应面设计与结果

序号	A	B	C	$Y_1/^\circ\text{C}$	$Y_2/\text{Pa}\cdot\text{s}$
1	-1.000	0.000	-1.000	6	1.360
2	0.000	0.000	0.000	5	1.890
3	0.000	1.000	1.000	8	1.770
4	1.000	-1.000	0.000	5	1.580
5	-1.000	1.000	0.000	7	1.540
6	0.000	0.000	0.000	4	1.880
7	1.000	0.000	1.000	6	1.620
8	1.000	0.000	-1.000	5	1.740
9	-1.000	-1.000	0.000	9	1.768
10	0.000	-1.000	-1.000	6	1.765
11	1.000	1.000	0.000	7	1.772
12	0.000	0.000	0.000	5	1.885
13	0.000	1.000	-1.000	6	1.380
14	0.000	0.000	0.000	5	1.878
15	0.000	0.000	0.000	5	1.880
16	-1.000	0.000	1.000	8	1.935
17	0.000	-1.000	1.000	8	1.788

2.2.2 回归分析

根据实验结果,使用 Design-Expert(V8.0.6.1)软件分析得到响应量凝固点(Y_1)和粘度(Y_2)的回归预测模型(如表 3 所示).分别对 Y_1 、 Y_2 回归预测模型进行方差分析,得到回归方程的方差分析表如表 4、表 5 所示.

由表 4 和表 5 可知, Y_1 、 Y_2 回归模型均 $P<0.05$,表明两回归模型均显著,且拟合较好,此实验设计可靠.由表 4 可知, Y_1 模型: $F_{失拟}=0.42<F_{0.05}(9,3)=8.81$, $P_{失拟}=0.751\ 0>0.05$, $P_{模型}<0.05$,表明失拟项不显著,即实验误差较小,回归模型可信度高.单因素 A 与 C 项、平方项 A^2 、 B^2 、 C^2 及交互作用项 AB 对骨胶的凝固点均有显著性影响($P<0.05$),且对骨胶凝固点的影响依次为 $B^2>A/C>AB>A^2/C^2$.由表 5 可知, Y_2 模型: $F_{失拟}=4.10<F_{0.05}(9,3)=8.81$, $P_{失拟}=0.1032<0.05$, $P_{模型}<0.05$,表明失拟项不显著,实验可靠误差小^[8-11].从影响的显著性考虑($P<0.05$):单因素 B 、平方项 A^2 对骨胶的粘度均有显著性影响且 $A^2<B$.三个因素的交互作用对骨胶粘度的影响依次为: $BC>AB>AC$.优化目标为:凝固点 $0\sim7\text{ }^{\circ}\text{C}$;粘度 $0.6\sim5\text{ Pa}\cdot\text{s}$.使用 Design-Expert(V8.0.6.1)软件得到优化参数(即最佳反应条件)与预测值.结果显示,优化参数为: $m_{\text{SnCl}_4}=1.27$, $m_{\text{尿素}}=0.79\text{ g}$, $m_{\text{SDS}}=0.44\text{ g}$;预测值为:凝固点 $4.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,粘度 $1.902\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

在所得优化参数条件(最佳反应条件)下进行 5 组重复实验对模型进行验证,结果表明:5 组实验的平均值与预测值(凝固点 $4.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,粘度 $1.902\text{ Pa}\cdot\text{s}$)的标准差分别为 6.10% 、 2.72% ,与预测值非常接近.表明利用 BBD 设计-效应面法得到的优化参数与预测值是可信的,优化模型是合理的.

表 3 回归模型

响应量	模型	R	F value
$Y_1/^{\circ}\text{C}$	$Y_1=1.88+0.014A-0.055B+0.11C+0.10AB-0.17AC+0.092BC-0.11A^2-0.10B^2-0.10C^2$	0.965 5	21.74
	$Y_2=4.80-0.87A+0.88C+1.00AB+0.73A^2+1.48B^2+0.73C^2$	0.967 7	23.27

表 4 Y_1 的回归方程的方差分析

方差来源	自由度	平方和	均方	F value	prob F
A	1	6.12	6.12	40.83	0.000 4
B	1	0.000	0.000	0.000	1.000 0
C	1	6.12	6.12	40.83	0.000 4
AB	1	4.00	4.00	26.67	0.001 3

续表 4

方差来源	自由度	平方和	均方	F value	prob F
AC	1	0.25	0.25	1.67	0.237 7
BC	1	0.000	0.000	0.000	1.000 0
A^2	1	2.21	2.21	14.75	0.006 4
B^2	1	9.16	9.16	61.07	0.000 1
C^2	1	2.21	2.21	14.75	0.006 4
模型	9	31.42	3.49	23.27	0.000 2
残差	7	1.05	0.15		
失拟项	3	0.25	0.083	0.42	0.751 0
纯误差	4	0.80	0.20		
总和	16	32.47			

表 5 Y_2 的回归方程的方差分析

方差来源	自由度	平方和	均方	F value	prob F
A	1	3.960E-003	3.960E-003	1.29	0.293 7
B	1	0.11	0.11	34.38	0.000 6
C	1	0.015	0.015	4.77	0.065 3
AB	1	7.268E-003	7.268E-003	2.36	0.168 1
AC	1	6.602E-003	6.602E-003	2.15	0.186 2
BC	1	8.100E-003	8.100E-003	2.63	0.148 6
A^2	1	0.24	0.24	78.48	<0.000 1
B^2	1	2.632E-003	2.632E-003	0.86	0.385 7
C^2	1	4.939E-003	4.939E-003	1.61	0.245 5
模型	9	0.39	0.043	14.11	0.001 1
残差	7	0.022	3.074E-003		
失拟项	3	0.016	5.414E-003	4.10	0.103 2
纯误差	4	0.016	1.320E-003		
总和	16	0.41			

2.3 润湿角检测

图 4 为最佳反应条件下的改性骨胶与未改性骨胶胶膜润湿角检测结果,未改性骨胶的润湿角为 41.28° ,改性后为 97.87° ,接触提高幅度较大,表明最佳反应条件下骨胶的耐水性提高^[12,13].

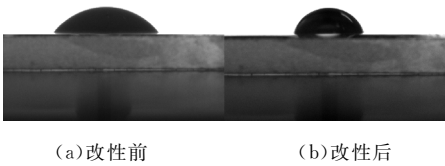


图 4 改性前后骨胶胶膜接触角

2.4 SEM 谱图

图 5(a)、(b)分别为未改性和最佳反应条件下的改性骨胶胶膜的 SEM 图.由图可知,未改性骨胶胶膜表面参差不平且存在小孔,水分子易透过小孔渗入膜内促其水解,使骨胶粘性、耐水性均降低;最佳反应条件下改性骨胶胶膜表面光滑平整且无小孔,有效阻止了水分子的渗入,提高了骨胶的耐水性^[14-16].

2.5 FT-IR 表征

骨胶是胶原水解后的产物,因此在 FT-IR 谱

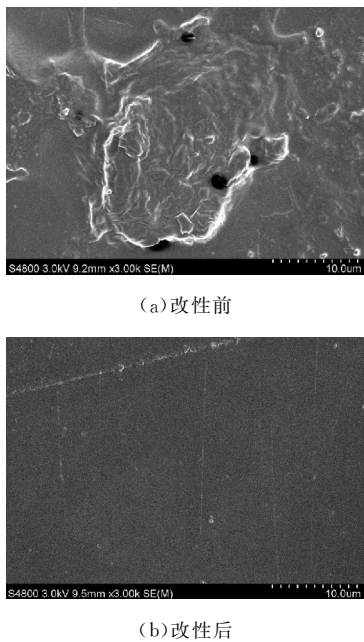
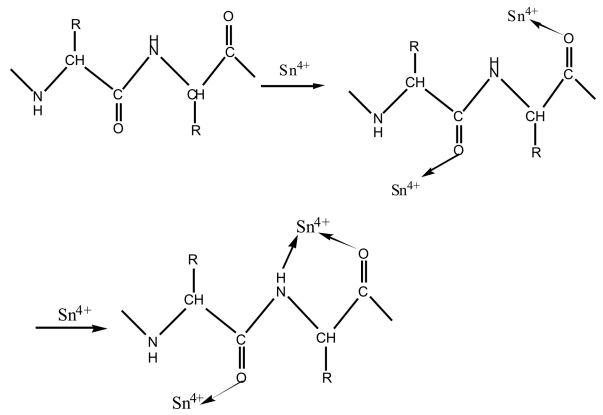


图 5 改性前后骨胶的 SEM 谱图

图(图 6)中出现蛋白质酰胺 I 带($1\,662\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动)和 II 带($1\,531\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动、 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动)的特征峰,由于 Sn^{4+} 离子配位形成环状结构,影响 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动、 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动且氢键作用均减弱,酰胺 I 带、II 带的特征峰均发生变化,不仅强度变弱,且分别移至 $1\,661\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,558\text{ cm}^{-1}$ 处. 骨胶分子在 $3\,298\text{ cm}^{-1}$ ($\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动)处的特征峰红移至 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 处且强度变弱,表明骨胶分子中的 $-\text{NH}$ 与 $-\text{COO}-$ 和 Sn^{4+} 离子发生了配位反应. 骨胶分子与 Sn^{4+} 的反应方程式如下:



2.6 TGA 表征

由图 7 可知,改性前后骨胶的热分解温度均在 $264\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右变化,且变化较小,说明骨胶改性前后的热稳定性变化不大.

3 结论

(1)本实验采用 SnCl_4 改性液体骨胶,在单因

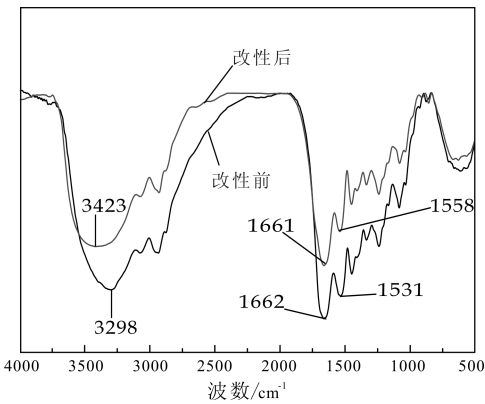


图 6 改性前后骨胶的 FT-IR 谱图

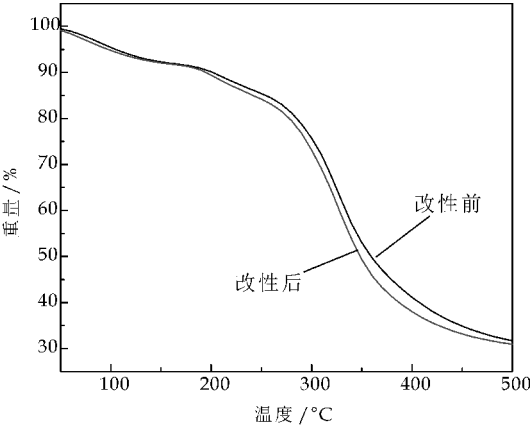


图 7 改性前后骨胶的 TGA 曲线

素实验的基础上,采用 BBD 设计-效应面法优化合成工艺,结合 Design-Expert (V8.0.6.1) 软件得到回归模型和回归分析,在此基础上得出最佳合成条件为: $m_{\text{SnCl}_4}=1.27$, $m_{\text{尿素}}=0.79\text{ g}$, $m_{\text{SDS}}=0.44\text{ g}$, 预测值为:凝固点 $4.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,粘度 $1.902\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

(2)最佳合成条件合成改性骨胶,润湿角检测结果、SEM 谱图均表明改性后骨胶胶粘剂的耐水性得到提高,FT-IR 表征表明骨胶分子的特征峰均发生改变,TGA 表征表明骨胶改性前后热稳定性良好.

参考文献

[1] 闫 华,董 波.我国胶黏剂的现状及发展趋势[J]. 化学与黏合,2007,29(1):39-43.
[2] 雷 洪,杜官本.生物质木材胶黏剂的研究进展[J]. 林业科技开发,2012,26(3):7-11.
[3] 陆林森.木材胶黏剂现状与发展趋势[J]. 家具,2013,34(4):11-25.
[4] 蔡美萍,范国荣,陈尚研.响应面法优化羟基香茅醛 1,2-丙二醇缩醛的合成[J]. 林产化学与工业,2015,35(1):124-128.
[5] 朱 雷,李仲谨,宋 凉,等.响应面法优化改性骨胶的合成工艺[J]. 中国皮革,2008,37(7):35-39.

- [6] 王晓玲,李仲谨,余丽丽,等. 改性骨胶合成工艺的效应面优化分析[J]. 包装科学与工程,2007,28(12):1-4.
- [7] 迟雪,张丹丹. 星点设计-效应面法优化石榴皮提取物微球制备工艺研究[J]. 林产化学与工业,2015,35(1):133-137.
- [8] 苏秀霞,郭明媛,张丹,等. 液体骨胶胶粘剂的合成与性能研究[J]. 中国胶粘剂,2013,22(8):32-35.
- [9] 王培霖,李仲谨,丁金皓. 乙醇改性骨胶胶粘剂的制备及其耐水性研究[J]. 中国胶粘剂,2010,19(8):27-30.
- [10] 苏秀霞,杨玉娜,王培霖,等. 蒙脱土吸附骨胶的影响因素研究[J]. 中国胶粘剂,2012,21(2):25-29.
- [11] 王谢军,张金明,刘海洋. 骨胶的制备及在应用中提高防水性的方法[J]. 广东化工,2013,40(7):41-44.
- [12] 景洁. 新型环保骨胶制备及吸附性能的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2012.
- [13] 陈丹丹,张涛,任丽萍. 金属及其配合物与生物分子相互作用机理的研究进展[J]. 分析科学学报,2006,22(5):899-904.
- [14] 胡丽婷. 蛋白质基粘结剂粘结固化机理的研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学,2014.
- [15] 毛杰. 魔芋多糖木材胶黏剂的研究[D]. 福州:福建农林大学,2009.
- [16] 唐世华,黄建滨. Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 与明胶的相互作用[J]. 物理化学学报,2001,17(10):873-878.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 68 页)

- [8] Su H L, Xie Y, Li B, et al. A simple, convenient, mild solvothermal route to nanocrystalline Cu_3P and Ni_2P [J]. Solid State Ionics, 1999, 122(1):157-160.
- [9] Liu J, Chen X, Shao M, et al. Surfactant-aided solvothermal synthesis of dinickel phosphide nanocrystallites using red phosphorus as starting materials[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 252(1):297-301.
- [10] Wu F B, Tien S K, Chen W Y, et al. Microstructure evaluation and strengthening mechanism of Ni-P-W alloy coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177-178:312-316.
- [11] Nfantes Molina A, Cecilia J A, Pawelec B, et al. Ni_2P and CoP catalysts prepared from phosphite-type precursors for HDS-HDN competitive reactions[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 390(1):253-263.
- [12] Oyama S T, Gott T, Zhao H, et al. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review[J]. Catalysis Today, 2009, 143(1):94-107.
- [13] Wang X, Wan F, Gao Y, et al. Synthesis of high-quality Ni_2P hollow sphere via a template-free surfactant-assisted solvothermal route[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(10):2 569-2 574.
- [14] Kumar S, Nigam R, Kundu V, et al. Sol-gel synthesis of ZnO-SnO_2 nanocomposites and their morphological, structural and optical properties[J]. Journal of Materials Science: Materials in Ele, 2015, 26(5):3 268-3 274.
- [15] Faisal M, Ibrahim A A, Harraz F A, et al. SnO_2 doped ZnO nanostructures for highly efficient photocatalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 397:19-25.
- [16] Stefan M, Leostean C, Pana O, et al. Synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZnS}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au} @ \text{ZnS}$ core-shell nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2014, 288:180-190.
- [17] Gao W Z, Xu Y, Chen Y, et al. Highly efficient and selective photocatalytic reduction of nitroarenes using the $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CdS}$ catalyst under visible-light irradiation [J]. Chemical Communications, 2015, 51 (67): 13 217-13 220.
- [18] Cao S, Chen Y, Wang C J, et al. Spectacular photocatalytic hydrogen evolution using metal-phosphide/ CdS hybrid catalysts under sunlight irradiation [J]. Chemical Communications, 2015, 51(41):8 708-8 711.
- [19] 刘淑玲,许青青. Fe_3O_4 磁性材料的制备及其光催化降解性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(2):103-107.
- [20] 喻黎明,刘建军,于迎春,等. 低温合成 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁载光催化剂的光催化性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2011, 38(2):63-68.
- [21] Zhang L, Wang W, Zhou L, et al. Fe_3O_4 coupled BiOCl : A highly efficient magnetic photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90(3):458-462.
- [22] Kumar S, Kumar B, Baruah A, et al. Synthesis of magnetically separable and recyclable $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(49):26 135-26 143.
- [23] Chalasani R, Vasudevan S. Cyclodextrin-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$: Reusable, magnetic nanoparticles for photocatalytic degradation of endocrine-disrupting chemicals in water supplies[J]. ACS Nano, 2013, 7(5):4 093-4 104.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:1000-5811(2016)02-0087-05

聚醚/丙烯酸酯改性有机硅 破乳剂的合成与应用

王海花, 牛玉坤, 费贵强, 孙成林, 张静文

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

摘要:以异丙醇为溶剂、氯铂酸为催化剂,将烯丙基聚醚(F6)、丙烯酸十二酯与含氢硅油进行硅氢加成反应,合成了一种高分子表面活性剂,并将其与其它表面活性剂复配,制备出了一种原油破乳剂.通过红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)等对产物的结构进行了表征,通过表面张力和粒径测试对其性质进行了分析和研究,从而确定了最佳反应条件.在此条件下,活性氢转化率达到 94.1%.通过不同的丙烯酸十二酯的量,确定了原油破乳效果的最佳条件.

关键词:含氢硅油;聚醚;丙烯酸十二酯;破乳剂

中图分类号:TE357.46

文献标志码:A

Synthesis and application of polyether/acrylate modified silicone demulsifier

WANG Hai-hua, NIU Yu-kun, FEI Gui-qiang,
SUN Cheng-lin, ZHANG Jing-wen

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

Abstract: With isopropyl alcohol as solvent, chloroplatinic acid as catalyst, allyl polyether(F6) and acrylic twelve ester occur silicon hydrogen addition reaction with hydrogen containing silicone oil, synthesis a kind of polymer surfactant, and use it with other surface active compound, a crude oil demulsifier was synthesized. The structure was characterization via infrared spectroscopy(FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$), through the test of surface tension and particle size, the different ratio of polyether(F6) and hydrogen containing silicone oil and the different amount of acrylic twelve ester are analyzed and studied, ensure the best of reaction conditions. Under the condition, conversion rate of the active hydrogen can reach for 94.1%. Through the different amount of acrylic twelve ester, determine the best conditions of crude oil demulsification.

Key words: hydrogen containing silicone oil; polyether; acrylic twelve ester; demulsifier

* 收稿日期:2015-10-25

基金项目:国家自然科学基金项目(21204046);教育部留学回国人员科研启动基金项目(2012[1707]);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(13JS018)

作者简介:王海花(1982—),女,江苏盐城人,副教授,博士,研究方向:水基功能高分子材料的合成、表征及性能

0 引言

聚醚长链烷基酯改性有机硅表面活性剂同时具有亲水性好的聚醚和疏水性好的长链烷基酯的性质。亲水性的聚醚链段赋予了其良好的水溶性、低表面张力性；长链烷基酯基团使得改性硅油具有优良的憎水性、润滑性、可涂印性以及对于有机材料的相溶性^[1,2]。有机硅聚醚合成的疏水缔合聚合物,不仅具有很好的表面活性,而且无毒环保,并且具有良好的乳化性,以及与其它物质具有良好的配伍性^[3]。由于其独特优良的性能,使其在涂料工业、石油化工、纸张、化妆品、纺织行业等诸多领域得到了广泛应用^[4]。

随着原油的不断开采,原油含水量将逐渐上升,这种油水混合液经过喷油嘴、集输管道逐渐形成比较稳定的油水乳状液,故需要对乳化原油进行破乳脱水^[5]。随着化学驱油方法的广泛应用,原油乳状液的稳定性逐渐增强,破乳难度越来越大,传统的聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚醚破乳剂已经不能适应原油脱水的需要。因此,需要对传统的聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚醚进行改性。支链型破乳剂的破乳效果比线型破乳剂要好,支链化程度越高,破乳剂的润湿性和渗透性越好,破乳效果越明显^[6]。

鉴于此,本实验运用硅氢加成反应,将聚醚(F6)和丙烯酸十二酯接到含氢硅油上,赋予了其支链化的程度,使其在油水界面具有一定的伸展效果,降低界面张力,从而具有较好的破乳性能^[7,8]；通过改变聚醚和含氢硅油的质量比、丙烯酸十二酯的质量、反应时间等,研究了其对合成物的转化率及破乳效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

(1)主要原料:含氢硅油(PHMS),含氢量为 0.18%,工业品,东莞市弘亚有机硅有限公司;烯丙基聚醚(F6,Mn=1 000,EO/PO=1:1),工业品,扬州晨化新材料股份有限公司;氯铂酸,分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂化工厂;异丙醇,分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;丙烯酸十二酯,工业品,溧阳市恒阳化工有限公司。

(2)主要仪器:德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪;德国 Bruker 公司的 400 MHz 核磁共振波谱仪;英国 Malvern 公司的 Zetasizer Nano-ZS 型动态激光光散射仪;德国 Dataphysics DCAT21 型全自动表面张力仪。

1.2 聚合物的合成

在配有温度计和冷凝管的三口烧瓶中(避光),先加入一定量的含氢硅油,然后再加入占原料总质量 0.3% 的氯铂酸催化剂(用异丙醇稀释到 1.0%),再加入不同质量的聚醚(F6)、丙烯酸十二酯,最后加入异丙醇 5 g,加入量如表 1 所示。放入 90 ℃ 的恒温水浴锅内,搅拌开始计时,恒温反应一定时间,最后减压蒸馏除去低沸物,得到淡黄色粘稠透明液体,其反应方程式如图 1 所示。

表 1 原料的加入量及表示形式

聚合物 型号	含氢硅油 加入量/g	聚醚 加入量/g	催化剂 加入量/g	丙烯酸十二酯 加入量/g
PLESO ₁	10	30	0.12	0.25
PLESO ₂	10	25	0.105	0.25
PLESO ₃	10	20	0.09	0.25
PLESO ₄	10	25	0.105	0.5
PLESO ₅	10	25	0.105	0.75
PLESO ₆	10	25	0.105	1
PLESO ₇	10	25	0.105	1.25

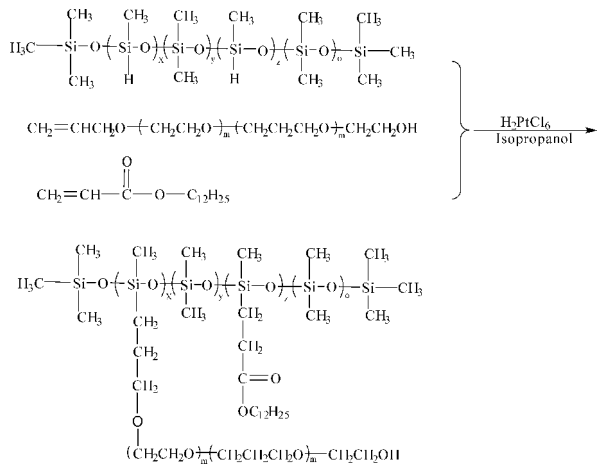


图 1 聚醚/烷基酯改性有机硅表面活性剂的反应方程式

1.3 结构性能的测试与表征

(1)红外光谱(FT-IR):采用涂膜制样,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹,于室温下进行测定。测试采用德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪。

(2)核磁共振氢谱(¹H-NMR):在室温下进行测定。测试采用德国 Bruker 公司的 400 MHz 核磁共振波谱仪。

(3)聚合物胶束的粒径:在室温下进行测定。测试采用英国 Malvern 公司的 Zetasizer Nano-ZS 型动态激光光散射仪。

(4)表面活性性能:在室温下进行测定。测试采用德国 Dataphysics DCAT21 型全自动表面张力仪。

(5)含氢硅油中活性氢的转化率:采用硫代硫酸钠滴定法测定样品中活性氢的含量^[9],将含氢硅油与溴在酸性条件下反应生成溴化氢,过量的溴与碘化钾反应,析出的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定,最后计算出活性氢的转化率。

(6)样品中原油含水率:采用《GB/T8929-2006 原油水含量的测定方法(即蒸馏法)》测定。

(7)原油脱水率:参考《SY/T5280-2000 原油破乳剂通用技术条件的瓶试法》测定^[10]。计算公式为:原油脱水率=脱水体积/含水体积 $\times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱 (FT-IR) 分析

在固定丙烯酸十二酯的质量为 0.25 g 不变的情况下,分别测试了聚合物 PLESO₁、PLESO₂、PLESO₃ 等三者的红外光谱图,如图 2 所示。3 450 cm⁻¹处都有峰出现,为烯丙基聚醚—OH 特征伸缩频率吸收峰,也可能还含有少量的溶剂异丙醇的—OH 峰,PLESO₁、PLESO₂ 的峰强度较 PLESO₃ 强,这可能是因为 PLESO₃ 中的聚醚的量较少的原因;2 860~2 968 cm⁻¹处出强峰,为—CH₃ 和—CH₂ 的伸缩振动吸收峰;2 020~2 280 cm⁻¹处有弱峰,说明还有少量的 Si—H 键没有反应完全;丙烯酸十二酯单体的酯羰基 C=O 特征吸收峰为 1 729 cm⁻¹,由图 2 可以看出 PLESO₁、PLESO₃ 反应的丙烯酸十二酯较少,而 PLESO₂ 反应的丙烯酸十二酯则相对较多,且峰位置变化相对较大,这是因为接枝到聚硅氧烷链上的羧酸基团由原来的不饱和脂肪酸酯变为饱和脂肪酸酯,使得酯的羰基 C=O 特征吸收峰发生偏移;1 638 cm⁻¹出峰,为聚醚中 C=C 的吸收峰,说明聚醚没有反应完全,聚醚是过量的;1 460 cm⁻¹为 C—H 的伸缩振动吸收峰、1 400 cm⁻¹处为不对称的 Si—CH₃ 中的—CH₃ 的变形振动吸收峰、1 260 cm⁻¹处为 Si—CH₃ 中的 Si—C 变形振动吸收峰、1 023~1 100 cm⁻¹处为 Si—O—Si 的伸缩振动特征吸收峰、804 cm⁻¹处为 Si—CH₂ 的伸缩振动峰^[11]。

2.2 核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 分析

本实验选取聚合物 PLESO₂、PLESO₃ 进行核磁共振氢谱分析,其测试结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,两者的图示基本无差别,在化学位移 $\delta=7.29$ 为 CDCl₃ 溶剂峰;在化学位移 $\delta=0$ 附近为 Si—CH₃ 峰;在化学位移 $\delta=1.26\sim 1.31$ 为—CH₃ 或—CH₂ 一峰;在化学位移 $\delta=2.0\sim 2.5$ 为支链上与 CH₂ 相

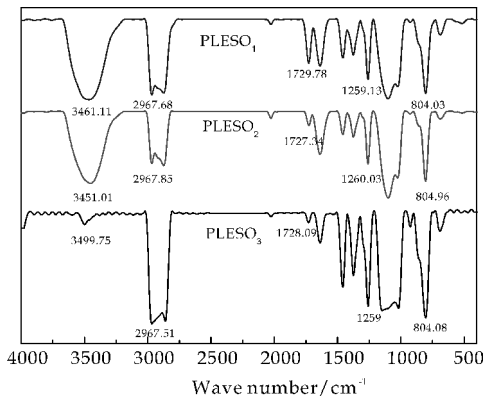


图 2 聚醚用量不同的红外光谱图

连的—CH₂—C=O 峰;在化学位移 $\delta=3.5\sim 3.7$ 为—(CH₂CH₂O)—和—(CH₂CH₂CH₂O)—峰;在化学位移 $\delta=4.7$ 附近的单峰(Si—H)没有明显的质子峰出现,说明 Si—H 键基本反应完全,有预期产物得到。

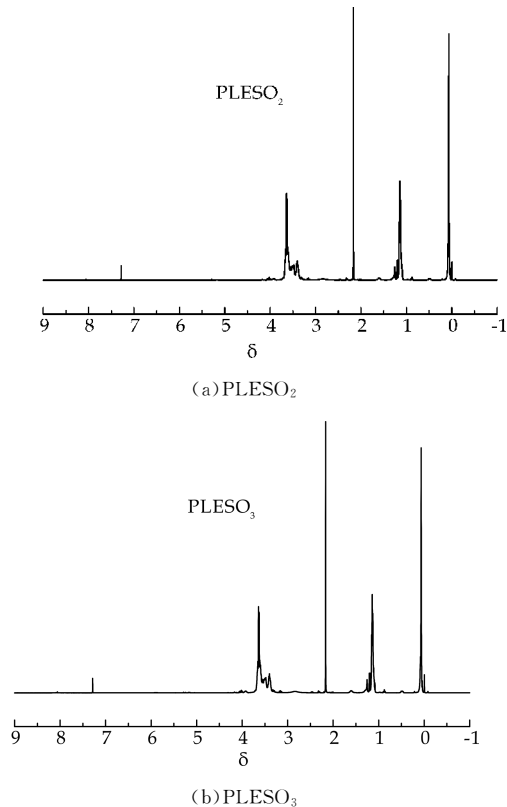


图 3 聚醚用量不同的核磁共振谱图

2.3 聚合物胶束的粒径分析

本实验选取了四种聚合物进行测试和对比,其结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,四种聚合物中都有较小的粒径和较大的粒径存在,其中较小粒径的胶束可能是疏水链段在溶液中聚集形成分子内或分子间聚集体单核胶束;而较大粒径的聚集体胶束可能是聚合物高分子在乳液中聚集形成的分子内或分子间聚集体多核胶束,还有可能是小粒径聚

集体胶束粒子之间相互碰撞粘接在一起并通过一系列相互作用形成的更大聚集体胶束。

同时,随着丙烯酸十二酯的量的增加,聚合物分子链上的疏水基团逐渐增多,平均粒径有逐渐增大的趋势,这说明在相同浓度下,高分子表面活性剂链上疏水基团越多,其上的疏水链段更容易聚集形成大粒径的分子内胶束,分子链间的亲水链段更容易聚集形成粒径较小的分子链间聚集体胶束^[12]。由图 4 还可以看到粒度分散系数(PDI)随着疏水单体丙烯酸十二酯的量的增加,其值亦有增大的趋势,故胶束尺寸分布越来越广。

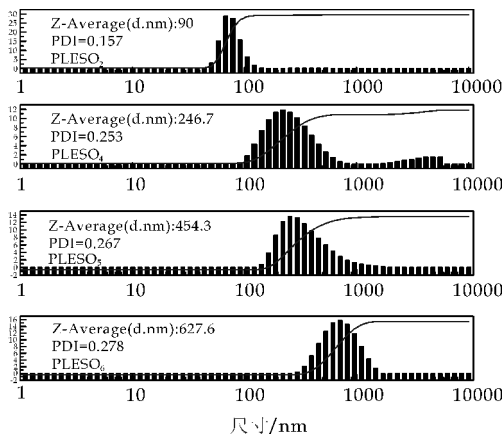


图 4 丙烯酸十二酯用量不同的粒径分析谱图

2.4 表面活性性能分析

在 25 ℃ 的恒温环境中,聚合物的表面张力随浓度变化的曲线如图 5 所示。由 PLESO₁、PLESO₂ 曲线图可见,在丙烯酸十二酯的量不变的情况下,随着聚醚的量的增加,其表面张力和临界胶束浓度 cmc 值都比较低,这是因为 PLESO₁ 中的聚醚的量较多,故亲水基团环氧乙基比例相对占的较多,亲水基团越多,表面张力降低越明显,且最终保持不变;同时,亲水基团越多,表面活性剂分子在表面吸附所占表面积越大,表面吸附量越小,表面活性剂在表面吸附达到饱和时所需表面活性剂分子数越少,故临界胶束浓度 cmc 值越小^[13]。

由 PLESO₂、PLESO₄ 曲线图可见,PLESO₄ 较 PLESO₂ 有更小的临界胶束浓度 cmc 值,这是因为 PLESO₄ 中的丙烯酸十二酯的量相对较多,在同一系物中,无论是离子型还是非离子型的表面活性剂,疏水基的碳原子数目越多,临界胶束浓度 cmc 值越小,表面张力值也相对较小,这是由于在表面活性剂的亲水基团相同或相似时,疏水基团的直链碳氢基的碳原子数越大或越多,则越容易在表面吸附,相对应的表面吸附量越大^[14]。

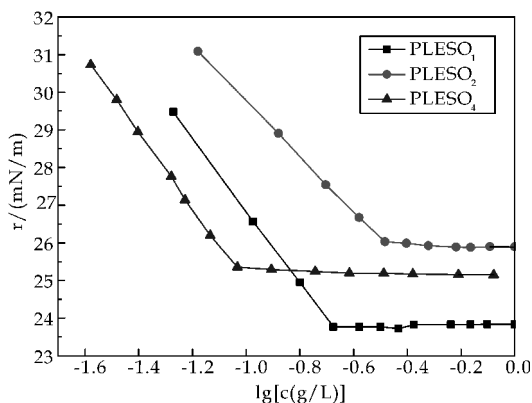


图 5 不同反应物对 cmc 值的影响

2.5 反应时间对活性氢转化率的影响

本实验在反应温度不变和催化剂用量不变的情况下(按比例计算值),考察了反应时间对活性氢转化率的影响。分别对聚合物 PLESO₁、PLESO₂、PLESO₃ 进行了实验分析,在反应时间分别为 5 h、6 h、7 h、8 h 的时候,取样进行测定,其测定结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,本实验最佳反应时间为 7 h,其聚合物 PLESO₂ 转化率最高。

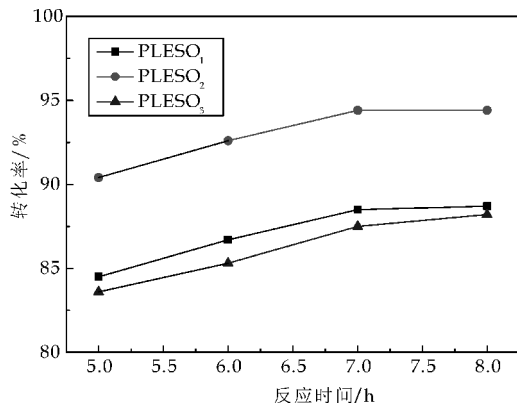


图 6 不同反应时间对转化率的影响

2.6 丙烯酸十二酯的量和温度对原油破乳效果的影响

本实验分别运用聚合物 PLESO₁、PLESO₂、PLESO₃、PLESO₄、PLESO₅、PLESO₆、PLESO₇ 在恒温水浴锅温度为 40 ℃、50 ℃、60 ℃ 的环境中 对原油进行了破乳实验。

首先,对原油进行乳化处理。本实验按原油和水质量比 6 : 4 进行配比,在 3 000 r/min 的高速搅拌下搅拌 15 min,本实验使用 50 mL 的具塞量筒 7 个;其次,对破乳剂进行处理。本实验是对合成的聚合物和表面活性剂 S60 进行复配,这是开发高效破乳剂的重要方法之一^[15],配比为聚合物和 S60 质量比为 1 : 1.5,然后用无水乙醇对其进行溶解,配制成浓度为 1% 的破乳剂待用。

将配好的各个型号破乳剂分别加入 7 个具塞量筒,同时放入 40 ℃ 恒温水浴锅内,其分析结果如表 2 所示.由表 2 可以看出,当固定丙烯酸十二酯的量不变时,随着聚醚的量的增加,脱水率、脱水速度、脱出水的效果都有所提高,这是因为破乳剂分子中亲水基团和亲油基团的数目都会对破乳效果产生影响.原油破乳剂中亲水基团含量过低时,其在原油乳状液中易溶于油相,不利于破乳剂在油水界面的分散,影响了破乳作用的发挥;当亲水基团增加到一定程度时,原油破乳剂的水溶性提高,能很均匀地分布在油水界面,有利于提高脱水率^[16].

当固定聚醚的量不变时,随着丙烯酸十二酯的量的增加,脱水率、脱水速度、脱出水的效果都有提高的趋势,这是因为在侧链接枝上丙烯酸十二酯使原油破乳剂与原油中胶质、沥青质等天然乳化剂相容性更强,从而具有良好的润湿性与渗透性,可迅速到达油水界面,扩散、吸附、容纳胶质粒子,从而顶替了在油水界面以胶质或沥青质为主的天然乳化物质,破坏界面膜,使分散的小水珠相互靠近并聚集,实现油水分离,最终使原油脱水率增加^[17,18].

在 50 ℃、60 ℃ 恒温水浴锅内进行实验,其分析结果如表 3 和表 4 所示.由表 3、表 4 和表 2 进行对比,可以看出,随着温度的升高,破乳剂破乳效果先有所提升,最后反而会降低,这可能是因为破乳剂分子从液体表面进入油水界面,所以油水界面张力下降会很快,此过程破乳效果会随着温度的升高而有所改善,一旦液体表面层表面张力达到最低,则破乳剂分子就会从大分子聚集体向小分子扩散,而这个过程是一个非常缓慢的过程,最后油水界面达到饱和,此时油水界面张力也达到饱和,而分子的扩散速度亦随着破乳剂分子的浓度和温度的增加而随之增加,乳液中细小油体的扩散运动也随之加剧,但随着温度的继续升高,油水界面张力急剧下降,从而减弱了油珠表面吸附作用,增大了油珠间的静电斥力,因此原油脱水率会随着温度的升高先升高继而下降^[19].

表 2 40 ℃ 时破乳剂对原油的破乳效果

破乳剂 型号	破乳剂 用量/g	脱水率/%				油水界 面情况	脱出水 情况
		30 /min	60 /min	90 /min	120 /min		
PLESO ₁	0.2	61.9	71.5	71.5	71.5	较齐	清
PLESO ₂	0.2	61.9	71.5	71.5	71.5	较齐	较清
PLESO ₃	0.2	61.9	66.8	66.8	66.8	不齐	较清
PLESO ₄	0.2	66.8	71.5	71.5	71.5	较齐	较清
PLESO ₅	0.2	71.5	71.5	71.5	71.5	齐	清
PLESO ₆	0.2	66.8	71.5	71.5	71.5	齐	清
PLESO ₇	0.2	76.3	76.3	81.1	81.1	齐	清

表 3 50 ℃ 时破乳剂对原油的破乳效果

破乳剂 型号	破乳剂 用量/g	脱水率/%				油水界 面情况	脱出水 情况
		30 /min	60 /min	90 /min	120 /min		
PLESO ₁	0.2	66.8	71.5	71.5	71.5	较齐	清
PLESO ₂	0.2	61.9	66.8	66.8	66.8	不齐	黄
PLESO ₃	0.2	66.8	73.9	73.9	73.9	不齐	较清
PLESO ₄	0.2	66.8	71.5	71.5	71.5	较齐	较清
PLESO ₅	0.2	66.8	71.5	71.5	71.5	齐	清
PLESO ₆	0.2	71.5	71.5	76.3	76.3	齐	清
PLESO ₇	0.2	71.5	76.3	81.1	85.8	齐	清

表 4 60 ℃ 时破乳剂对原油的破乳效果

破乳剂 型号	破乳剂 用量/g	脱水率/%				油水界 面情况	脱出水 情况
		30 /min	60 /min	90 /min	120 /min		
PLESO ₁	0.2	71.5	73.9	73.9	73.9	不齐	较清
PLESO ₂	0.2	71.5	71.5	71.5	71.5	不齐	黄
PLESO ₃	0.2	76.3	76.3	76.3	76.3	不齐	黄
PLESO ₄	0.2	76.3	76.3	76.3	76.3	较齐	较清
PLESO ₅	0.2	71.5	71.5	71.5	71.5	不齐	较清
PLESO ₆	0.2	71.5	76.3	76.3	76.3	不齐	较清
PLESO ₇	0.2	52.5	57.2	57.2	61.9	不齐	较清

3 结论

本实验经过上述分析与研究,得出了聚合物合成的最佳配比及最佳条件:含氢硅油和聚醚以及丙烯酸十二酯的质量比为 1 : 2.5 : 0.125、反应温度为 90 ℃、反应时间为 7 h,得到聚合物后,再让其与表面活性剂 S60 进行复配,在 50 ℃ 恒温环境中,破乳剂破乳效果达到最佳,其用量少且具有较好的破乳性能.由于单一破乳剂已经远远不能满足当今原油开采的需求,因此,对破乳剂进行复配、选择最佳的复配条件和比例,将是今后研究的重要方向.

参考文献

[1] 幸松民,王一璐.有机硅合成工艺及产品应用[M].2版.北京:化学工业出版社,2000.

[2] 何 婷,季永新.聚醚改性有机硅表面活性剂的合成与性能[J].化学与粘合,2013,35(4):10-13.

[3] 王东贤,王 琳,宫清涛,等.疏水缔合聚合物的合成、表征及其溶液性能研究[J].胶体与聚合物,2005,23(2):19-21.

[4] 黄 洁,安秋风,黄良仙.改性聚醚有机硅表面活性剂的合成及性能研究[J].针织工业,2010,32(12):39-40.

[5] 贺丰果,马喜平,李 涛.原油破乳剂现状及其选择评价方法[J].上海化工,2006,31(1):32-34.

[6] 刘龙伟,郭 睿,王 敏,等.不同封端聚醚共改性硅油的合成及其破乳性能[J].有机硅材料,2015,29(1):18-22.

[7] Maciejewski H, Wawrzynczak A. Silicone waxes: Synthesis via hydrosilylation in homo- and heterogeneous systems [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2006, 25 (7):141-148.

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0092-05

含环氧基水性聚氨酯乳液的制备及性能表征

赵艳娜, 张云飞, 姬定西, 赵 瑶, 杜 颖

(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:在 H_2SO_4 催化下,丙三醇与环氧氯丙烷进行开环加成,再通过 NaOH 脱除 HCl 闭环制得中间体丙三醇单缩水甘油醚扩链剂,然后再以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚酯二元醇(PCL1000)、三乙胺(TEA)、二羧甲基丙酸(DMPA)和丙三醇单缩水甘油醚等为主要原料,采用自乳化法制备了含环氧基的水性聚氨酯.利用红外光谱(FT-IR)对扩链剂丙三醇单缩水甘油醚和涂膜进行了结构表征;利用热重(TGA)、透射电镜(TEM)和粒度分析(PSD)等对改性前后的聚氨酯进行了性能表征. TGA 分析表明,环氧基引入后聚氨酯膜的热稳定性提高; TEM 表明,乳胶粒子大小均一,为规则球形; PSD 分析表明,环氧基的引入不会大幅增大乳液粒径,即使环氧中间体用量在 6%,乳液粒径仅为 50.41 nm;对胶膜的耐水性和力学性能测定表明,当环氧中间体用量在 2%~5%时,涂膜力学性能最佳,当中间体用量大于 3%后,涂膜的耐水性由原来的 12.0%降为 5.08%.

关键词:环氧基; 水性聚氨酯; 性能

中图分类号:TQ323.8 **文献标志码:**A

The preparation and properties of waterborne polyurethane containing epoxy group

ZHAO Yan-na, ZHANG Yun-fei, JI Ding-xi, ZHAO Yao, DU Ying

(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: 1-propanetriol glycidyl ether was prepared by glycerol and epichlorohydrin using H_2SO_4 as catalyst and NaOH to achieve ring-closure reaction. A kind of waterborne polyurethane containing epoxy group was successfully prepared by the reaction of isophorone diisocyanate (IPDI), poly-caprolactone diol (PCL1000), triethylamine (TEA), 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic acid (DMPA) as the main raw materials, and 1-propanetriol glycidyl ether was used as chain expander. The structures of WPU films and 1-propanetriol glycidyl ether were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The FT-IR confirmed that the epoxy group had been introduced into propanetriol molecule. The properties

* 收稿日期:2015-10-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21204046); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2013SZS10-K02); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1218); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201211)

作者简介:赵艳娜(1979—),女,河南鲁山人,副教授,博士,研究方向:造纸化学品合成及应用

of WPU were characterized by Particle Size Distribution (PSD) analysis, Transmission Electron Microscopy (TEM) and Thermogravimetric (TG) analysis. TG analysis suggested the EWPU latex film had a better thermal stability than pure WPU; TEM showed the EWPU particle was spherical; The PSD analysis indicated the particles of EWPU were 50.41 nm even if the 1-propanetriol glycidyl ether dosage was 6%; When the content of 1-propanetriol glycidyl ether was 2%~5%, the mechanical properties was the best, when the content of 1-propanetriol glycidyl ether increased from 0% to 3%, water absorption of the films decreased from 12.0% to 5.08%.

Key words: epoxy group; waterborne polyurethane; properties

0 引言

水性聚氨酯 (Waterborne Polyurethane, WPU) 因其以水为溶剂、环保性好而被广泛应用于涂料、胶粘剂、织物涂层与整理、皮革涂饰剂、纸张表面处理剂和纤维表面处理剂^[1-3]。但水性聚氨酯因亲水基团羧基的存在,使得胶膜耐介质性无法与溶剂型聚氨酯相媲美,故为扩大水性聚氨酯的应用范围,需要对其进行改性^[4-7]。

环氧树脂改性水性聚氨酯主要是利用环氧树脂的—OH 和—NCO 发生反应,以及环氧树脂中环氧基的开环反应,将环氧树脂的高耐热性、高粘接性及高强度引入到聚氨酯树脂中,从而获得的改性树脂综合了两者的优点,故在胶粘剂、涂料等领域有着巨大的应用潜力^[8]。但是,单纯用环氧树脂改性聚氨酯乳化时较困难,环氧基的引入数量有限。

本文在聚氨酯合成中引入自制的丙三醇单缩水甘油醚(以下简称环氧中间体),作为聚氨酯乳液的交联剂和扩链剂,环氧基的引入数量可控,成膜时环氧开环反应可以显著提高聚合物的分子量,从而制得一种含环氧基的水性聚氨酯乳液(EW-PU)。

1 实验部分

1.1 主要试剂

环氧氯丙烷,分析纯,西安化学试剂厂;丙三醇,化学纯,天津市化学试剂六厂;浓硫酸,分析纯,西安化学试剂厂;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),进口分装;聚酯二元醇(PCL, $M_n = 1\ 000$),进口分装;三乙胺(TEA),分析纯,天津市博迪化工有限公司;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),分析纯,西安邦希化学有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分

析纯,天津市广成化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市津北精细化工有限公司;三羟甲基丙烷(TMP),分析纯,西安邦希化学有限公司;E-51(双酚 A 环氧树脂,环氧值 0.51),工业级,广州市三昌化工有限公司。

1.2 环氧中间体扩链剂(丙三醇单缩水甘油醚)的制备

称取等摩尔比的丙三醇和环氧氯丙烷加入到装有搅拌器、回流冷凝器和测温装置的三口烧瓶中,启动搅拌,待水浴温度恒定在 60℃时,将催化剂浓 H_2SO_4 (约为反应物总质量的 0.6%)滴入三口烧瓶中,反应 4 h,待反应物冷却至室温后加入与环氧氯丙烷等物质量的 NaOH (配制成 40% NaOH 水溶液),在 35℃下反应 4 h,抽滤除去不溶物,减压蒸馏除去水以及未反应的环氧氯丙烷,剩余物即为丙三醇单缩水甘油醚。

其反应式如图 1 所示。

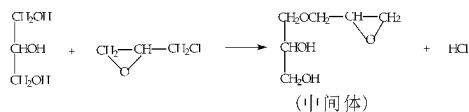


图 1 中间体制备原理

1.3 含环氧基水性聚氨酯乳液的制备

在装有玻璃塞、搅拌棒的 250 mL 三口烧瓶中加入 20.2 g IPDI、17.05 g PCL1000、2.0 g DMPA、0.1 mL DBTDL,在 80℃下反应 1.5 h;加入 3.5 g 的丙三醇单缩水甘油醚(用 10 mL DMF 溶解)和 0.67 g TMP,反应 40~50 min;停止加热,自然冷却降至室温,加入 TEA 中和,调至 pH 为 7.5,反应约 30 min;最后加入去离子水剪切乳化分散,大约 30 min,即得含环氧基的水性聚氨酯乳液。

含环氧基水性聚氨酯的制备如图 2 所示。

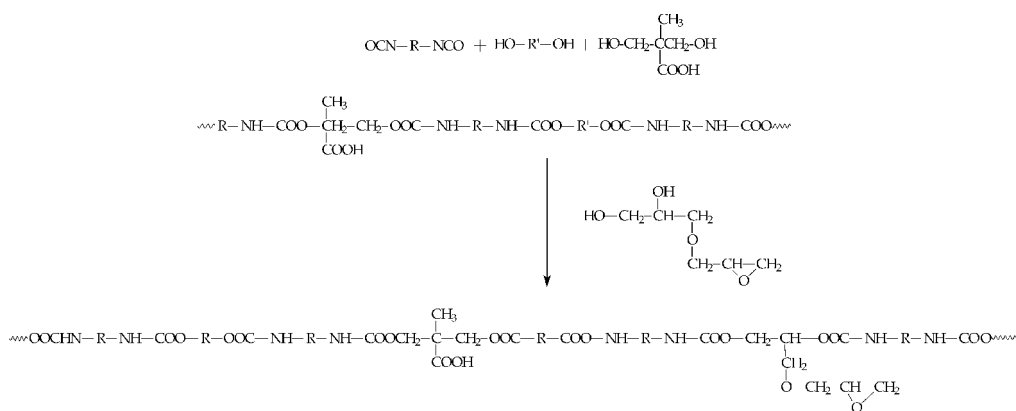


图 2 含环氧基水性聚氨酯的制备

1.4 胶膜的制备

胶膜的制备采用溶剂挥发成膜法. 将水性聚氨酯乳液倾倒在聚四氟乙烯模板上, 在通风橱中室温干燥 24 h, 再放入 50 ℃ 真空烘箱干燥 24 h, 脱膜密封备用.

1.5 产品的性能及表征

(1) 红外光谱(ATR-FT-IR)

将水性聚氨酯乳液成膜, 烘干直接用于测试, 记录 500~4 500 cm⁻¹ 的红外吸收光谱. 测量仪器为 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司).

(2) 乳液粒径测试

将乳液用去离子水按质量比 1 : 100 稀释, 测试乳液粒径. 测试仪器为 Zetasizer Nano-ZS 型动态激光光散射仪(Malvern 公司).

(3) 杂化材料微观形貌分析(TEM)

将乳液稀释至质量浓度为 1.0%, 用钼酸铵染色, 浸涂到载膜铜网上, 待自然干燥后测定, 放大倍数为 10 万倍. 测试仪器为 JEM-200CX 型透射电镜(日本电子公司).

(4) 热重分析(TGA)

升温速率为 20 ℃/min, 温度范围为 0 ℃~600 ℃, 在氮气中测定膜的热稳定性. 测量仪器为热重分析仪(TGA Q500, 美国 TA 公司).

(5) 力学性能测试

按照 GB/T528-2009 测定乳胶膜的拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速度为 100 mm/min.

(6) 耐水性测试

将水性聚氨酯胶膜裁成 3 cm×3 cm 大小, 经过真空干燥后, 将样品置于 25 ℃ 的蒸馏水中浸泡不同时间, 然后取出并吸去表面的游离水分, 称量, 计算薄膜吸水率:

$$\text{薄膜的吸水率} / \% = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

式(1)中: m_1 —浸水前干薄膜质量, g; m_2 —浸水后干薄膜质量, g.

2 结果与讨论

2.1 环氧中间体和水性聚氨酯的红外光谱

图 3 为中间体和经环氧中间体改性前后水性聚氨酯胶膜的红外光谱. 由图 3 可知, 在 3 436 cm⁻¹ 处出现了一 OH 特征吸收峰, 由于中间体中含有 -OH, 之间形成氢键使得峰型变宽; 913 cm⁻¹ 是环氧基团的特征吸收峰; 水性聚氨酯涂膜红外光谱曲线中未出现 2 260 cm⁻¹ 处 -N=C=O 的吸收峰、1 108 cm⁻¹ 处 C-O-C 的吸收峰, 说明合成了聚氨酯分子; 环氧中间体改性聚氨酯谱图中未出现 913 cm⁻¹ 环氧基团的特征吸收峰, 这主要是因为环氧基在成膜过程中温度升高, 水性聚氨酯分子链上的亲水基羧酸铵在受热过程中会挥发少量三乙胺, 三乙胺可作为环氧基开环反应的催化剂, 使其开环交联, 这也为环氧基的引入提高了涂膜力学性能和耐水性提供了依据.

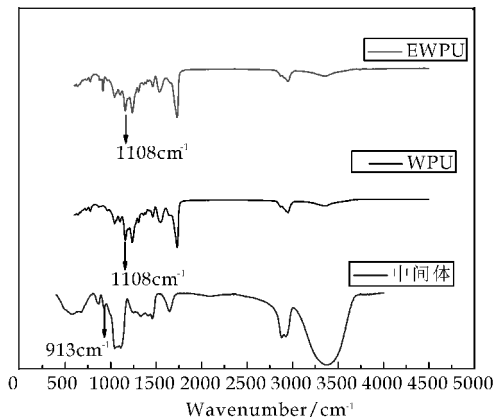
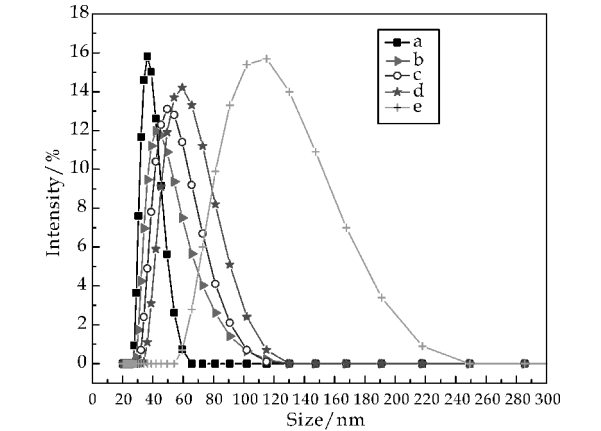


图 3 中间体和改性前后水性聚氨酯胶膜的 FT-IR 曲线

2.2 纯 WPU 乳液与中间体改性 WPU 乳液的粒径分析

乳液粒径大小及分布对乳液粘度、成膜性及成膜性质有很大关系,因而其是乳液的一个重要性能指标.乳液粒径越小,所形成的膜将越致密,膜的力学性能和耐水性越好.图 4 为丙三醇单缩水甘油醚中间体用量对乳液粒径的影响.

图 4 显示了双羟基环氧中间体改性的 WPU 乳液粒径随着中间体含量的增加而增大,但即使含量高达 6% 时,乳液粒径(50.41 nm)仍然比 5% 环氧树脂 E-51 改性的 WPU 乳液粒径小很多,这体现了双羟基环氧中间体改性 WPU 的优点.这是因为在一般情况下,在乳液合成过程中,亲水性成分含量越多,乳液粒径越小,环氧改性水性聚氨酯合成中增加环氧中间体的用量,亲水性成分的含量相对减少;另外,引入的环氧基会在粒子内形成部分交联结构,造成粒子的剪切模量升高,乳液粒径增大.



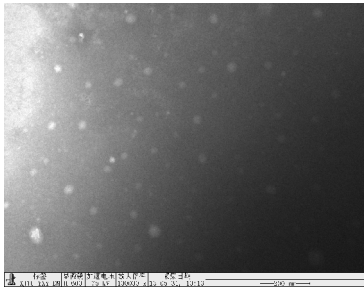
a: WPU;b:2% 中间体;c:4% 中间体;d:6% 中间体;e:E-51 改性
图 4 聚合物乳液粒径的分布

2.3 纯 WPU 乳液与中间体改性 WPU 乳液的形貌分析

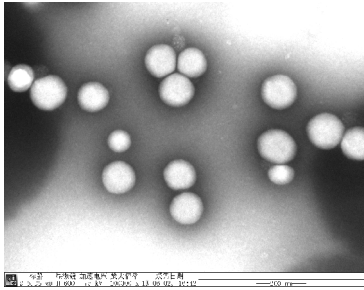
图 5 为纯 WPU 乳液与中间体改性 WPU 乳液的透射电镜图(放大 10 万倍).从图 5 可以看出,环氧基的引入会造成乳液粒子粒径增大.但从粒径分析结果看,即使中间体用量增加到 6%,乳液粒子的平均粒径仅为 50.41 nm.因此,中间体的引入对乳液稳定性没有影响,也不会影响成膜的致密性.当加入中间体改性后,乳液粒子为较为规则的球形,粒径分布比较均一.

2.4 热重分析

图 6、图 7 分别为纯 WPU、中间体改性后 EWPU 的热失重曲线和热失重速率曲线.不同样品在



(a) WPU



(b) 含 4% 中间体的 EWPU

图 5 聚合物乳液的 TEM 图像

升温速率为 10 ℃/min 时的初始分解速率和半分解温度如表 1 所示.图 6~7 表明,当温度小于 200 ℃ 时,两者的热失重都较少,是高分子中的小分子和微量溶剂挥发导致;当温度在 200 ℃~380 ℃ 范围内时,环氧基团的引入可使聚氨酯膜的热稳定性提高.表 1 表明,环氧改性聚氨酯的 T_{d10} 和 T_{d50} 都升高,膜的热稳定性提高,这是因为环氧基在成膜过程中开环加成,形成了交联网络,增加了分子间的作用力,从而提高了材料的热稳定性.

表 1 WPU 和 EWPU 胶膜的热失重数据

样品	$T_{d10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d50}/^{\circ}\text{C}$
WPU	241.0	295.0
EWPU	267.5	319.0

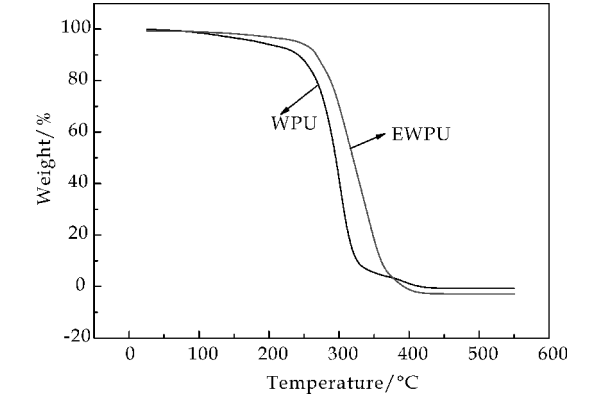


图 6 WPU 和 EWPU 的 TGA 曲线

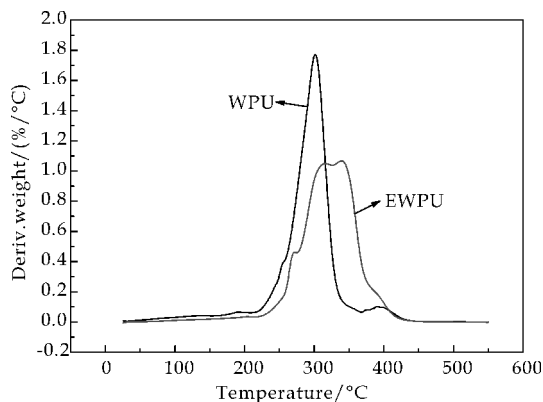


图 7 WPU 和 EWPU 的 DTG 曲线

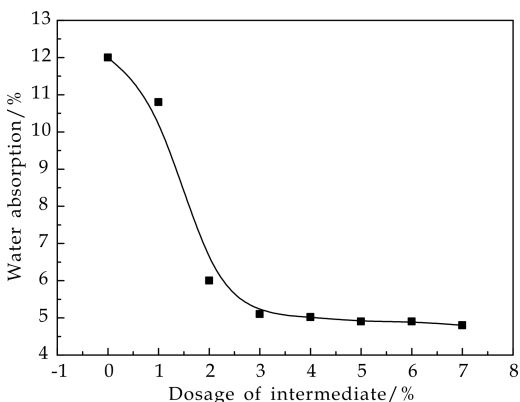


图 9 不同中间体含量胶膜的吸水率

2.5 环氧中间体用量对膜力学性能的影响

图 8 为环氧中间体用量对膜力学性能的影响。图 8 表明,随着环氧中间体用量的增大,涂膜的断裂伸长率减小,而拉伸强度呈先上升后下降的非单调变化。这是因为环氧基的引入可以增加分子链间的交联,聚合物的内聚能升高,涂膜的拉伸强度得以提高,但是随着环氧基数量的增多,过度的交联使网链不能均匀承载,应力集中在局部网链上,这种承载的不均匀性随交联程度的提高而加剧,因而拉伸强度降低;而交联程度的增加又增大了分子链间的相互作用力,从而增加了膜的刚性,因此,断裂伸长率下降。当环氧中间体用量在 2%~5% 之间时,聚合物膜的力学性能较佳。

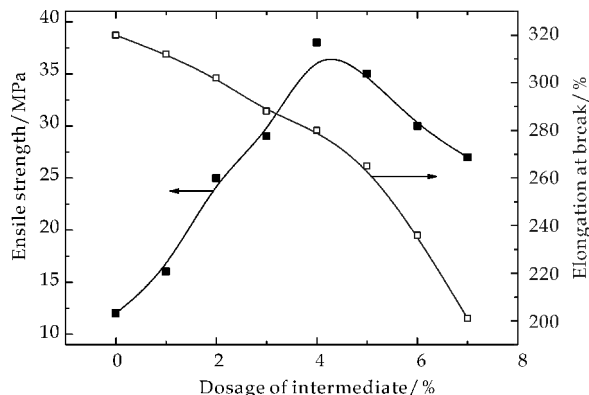


图 8 不同中间体含量胶膜的力学性能

2.6 环氧中间体用量对膜耐水性的影响

图 9 为环氧中间体用量对膜耐水性能的影响。图 9 表明,当中间体含量为 0 时,涂膜吸水率为 12.0%,改性后的聚氨酯膜吸水率逐渐减小;当环氧中间体用量大于 3% 时,膜的吸水率基本不变,其吸水率 5.08% 较未改性的聚氨酯膜吸水率明显降低。这是因为环氧中间体的引入,成膜交联密度增加,使得水分子难以渗透、溶胀进入分子链间,导致了涂膜耐水性提升。

3 结论

(1) 以丙三醇单缩水甘油醚作为水性聚氨酯的功能性扩链剂,可在水性聚氨酯乳液中引入一定数量的环氧基,在乳液成膜时开环交联。

(2) 乳液粒径分析结果表明,引入中间体不会大幅增大乳液粒径;热重分析显示,环氧基的引入提高了膜的热稳定性;粒子形貌分析显示,改性后乳胶粒子仍为规则球形。

(3) 环氧中间体改性水性聚氨酯后,其涂膜拉伸强度提高、耐水性则由 12.0% 降至 5.08%。

参考文献

- [1] Z. H. Fang, H. Y. Duan, Z. H. Zhang, et al. Novel heat-resistance UV curable waterborne polyurethane coatings modified by melamine[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(11): 4 765-4 768.
- [2] Vanesa García Pacios, Victor Costa, Manuel Colera, et al. Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(2): 136-146.
- [3] Yingying Wang, Fengxian Qiu, Binbin Xu, et al. Preparation, mechanical properties and surface morphologies of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(5): 876-883.
- [4] 李金亮, 田艳红, 张学军. 甲基丙烯酸羟乙酯改性水性聚氨酯的合成与应用[J]. 化工学报, 2013, 64(6): 2 257-2 263.
- [5] Jing Lin, Xu Wu, Cheng Zheng, et al. Synthesis and properties of epoxy-polyurethane/silica nanocomposites by a novel sol method and in-situ solution polymerization route[J]. Applied Surface Science, 2014, 303(1): 67-75.
- [6] 朱延安, 张心亚, 阎虹, 等. 环氧树脂改性水性聚氨酯乳液的制备[J]. 江苏大学学报, 2008, 29(3): 164-169.
- [7] 鲍亮, 余洪耀, 吴振玉, 等. 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性水性聚氨酯的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 250-253.
- [8] 邓盼, 张杰, 张纯子, 等. 高硬度单组分水性聚氨酯乳液的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(9): 157-159, 163.

【责任编辑:晏如松】



* 文章编号:1000-5811(2016)02-0097-05

有机硅氧烷改性水性丙烯酸树脂的制备及性能研究

王晶丽, 来水利*, 于金凤, 周凯祥

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

摘要:以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、叔碳酸缩水甘油酯(E-10p)和乙烯基三乙氧基硅烷(AC-75)为原料,采用溶液聚合法制备出有机硅改性水性丙烯酸树脂,考察了引发剂用量、有机硅加入方式及用量、中和度对树脂性能的影响。通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、透射电镜(TEM)、纳米粒度表面电位分析仪以及热重仪(TGA)分别对聚合物的结构、粒子形貌及粒径、热稳定性等进行了表征和分析,检测了合成树脂的漆膜性能。结果表明:当引发剂 BPO 为 2.5%(单体总质量),有机硅为 6%,中和度为 100%时,合成了固含量 32%、粘度 4.5 Pa·s、附着力 1 级、柔顺性 2 mm、耐水性及耐热性好的有机硅改性水性丙烯酸树脂。

关键词:有机硅;水性丙烯酸树脂;溶液聚合;耐水性

中图分类号:TQ630.4⁺3

文献标志码:A

Study on preparation and properties of water-borne acrylic coatings modified by organic silicone

WANG Jing-li, LAI Shui-li*, YU Jin-feng, ZHOU Kai-xiang

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

Abstract: The water-borne acrylic resin modified by silicone was prepared by solution polymerization using methyl methyl-methacrylate(MMA), butyl-acrylate(BA), acrylic-acid(AA) and hydroxyethyl-acrylate(HEA), glycidyl Versatate(E-10p) and vinyl triethoxy silane(AC-75) as raw material. The effects of the dosage of initiator, organic silicon amount and join, neutralization degree on the properties of the resin were investigated. The resin structure, particle size, particle morphology and thermal stability were characterized and analyzed by FT-IR, TEM, nano particle surface potential analyzer and TGA, in addition to test its performance of synthetic resin. Results showed that when the dosage of initiator is 2.5%, organic silicon dosage is 6%, neutralization degree is 100%, silicone modified water-borne acrylic resin was obtained with solid content 32%, viscosity 4.5 Pa·s, adhesion 1 degree, flexibility 2 mm, good water resistance and heat resistant.

* 收稿日期:2015-12-07

基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2015SF266);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(12JS016);咸阳市科技计划项目(2012k05-02);榆林市科技计划项目(2011)

作者简介:王晶丽(1989—),女,河南周口人,在读硕士研究生,研究方向:高分子材料化学

通讯作者:来水利(1965—),男,陕西富平人,教授,硕士,研究方向:精细化工助剂研发,ls125206@163.com

2.1 引发剂加入方式及用量对树脂粘度的影响

过氧化苯甲酰(BPO)是一种热分解性的引发剂,温度对其分解速率常数的影响较大.随着温度升高,它的热分解速率和自由基生成速率增大;当转化率很高时,单体和聚合物混合体的粘度较大,使得活性自由基和单体的运动速率及碰撞机率减小,聚合反应速率大大降低^[6].因此,本实验选择引发剂的加入方式是:先将部分引发剂溶入到单体混合液中,待混合液滴加完后反应一段时间再补加剩余引发剂.如图 1 所示.

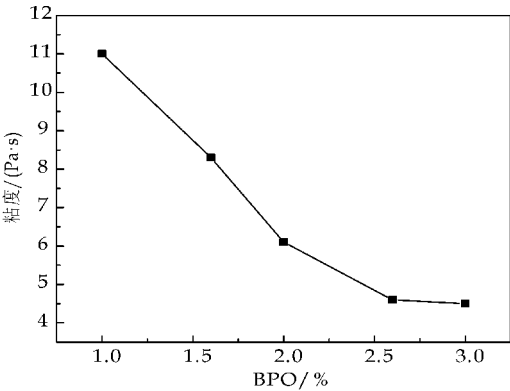


图 1 BPO 用量对树脂粘度的影响

BPO 开始分解的温度为 80 ℃左右,其分解产生的游离基容易再次进攻聚合物,并将氢原子提取^[7].所以,用 BPO 作为引发剂制备的聚合物分支较多.通过实验也发现,以 BPO 作为引发剂所合成的有机硅改性水性丙烯酸树脂的粘度较大.

由图 1 可知,随引发剂用量由 1%(对单体总质量)增加到 3%,树脂的粘度由 11 Pa·s 降到 4 Pa·s,这是因为在溶液聚合过程中,BPO 作为引发剂首先分解为活性自由基,然后引发单体聚合.当引发剂较少时,活性自由基浓度低,反应活性点少使得链段数量较少,最终导致分子量大,树脂粘度较大;随着引发剂用量增多,反应活性点增多,生成聚合物的分子量较小,粘度就相应降低.但是引发剂浓度太大,聚合物分子量太小,树脂的综合性能较差.所以选引发剂最佳质量分数为 2.5%.

2.2 有机硅加入方式对树脂粘度的影响

实验选用两种不同的有机硅单体加入方式,第一种方式是将有机硅单体和丙烯酸类单体混合均匀,然后滴加.第二种方式是将混合单体滴加完毕,再滴加有机硅单体,具体结果见表 1.

表 1 有机硅加入方式的影响

有机硅加入方式	现象
与丙烯酸单体混合滴加	黏度较大
混合单体滴加完后再滴加	黏度适中

从表 1 可以看出,选用与丙烯酸类单体混合滴加的方式树脂粘度很大,而等到混合单体滴加完后 再滴加有机硅,所制分散体粘度适中.

采用与丙烯酸类单体混合滴加的方式,使得有机硅氧烷中的烷氧基充分的与丙烯酸单体中的羟基接触而发生反应^[8-10],从而可能导致粘度大甚至发生凝胶;而混合单体滴加完后再滴加有机硅,有机硅氧烷是后期加入的,这时丙烯酸树脂中的羟基被高聚物所缠绕包裹,与前一种加入方式相比,降低了烷氧基与羟基的接触反应机率,所以第二种加入方式的交联程度明显比第一种方式低,所以未造成凝胶,粘度适中.

2.3 有机硅含量对树脂表面张力及稳定性的影响

由表 2 可知,随有机硅用量由 0 增加到 8% 时,树脂的表面张力由 39.9 mN/m 降低到 28.2 mN/m,而用量为 10% 时,水性丙烯酸树脂稳定性很差,静置 8 h 后,树脂与水相完全分离.这是由于有机硅氧烷单体具有较低的表面张力,通常在共聚物中用来降低共聚物的表面张力^[11],使涂膜干燥后耐水性增强,而随有机硅用量增加,表面张力逐渐降低.当用量大于 8% 时,乳液稳定性开始变差,这是由于共聚物表面张力很小,使涂膜对水的接触角显著增大,疏水性增强,导致乳液稳定性降低.所以选择有机硅用量为 6%.

表 2 有机硅含量对树脂表面张力及稳定性的影响

有机硅含量/%	表面张力/(mN/m)	乳液稳定性
0	39.9	较好
2	37.2	好
4	34.1	好
6	32.3	好
8	28.2	较差
10	—	稳定性差;与水分离

2.4 有机硅单体含量对耐水性的影响

将有机硅改性丙烯酸树脂涂在马口铁板上制的漆膜,然后放入水中,观察漆膜表面变化及耐水性,如表 3 所示.

表 3 有机硅含量对树脂耐水性的影响

有机硅含量/%	耐水性/h	漆膜现象
0	2	失光起皱脱落至全溶于水
2	10	不能恢复
4	18	失光、发白少许脱落
6	72	失光、发白无脱落
8	72	通过
10	72	通过

从表 3 可知,随着有机硅单体含量的增加,树

脂的耐水性增强. 这可能是因为乙烯基三乙氧基硅烷分子接枝到丙烯酸树脂当中, 而 Si—O 键则伸展到漆膜表面, 呈现出较低的表面能, 硅氧烷水解、缩聚, 形成 Si—O—Si 交联结构, 有效提高了涂膜的耐水性^[12,13]. 随着有机硅用量的增加, 涂膜表面变得更加致密, 使吸水率降低, 耐水性增强. 但是有机硅用量对乳液储存稳定性的影响较大, 当有机硅用量大于 8% 时, 乳液稳定性变差甚至分层. 结合这两方面的因素最终选择有机硅用量 6% 为宜.

2.5 中和度对树脂粘度以及外观的影响

有机硅改性丙烯酸树脂水溶性较差, 将其与胺类中和成盐后具有较好的水溶性. 由表 4 可知, 丙烯酸树脂随着中和度的增加, 粘度呈现先减小后逐步增大的趋势, 这是因为中和度较低时, 聚合物未完全中和成盐, 与水的相容性较差, 粘度较大; 随着中和度的增加, 其亲水性增大, 粘度变小^[14-16]. 当中和度超过 100% 时, 树脂粘度反而增加, 这是由于过量的碱未参与反应, 而对树脂有增稠作用不利于涂料施工.

表 4 中和度对树脂粘度及外观的影响

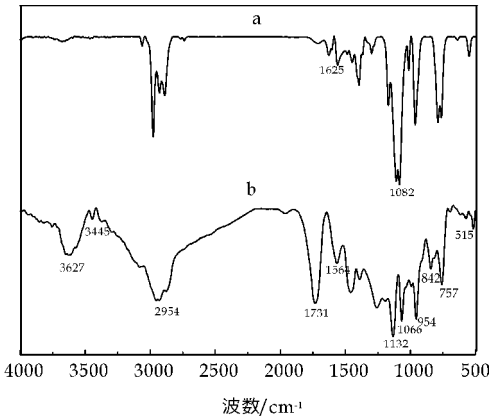
中和度/%	粘度/(Pa·s)	乳液外观
80	7.2	淡黄半透明弱蓝光
90	6.5	微白透明泛蓝光
100	4.3	微白透明泛蓝光
110	4.9	淡黄色透明泛蓝光
120	5.7	淡黄半透明泛蓝光

从表 4 中还可看出, 随中和度增加乳液外观由淡黄色半透明泛蓝光变成微白色透明泛蓝光, 这是由于随中和度增加, 树脂亲水性增强, 在水中分散性好, 体系表面张力变小, 粒径更小, 乳液呈现蓝色乳光. 综上所述, 中和度为 100% 为宜.

2.6 红外分析

图 2 中 a 曲线为乙烯基三乙氧基硅烷 (AC-75) 的红外曲线, 由该曲线可知, 1 082 cm^{-1} 处为 Si—O—C 伸缩振动吸收峰, 1 625 cm^{-1} 处为乙烯基三乙氧基硅烷双键伸缩振动吸收峰. 图 2 中 b 曲线为有机硅改性丙烯酸树脂红外曲线, 由该曲线可知在 3 627 cm^{-1} 及 3 455 cm^{-1} 为 O—H、N—H 键的伸缩振动吸收峰; 2 954 cm^{-1} 有 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰; 1 132 cm^{-1} 是 C—O—C 的伸缩振动吸收峰, 1 731 cm^{-1} 为酯键中 $-\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 954 cm^{-1} 处出现了 $-\text{OH}$ 面外弯曲振动吸收峰, 1 635 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰消失, 说明有机硅改性丙烯酸树脂中的双键已全部参加反应, 无残留. 而 a 中双键吸收峰未出现在 b 中, 而 Si—O—C 吸收

峰在 b 中出现, 说明硅氧烷已成功接枝到丙烯酸树脂分子链中, 所得产物为目标产物.



a: 乙烯基三乙氧基硅烷; b: 有机硅改性丙烯酸树脂
图 2 红外光谱图

2.7 粒径分析

由图 3 可以看出, 乳液粒径分布在 30 nm 附近, 粒度分布常数为 0.255, 分布范围较窄, 仅有一个峰型, 呈正态分布.

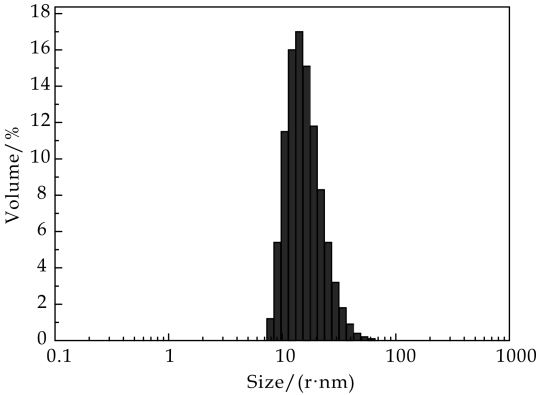
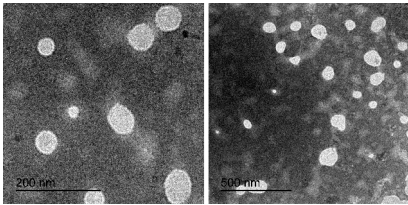


图 3 粒径分析图

2.8 透射电镜 (TEM) 表征

通过图 4 的乳液 TEM 图可以看出, (a)、(b) 两图中乳胶粒形态都较为规则, 呈现球状结构. 平均粒径分布在 30nm 左右.



(a) 200 nm 下乳液 TEM 图 (b) 500 nm 乳液下 TEM 图
图 4 透射电镜图像

2.9 热重 (TG)

由图 5 可知, 从开始升温到 300 $^{\circ}\text{C}$, a、b 失重大约都在 20%, 这段时间主要是水份及小分子的

挥发,树脂并未发生分解;在 300 ℃~450 ℃之间,两种树脂分解速率都较快,490 ℃几乎分解完毕,在这个温度区间有机硅改性丙烯酸树脂分解速率小于纯丙烯酸树脂,说明有机硅改性丙烯酸树脂热稳定性较未改性的有所提高,树脂热稳定性良好.

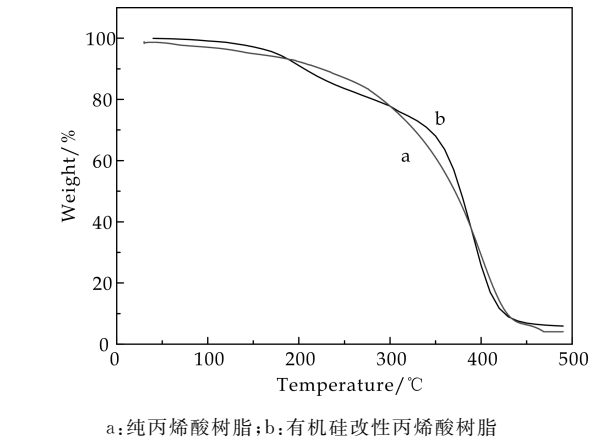


图 5 热重图

2.10 有机硅改性水性丙烯酸树脂的性能

由表 5 可知,所合成的有机硅改性水性丙烯酸树脂的固含量 32%,粘度 4.5 Pa·s,光泽度、硬度、附着力、耐冲击力、耐水剂等方面表现优异,能够达到使用要求.另外,乳液主要以水作为溶剂,具有绿色环保,节约资源能源的优点.

表 5 有机硅改性水性丙烯酸树脂

性能指标	有机硅改性丙烯酸树脂
固含量/%	32
粘度/Pa·s	4.5
光泽度	101
附着力/级	1
耐冲击力(正/反)/cm	50/40
铅笔硬度	2H
柔顺性/mm	2
耐水性/h	>72
稳定性	均匀、不分层

3 结论

(1)本实验采用自由基溶液聚合法合成有机硅改性丙烯酸树脂,通过考察引发剂用量、有机硅加入方式、有机硅用量及中和度对树脂性能的影响,确立了最佳反应条件为:引发剂用量 2.5%,有机硅用量 6%,中和度 100%,有机硅采用后加入的方式,合成的有机硅改性水性丙烯酸树脂固含量达 32%,粘度为 4.5 Pa·s.

(2)所制备的有机硅改性水性丙烯酸树脂综合性能表现良好,其硬度 2 H、柔顺性 2 mm、耐冲击力 50/40、光泽度好,耐水性和耐热性强.

参考文献

[1] John G,Jan W,Joseph S. Water based cross linkable coatings via mini-emulsion polymerization of acrylic monomers in the presence of unsaturated polyester resin[J]. Applied Polymer Sic.,2000,75(7):916-927.

[2] Yen M S,Tsai P Y. Effects of soft segments on the surface properties of poatydimethylsiloxane waterborne polyurethane pre-polymer blends and treed nylon fabrics [J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,115(6):3 550-3 558.

[3] Naghash H J, Mohammadrahimpanah R. Synthesis and characterization of new polysil bearing vinylic function and its application for the preparation of poly(soxaneili-cone-co-acrylate)/montmorillonite nanocomposite emulsion[J]. Progress in Organic Coatings,2011,70(33):32-38.

[4] 赵 维,齐暑华. 有机硅改性丙烯酸树脂/双羟基金属氧化物纳米复合乳液的制备和性能[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(10):45-48.

[5] 梁鉴泉,毛英利,彭锦安,等. 正交法研究自干型水分散氟硅改性丙烯酸树脂的合成与性能[J]. 涂料工业,2010,40(4):8-13.

[6] 王季昌. 丙烯酸树脂玻璃化温度(Tg)的设计和选择[J]. 中国涂料,2008,23(10):52-56.

[7] 涂伟萍. 水性涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2006:412-413.

[8] 温振华,张三平,周 婵,等. 有机硅氧烷改性丙烯酸乳液合成及性能研究[J]. 涂料工业,2011,41(8):61-63.

[9] Pedraza E P,Soucek M D. Effect of functional monomer on the stability and film properties of thermosetting core-shell latexes[J]. Polymer,2005,46(24):11 174-11 185.

[10] 郑文慧,李秀颖. 有机硅改性丙烯酸酯涂层胶的研制[J]. 染整技术,2013,35(12):41-43.

[11] Tillet G,Boutevin B,Ameduri B. Chemical reactions of polymer cross linking and post-cross linking at room and medium temperature[J]. Progress in Polymer Science, 2011,36(2):191-217.

[12] Koukiotis C,Sideridou D. Synthesis and characterization of latexes based on copolymers BA\MMA\DAAM and BA\MMA\VEOVA-10\DAAM and the corresponding 1K cross linkable binder using the adipic acid dihydrazideas cross linking agent[J]. Progress in Organic Coatings,2010,69(4):504-509.

[13] 商 武,袁 腾,王 锋,等. 有机硅改性含磷苯丙防锈乳液的合成与性能研究[J]. 热固性树脂,2014,29(2):33-38.

[14] 李绍雄,刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002:125-126.

[15] 陈志华,章永化,胡长存,等. 有机硅改性聚合物的研究进展[J]. 化工新型材料,2006,34(3):14-17.

[16] 田 军,薛群基. 有机硅橡胶改性丙烯酸树脂的疏水性研究[J]. 高分子材料科学与工程,1998,14(4):91-92.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:1000-5811(2016)02-0102-05

高酸值花椒籽油制备生物柴油的研究

卢 萍, 马养民*, 王伟涛, 姜艳婷, 李 娜, 任喜迎

(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:采用两步法催化花椒籽油制备出了生物柴油;第一步,利用炭基固体酸催化剂催化花椒籽油与甲醇进行酯化反应来降低游离脂肪酸(Free Fatty Acids, FFA)的含量,以单因素实验考察了醇油摩尔比、反应时间、反应温度、催化剂用量等因素对酯化反应的影响,并通过正交试验确定了最佳工艺条件;第二步,利用氢氧化钾催化甘油三酯与甲醇发生酯交换反应,采用 ^1H NMR 表征并计算得到了生物柴油的产率.结果表明:在酯化反应阶段,醇油摩尔比 30 : 1、催化剂用量为油重的 12%、温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 、时间 4.5 h 等为最佳反应条件,在此条件下,花椒籽油的酸值由 73.75 mg KOH/g 降到 1.76 mg KOH/g(FFA<1%),满足后期酯交换反应条件;在酯交换反应阶段,氢氧化钾酯交换反应制备的生物柴油中脂肪酸甲酯的产率为 99.74%.

关键词:花椒籽油;生物柴油;酯化反应;酯交换反应

中图分类号:TE667;S565

文献标志码:A

Research on *zanthoxylum bungeanum* seed oil with high FFA for biodiesel production

LU Ping, MA Yang-min*, WANG Wei-tao, JIANG Yan-ting,
LI Na, REN Xi-ying

(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: Two-step process for the preparation of biodiesel from *zanthoxylum bungeanum* seed oil (ZSO) was adopted. In the first step, the esterification process was required to reduce the amount of FFA in the feedstock catalyzed by the carbon-based solid acid catalyst. The variables affecting esterification reaction including methanol-to-oil molar ratio, catalyst amount, reaction temperature, reaction time were investigated and the optimum conditions for the esterification reaction were obtained by the orthogonal experiment. In the second step, transesterification was catalyzed between triglycerides and methanol using potassium hydroxide as catalyst. The yield of biodiesel was confirmed by ^1H NMR. The results showed that the optimal conditions were methanol-to-oil molar ratio 30 : 1, catalyst loading amount 12%, reaction temperature 60 $^{\circ}\text{C}$ and reaction time 4.5 h in the esterification stage and under

* 收稿日期:2015-12-27

基金项目:陕西省科技厅重大科技创新计划项目(2013ZKC07-03)

作者简介:卢 萍(1990—),女,陕西汉中,在读硕士研究生,研究方向:花椒籽油制备生物柴油的催化研究

通讯作者:马养民(1963—),男,陕西咸阳人,教授,博士,研究方向:天然产物化学, mayangmin@sust.edu.cn

this condition, the acid value of ZSO was reduced to 1.76 mg KOH/g from 73.75 mg KOH/g, which satisfied the treatment of alkali-catalyzed transesterification for biodiesel production. In the transesterification stage, the yield of fatty acid methyl ester prepared by KOH-catalyzed transesterification was 99.74%.

Key words: *zanthoxylum bungeanum* seed oil; biodiesel; esterification; transesterification

0 引言

能源危机和环境恶化是当今世界面临的两大难题。然而,人类目前仍主要依靠煤炭、石油、天然气等非再生性的石化燃料作为主要能源,这些非再生能源不仅面临日益枯竭的局面,而且其不恰当的使用还会导致严重的环境问题。因此,发展新型绿色能源已是迫在眉睫^[1]。生物柴油是一种可再生的绿色能源,作为一种代替石化柴油的清洁燃料正受到越来越多的关注。它除了具有可再生性外,还具有许多其它特点。例如,产生较少烟尘和有害碳氢化合物、生物可降解性和无毒性、高十六烷值和良好的润滑性能等^[2,3]。

生物柴油的生产原料主要是豆油、菜籽油、葵花籽油或动物油脂等,这些大多可以食用且成本较高。据报道,大约 70%~95% 的生物柴油生产总成本来自于原材料,因此,应使用廉价的非食用植物油来降低生产生物柴油的原料成本^[4]。常见的非食用植物油有麻风树种子油、黄连木籽油、文冠树籽油和油茶籽油等。

花椒籽油也是一种潜在的可用于生产生物柴油的不可食用油^[5]。我国是花椒(*Zanthoxylum Bungeanum*)生产大国,花椒产量丰富,花椒籽作为花椒的副产物,含油率为 24%~28%。但是,花椒籽油因酸值过高不能食用,但可将其作为生物柴油原料,不仅具有价格低廉、来源丰富的特点,还能有效地增加花椒籽的经济利用价值,因而具有广阔的应用前景^[6]。

制备生物柴油的常用方法是碱催化酯交换法。但是,花椒籽油中含有大量的游离脂肪酸,这些脂肪酸在酯交换过程中会和碱性催化剂发生皂化反应,使油乳化,同时还使得生物柴油和甘油的分离变得困难,从而降低产率^[7]。因此,在制备生物柴油之前,需对油进行酯化(降酸)处理。工业上一般以 H_2SO_4 为均相催化剂,其成本较低、酯化率高;但它具有很强的腐蚀性,且后续处理时大量废水的排放会造成环境污染。而非均相催化剂不仅可循环使用,产物易分离,且无需水洗,从而避免了大量废水的排放,降低了环境污染^[8]。因此,非均相催化剂已成为近年来的研究热点。

炭基固体酸催化剂作为一种新型的环境友好

型非均相催化剂,通常以价格较低的可再生的碳水化合物(如葡萄糖、蔗糖、淀粉等)作为材料,先通过高温锻烧法形成无定形碳组织,再通过磺化反应将磺酸基团连接上制备而成,其具有较大的比表面积、良好的疏水特性及较高的热稳定性^[9]。Prabhavathi Devi 等^[10]报道了一种磺酸功能化的炭基催化剂,这种固体酸催化剂表现出了优良的催化性能。

基于此,本文采用以炭化-磺化法制备得到的炭基固体酸催化剂应用于花椒籽油的酯化反应中,考察了其催化酯化反应的影响因素,然后通过正交试验选择了最佳反应条件,使反应后的花椒籽油满足后期酯交换反应条件;选用氢氧化钾为碱性催化剂,催化酯化反应后的花椒籽油与甲醇的酯交换反应来制备生物柴油,并用核磁共振氢谱计算出了生物柴油中脂肪酸甲酯的产率。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

AVENCE III-400 MHz 型超导核磁共振仪, TMS 内标,德国布鲁克公司;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州市长城仪器有限公司;RESZCS-1 型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;SHZ-D(III)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限公司;花椒籽油,陕西韩城;无水甲醇,天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇、氢氧化钾,天津市河东区红岩试剂厂;浓硫酸,西安化学试剂公司; $CDCl_3$ (99.8%),德国巴斯夫公司。

1.2 花椒籽油的酸值测定

油的酸值根据 GB/T5530-2005,采用热乙醇测定法^[11]进行测定。其计算公式如下:

$$\text{酸值} = \frac{V \cdot C \cdot 56.1}{m} \quad (1)$$

式(1)中: V —消耗 KOH 标准溶液的体积, mL; C —KOH 标准溶液的浓度, mol/L; m —油的质量, g。

1.3 生物柴油的产率计算

酯交换反应的产物溶解于 $CDCl_3$ 后,采用 AVENCE III-400 MHz 型超导核磁共振仪表征(用 TMS 作内标,核磁共振氢谱的工作频率为 100

MHz). 根据 G. Gelbard 的研究^[12], 可采用如下式

(2) 计算产率:

$$Y = \frac{2A_1}{3A_2} \cdot 100\% \quad (2)$$

式(2)中: A_1 —3.70 ppm 附近脂肪酸甲酯上甲氧基氢的积分面积; A_2 —2.30 ppm 附近和酰基相连的亚甲基氢的积分面积.

1.4 实验方法

1.4.1 原料预处理

在三口烧瓶中将花椒籽油预热至 70 °C, 加入油重 0.2% 的磷酸, 搅拌 20 min 后冷至 40 °C; 加入油重 10% 的热水, 使胶质水化, 搅拌 20 min 后加入浓度 2% NaOH 溶液, 以中和过量的磷酸, 并使胶质絮凝, 继续搅拌 20 min, 最后在 75 °C 下静置 2 h; 经离心、水洗、干燥, 得到脱胶花椒籽油^[13].

1.4.2 炭基固体酸催化剂的制备

称取花椒籽油和浓硫酸质量比为 1 : 4 的量混合于 500 mL 的烧杯中, 搅拌均匀后, 在 20 min 左右, 将反应物从室温升至 220 °C, 然后在此温度下继续加热 1 h, 直到泡沫消失为止; 将反应产物用热水洗至中性, 过滤, 120 °C 干燥 3 h, 即得到催化剂.

1.4.3 花椒籽油酯化反应条件的优化

称取 10 g 脱胶花椒籽油, 在圆底烧瓶中预热至反应温度, 加入一定量的炭基固体酸催化剂和甲醇溶液, 回流搅拌一定时间; 反应结束后离心除去固体酸催化剂, 然后转移至分液漏斗, 过夜, 分层; 去除上层甲醇水相, 下层酯化油相转移至旋转蒸发仪中蒸去残余甲醇, 得到酯化油, 测其酸值.

用单因素实验考察酯化反应最佳条件, 分别为醇油摩尔比(15 : 1、20 : 1、25 : 1、30 : 1、35 : 1、40 : 1), 催化剂用量为油重(4%、6%、8%、10%、12%), 反应温度(50 °C、55 °C、60 °C、65 °C、70 °C), 反应时间(2.5 h、3 h、3.5 h、4 h、4.5 h、5 h). 在单因素实验基础上, 通过正交试验选择出最佳条件.

1.4.4 酯交换反应

称取 10 g 第一步酯化反应后的花椒籽油放入圆底烧瓶中, 按醇油摩尔比 12 : 1 加入甲醇, 然后加入油重 2.0% 的氢氧化钾, 在反应温度 65 °C 下反应 2 h; 反应结束后将反应物倒入分液漏斗中静置分层, 去除下层甘油层, 上层为粗生物柴油和少量互溶甲醇层, 取上层在 70 °C 下旋转蒸发除去多余的甲醇, 然后用饱和食盐水和热蒸馏水依次洗涤至中性, 无水硫酸钠干燥, 得到粗生物柴油.

采用核磁氢谱测定脂肪酸甲酯的产率.

2 结果与讨论

2.1 优化酯化反应条件

2.1.1 醇油摩尔比的影响

在炭基固体酸催化剂用量 10%、反应温度 60 °C、反应时间 4 h 的条件下, 考察醇油摩尔比对花椒籽油酯化反应的影响, 其结果如图 1 所示.

由图 1 可知, 随着醇油摩尔比的增加, 花椒籽油酯化率增加, 这是因为过量的甲醇可推动酯化反应向酯化方向进行, 提高了脂肪酸甲酯的转化率. 但当醇油摩尔比超过 35 : 1 后, 随着醇油摩尔比的增加, 花椒籽油酯化率呈现下降趋势, 原因解释如下:

首先, 甲醇作为反应物, 甲醇量的增加会使反应的转化率增加, 但是同时生成的水也会增多; 由于炭基固体酸催化剂是质子酸, 表面上连有亲水官能团($-\text{SO}_3\text{H}$)使得催化剂具有亲水性, 而随着酯化反应的进行, 产生的水会逐渐增多, 水和亲水基团($-\text{OH}$)发生水合作用从而降低了酸性基团的含量^[14].

其次, 大量的甲醇会造成反应物花椒籽油中的游离脂肪酸相对浓度降低, 使酯化反应速率降低, 在相同时间下, 表现为转化率降低. 此外, 过多的甲醇对后续甲醇的分离回收也会造成一定的困难, 使分离费用增加. 因此, 实验确定酯化反应的最佳醇油物质的量比为 35 : 1, 此时花椒籽油的酸值最低.

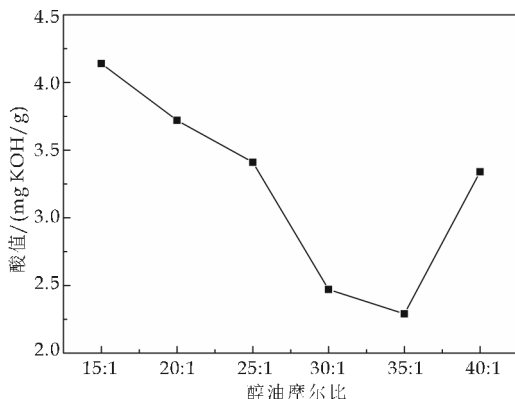


图 1 醇油摩尔比对酯化反应的影响

2.1.2 催化剂用量的影响

在醇油摩尔比 35 : 1、反应温度 60 °C、反应时间 4 h 的条件下, 考察了炭基固体酸催化剂用量对花椒籽油酯化反应的影响, 其结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 随着催化剂用量的增加, 花椒籽油的酸值逐渐降低, 当催化剂用量为 10% 时, 酸值降为 2.29 mg KOH/g, 再继续增大催化剂浓度, 酸值降低缓慢, 且过多的催化剂使得成本增加. 因此, 实验

确定酯化反应最佳催化剂用量为 10%。

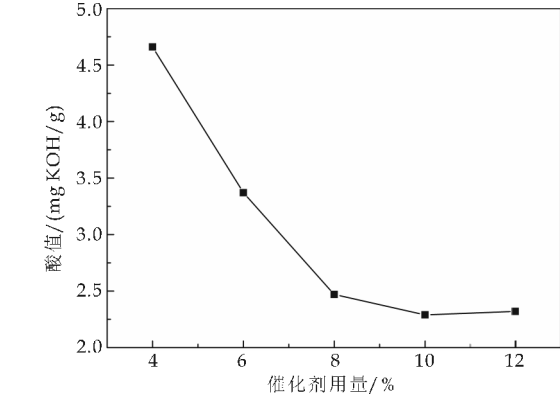


图 2 催化剂用量对酯化反应的影响

2.1.3 反应温度的影响

在醇油摩尔比 35 : 1、炭基固体酸催化剂用量 10%、反应时间 4 h 的条件下,考察了反应温度对花椒籽油酯化反应的影响,其结果如图 3 所示. 由图 3 可知,随着反应温度的升高,酯化油的酸值逐渐降低,表明升高温度有利于酯化反应的进行. 当温度达到 65 ℃时,油的酸值达到最低,再继续升高温度,酸值反而有所升高,这可能是因为温度高于甲醇的沸点,大量甲醇气化,醇油反应体系中形成了气液两相,致使彼此接触困难、反应过程中传质受阻,从而影响了甲醇与油的接触,使反应程度降低. 因此,合适的反应温度应为 65 ℃左右^[15].

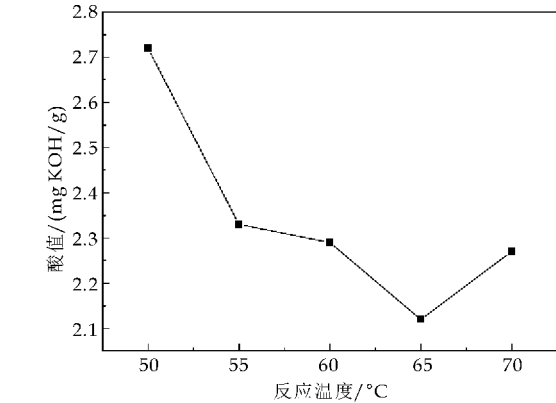


图 3 反应温度对酯化反应的影响

2.1.4 反应时间的影响

在醇油摩尔比 35 : 1、炭基固体酸催化剂用量 10%、反应温度 60 ℃的条件下,考察了反应时间对花椒籽油酯化反应的影响,其结果如图 4 所示. 由图 4 可知,在反应 4 h 内,随反应时间的延长,花椒籽油的酸值逐渐降低,反应 4.5 h 后酸值从最初的 73.75 mg KOH/g 降为 1.81 mg KOH/g,再继续延长反应时间油的酸值基本保持不变. 因此,4.5 h 为最佳反应时间.

2.1.5 正交试验结果

在单因素实验结果的基础上,采用 4 因素 3 水

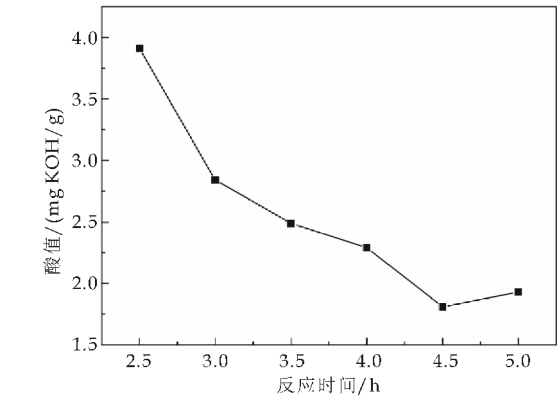


图 4 反应时间对酯化反应的影响

平,按 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交试验,以优化花椒籽油的酯化反应条件. 因素水平表见表 1 所示,其结果见表 2 所示.

表 1 因素水平表

水平	醇油摩尔比(A)	催化剂用量(B)/%	反应温度(C)/℃	反应时间(D)/h
1	25 : 1	8	55	4.0
2	30 : 1	10	60	4.5
3	35 : 1	12	65	5.0

表 2 正交试验结果

序号	醇油摩尔比(A)	催化剂用量(B)/%	反应温度(C)/℃	反应时间(D)/h	酸值/(mg KOH/g)
1	25 : 1	8	55	4.0	5.34
2	25 : 1	10	60	4.5	2.05
3	25 : 1	12	65	5.0	3.32
4	30 : 1	8	60	5.0	2.95
5	30 : 1	10	65	4.0	2.83
6	30 : 1	12	55	4.5	2.59
7	35 : 1	8	65	4.5	5.07
8	35 : 1	10	55	5.0	4.48
9	35 : 1	12	60	4.0	1.86
k_1	3.57	4.45	4.14	3.34	
k_2	2.79	3.12	2.29	3.24	
k_3	3.80	2.59	3.74	3.58	
R	1.01	1.86	1.85	0.35	

由表 1 可知,炭基固体酸催化剂用量对酯化反应的影响最大,其次是反应温度、醇油摩尔比. 较优组合为 $A_2B_3C_2D_2$,即较优的酯化反应条件为:醇油摩尔比为 30 : 1、催化剂用量为 12%、反应温度为 60 ℃、反应时间为 4.5 h. 在此条件下,花椒籽油酸值可降到 1.76 mg KOH/g,满足后期酯交换反应所需的小于 2 mg KOH/g 的条件.

2.2 酯交换反应的产率计算

酯化反应后花椒籽油的¹H NMR 谱图如图 5 所示. 由图 5 可知,3.66 ppm 处的峰面积为 2.08; 2.30 ppm 处的峰面积为 3.80. 由公式(2)计算可知, $Y=36.49\%$,而花椒籽油的初始酸值为 73.75 mg KOH/g,对应的游离脂肪酸含量为 36.65%,说明酯化反应基本进行完全,游离脂肪酸基本上全部转化为脂肪酸甲酯.

KOH 催化酯交换反应后的¹H NMR 谱图如

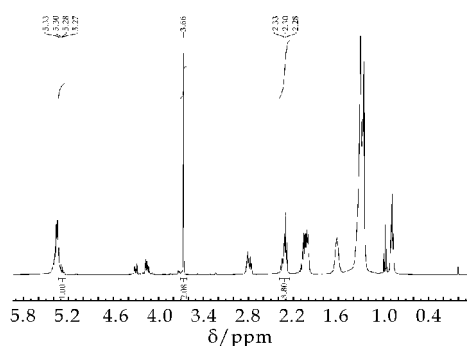


图 5 酯化反应后花椒籽油的¹H NMR 谱图

图 6 所示。由图 6 可知, 3.62 ppm 处的峰面积为 5.85; 2.26 ppm 附近的峰面积为 3.91。由公式(2)计算可知, $Y=99.74\%$, 并且由图 6 可知, 在 4.10~4.40 ppm 处甘油基的相关峰消失了, 这说明甘油三酸酯基本上都转化为脂肪酸甲酯, 酯交换反应完全。因此, 经过第一步酯化反应后的花椒籽油可以通过 KOH 催化酯交换反应得到产率为 99.74% 的生物柴油。

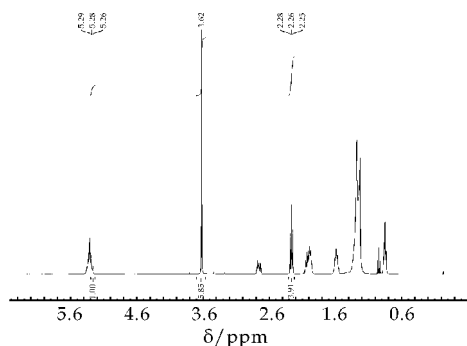


图 6 KOH 催化酯交换反应后花椒籽油的¹H NMR 谱图

3 结论

(1) 高酸值花椒籽油可以通过两步法制备生物柴油。即在进行碱催化酯交换反应之前, 先用酸催化法对花椒籽油进行酯化反应, 以降低油中的游离脂肪酸含量。

(2) 本研究考察了醇油摩尔比、反应温度、炭基固体酸催化剂用量、反应时间等因素对酯化反应的影响, 并由正交试验得出了花椒籽油酯化反应的最佳反应条件: 醇油摩尔比为 30:1、反应温度为 60℃、催化剂用量为油重的 12%、反应时间 4.5 h。在此条件下, 花椒籽油的酸值可降至 1.76 mg KOH/g, 满足后期酯交换反应条件。

(3) 以 KOH 为碱性催化剂, 在醇油摩尔比 12:1、催化剂用量为油重的 2.0%、反应温度为 65℃ 下反应 2 h 所制得的生物柴油的产率为 99.74%。

参考文献

- [1] Ye B, Qiu F, Sun C, et al. Biodiesel production from soybean oil using heterogeneous solid base catalyst[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, 89(7): 988-997.
- [2] Sharma Y C, Singh B, Korstad J. High yield and conversion of biodiesel from a nonedible feedstock (pongamia pinnata)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(1): 242-247.
- [3] Abidin S Z, Haigh K F, Saha B. Esterification of free fatty acids in used cooking oil using ion-exchange resins as catalysts: An efficient pretreatment method for biodiesel feedstock[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(45): 14 653-14 664.
- [4] Zhang Y, Dubé M A, Mc Lean D D, et al. Biodiesel production from waste cooking oil: Economic assessment and sensitivity analysis[J]. Bioresource Technology, 2003, 90(3): 229-240.
- [5] Zhao B Z, Hua Y Y, Liu B. How to secure triacylglycerol supply for Chinese biodiesel industry[J]. China Biotechnology, 2005, 25(11): 1-6.
- [6] Zhang J, Jiang L. Acid-catalyzed esterification of zanthoxylum bungeanum seed oil with high free fatty acids for biodiesel production[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(18): 8 995-8 998.
- [7] Shu Q, Yang B, Yuan H, et al. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La^{3+} [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(12): 2 159-2 165.
- [8] Lukic I, Krstic J, Jovanovic D, et al. Alumina/silica supported K_2CO_3 as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(20): 4 690-4 696.
- [9] 潘启林. 碳基固体酸催化剂的制备及催化性能评价[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [10] Prabhavathi Devi B L A, Gangadhar K N, Prasad P S, et al. A glycerol-based carbon catalyst for the preparation of biodiesel[J]. Chem Sus Chem, 2009, 2(7): 617-620.
- [11] GB/T 5530-2005, 动植物油脂酸价和酸度测定[S].
- [12] Gelbard G, Bres O, Vargas R M, et al. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol[J]. Short Communication, 1995, 71(10): 1 239-1 241.
- [13] 张军华, 杨芳霞, 苏印泉, 等. 制备生物柴油用高 FFA 花椒籽油的酸催化降酸[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(1): 84-87.
- [14] Shu Q, Gao J, Nawaz Z, et al. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst[J]. Applied Energy, 2010, 87(8): 2 589-2 596.
- [15] 张 剑, 王煊军. 花椒籽油降酸方法的研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(11): 6 488-6 489, 6 528.

【责任编辑: 晏如松】



* 文章编号:1000-5811(2016)02-0107-05

1,5-双(苯并三氮唑)戊烷的合成和抑菌性研究

高霞, 张国春

(商洛学院 化学工程与现代材料学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000)

摘要:以苯并三氮唑和 1,5-二溴戊烷为原料,采用传统回流和微波辐射两种方法,在聚乙二醇-400 的催化作用下合成了 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷。通过考察传统回流法中反应时间和反应温度两个因素对化合物合成的影响,确定了较佳反应时间为 90 min,较佳反应温度为 100 °C。利用元素分析、红外光谱、固体荧光光谱对化合物的结构和性质进行了表征和研究。采用菌落直径法研究了化合物对腐皮镰刀菌的抑菌性,结果表明其对腐皮镰刀真菌的生长具有一定的抑制作用。

关键词:1,5-双(苯并三氮唑)戊烷;合成;抑菌性

中图分类号:O626

文献标志码:A

Synthesis and antibacterial activity of 1,5-Bis (benzotriazole) pentane

GAO Xia, ZHANG Guo-chun

(Department of Chemical Engineering & Modern Materials, Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

Abstract: Using benzotriazole and 1,5-dibromopentane as raw materials, 1,5-Bis (benzotriazole) pentane was synthesized under reflux and microwave methods in the catalytic of polyethylene glycol 400. The effects of temperature and time on the yield of 1,5-Bis (benzotriazole) pentane under reflux method were investigated, the results showed that the better reaction conditions of time was 90 min and temperature was 100 °C. It has been characterized by elemental analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy and photoluminescence measurements. In addition, the antibacterial activity of the compound against fusarium solani was studied by using colony diameter method, which showed that it has a certain inhibition for the growth of fusarium solani.

Key words: 1,5-Bis (benzotriazole) pentane; synthesis; antibacterial activity

* 收稿日期:2015-11-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21273171); 商洛学院科研基金项目(14SKY002)

作者简介:高霞(1983—),女,陕西榆林人,讲师,研究方向:配位化学

0 引言

苯并三氮唑的用途广泛,主要用作过渡金属及其合金的缓蚀剂、金属防锈剂、照相防雾剂、有机合成的辅助试剂以及合成中间体等^[1-7]. 苯并三氮唑衍生物具有生理和药理活性的结构,其与过渡金属离子构筑的化合物可以广泛应用于化学、生物和催化等领域^[8-12]. 近年来,由苯并三氮唑与柔性 C—C 基团相结合得到的双(苯并三氮唑)烷烃柔性配体是配位化学研究的一个热点^[13-22]. 这是由于此类配体的 σ 键可以自由旋转,在配位时具有较大的变形能力,易形成独特的结构. 基于以上理论,双(苯并三氮唑)烷烃化合物的合成具有重要意义.

据文献报道,双(苯并三氮唑)烷烃化合物的合成通常有传统回流、微波辐射和超声辐射三种方法^[23-27],其中传统回流法装置较复杂,且反应时间较长;超声辐射法虽然反应条件温和,但温度不易控制;微波辐射法具有反应时间短,反应产率高的优点. 本文先利用传统回流法探索合成了 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷化合物,并考察了合成过程中反应时间和反应温度两个因素对化合物产率的影响,确定了较佳反应温度和反应时间. 随后利用微波辐射法,在较佳反应温度和反应时间条件下,采用与传统回流法等量的反应物和催化剂探索合成化合物,结果发现相同条件下采用微波辐射法合成化合物反应时间大大缩短,且化合物的产率也有所提高. 化合物的结构经元素分析,IR 谱确证,并对其荧光活性和抑菌性进行了初步测定.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

(1)主要仪器:微波反应器,WD800 型,天津乐京电器有限公司;干燥箱,202-1-AB 型,天津泰斯特仪器有限公司;红外光谱仪,Nicolet Avatar 360 型,尼高力公司;元素分析仪,Vario ELIII 型,德国元素分析系统公司;荧光光谱仪,PELS55 型,美国 PE 公司.

(2)主要试剂:苯并三氮唑为分析纯,北京化工厂;1,5-二溴戊烷为分析纯,国药集团;聚乙二醇-400 (PEG-400)和二甲基亚砜(DMSO)为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司.

1.2 传统回流法合成 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷

在 100 mL 圆底烧瓶中加入 2.930 0 g (10 mmol) 苯并三氮唑、0.300 0 g (0.83 mmol) PEG-

400、15 mL 饱和碳酸钾水溶液,摇匀使其溶解. 再加入 2.229 4 g (10 mmol) 1,5-二溴戊烷,混合均匀. 置于 100 °C 的磁力搅拌锅内加热、回流 90 min,使其充分反应. 待反应结束,取出反应瓶. 把产品转移至烧杯,待上层油状物质冷却后,有淡黄色固体产生. 用乙醇-水重结晶,干燥,得白色针状物. 化合物合成路线如图 1 所示.

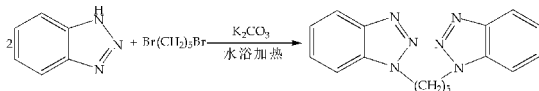


图 1 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷的传统回流法合成路线

1.3 微波辐射法合成 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷

在 100 mL 圆底烧瓶中加入与传统回流法等量的苯并三氮唑、PEG-400、饱和碳酸钾水溶液和 1,5-二溴戊烷,混合均匀. 置于微波反应器中,反应器上装有冷凝管. 在 500 W 功率、温度 100 °C 条件下辐射 10 min,取出反应瓶. 把产品转移至烧杯,待上层油状物质冷却后,有淡黄色固体产生. 用乙醇-水重结晶,干燥,得白色针状物. 化合物合成路线如图 2 所示.

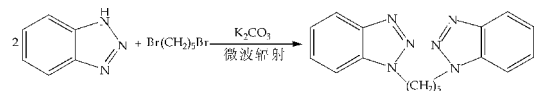


图 2 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷的微波辐射法合成路线

1.4 抑菌性实验

本实验采用菌落直径法,对 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷进行抑菌实验,所选菌种为腐皮镰刀菌,由土豆、葡萄糖和琼脂制备得到培养液,制作方法如下:取去皮土豆 400 g,切成小块,加 1 000 mL 蒸馏水,煮沸 30 min,边煮边搅拌. 然后用纱布滤去土豆块,得滤液. 将滤液倒入 1 000 mL 烧杯中,加蒸馏水至标线,加入葡萄糖和琼脂各 20 g,加热搅拌后,在压力为 0.1 MPa 的高温蒸汽下灭菌 40 min. 取出培养液,置于无菌操作台上,将其转入直径为 9 cm 的培养皿中,制成培养基平板,待凝固后备用.

在无菌操作台上,取 0.2 mL 的腐皮镰刀菌菌液,注入制好的培养基平板上,用涂布器涂抹均匀,静置 2 h 后,倒置放入生化培养箱中,在 28 °C 的温度下恒温 3 d. 称取不同质量的化合物,配制成系列浓度的样品溶液. 准确量取一定体积的样品溶液,倒入培养皿中,制成含样品平板. 然后将经纯化培

养 3 d 后的菌种,用灭菌后的打孔器切取菌饼(直径=7 mm)并接种于含样品平板的中央.再将其倒置放于 28 ℃ 恒温箱内,培养 5 d 后进行菌落直径测量.每个样品接三皿,每皿两个重复,取 6 次测量直径平均值,根据空白对照菌落直径和样品处理菌落直径的大小,计算样品对菌落的抑制率.抑菌率的计算公式为:

抑菌率=[(空白对照菌落直径-样品处理菌落直径)/空白对照菌落直径]×100%

2 结果与讨论

2.1 合成探索

采用传统回流和微波辐射两种方法合成化合物的反应条件以及化合物的物理性质见表 1.由表 1 可知,在 100 ℃ 的反应温度下,采用传统回流法合成化合物具有耗时长(90 min),产率低(77.59%)的特点.在反应温度不变的情况下(100 ℃),采用微波辐射下的相转移催化法,同样以 PEG-400 作为相转移催化剂,在饱和碳酸钾水溶液中,反应原料能够快速反应,反应时间明显地缩短,仅需 10 min,且产率较高,可以达到 85.74%.

根据文献报道^[28],有机化合物的产率受反应时间、反应温度、反应物摩尔比、催化剂种类及用量等多种因素的影响.本文以聚乙二醇-400 作为催化剂,在反应物苯并三氮唑与 1,5-二溴戊烷的摩尔比为 1:1 的条件下,考察了反应时间和反应温度对传统水浴回流法合成 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷产率的影响.

表 1 化合物的合成反应条件及物理性质					
合成方法	反应温度/℃	反应时间/min	产物状态	熔点/℃	产率/%
传统回流法	100	90	白色针状晶体	101.3~101.7	77.59
微波辐射法	100	10	白色针状晶体	100.2~100.7	85.74

2.1.1 反应时间对产率的影响

反应时间对 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷产率的影响见表 2.由表 2 可知,在反应温度不变的条件下(均为 100 ℃),1,5-双(苯并三氮唑)戊烷的产率随着时间的延长,先增大后降低,可能是由于反应时间过短仅有部分原料参与反应,因此产率较低,随着反应时间的增长,产物产率也随之增大,但 90 min 以后随着反应时间的延长,产率并没有再增加,可能是由于反应物发生分子内双亲核取代反应而生成一种螺杂环化合物的副产物,它属于季铵

盐,洗涤时可以被除去,从而导致产率降低,故反应的较佳时间为 90 min.

表 2 反应时间对 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷产率的影响

反应时间/min	反应温度/℃	产物状态	产率/%
60	100	白色粉末	68.04
90	100	白色针状晶体	77.59
120	100	白色针状晶体	73.03
150	100	白色针状晶体	70.79

2.1.2 反应温度对产率的影响

反应温度对 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷产率的影响见表 3.由表 3 可知,在反应时间不变的条件下(均为 90 min),1,5-双(苯并三氮唑)戊烷的产率随着温度的升高而增加.当反应温度为 100 ℃ 时,产率较高,达到 77.59%,故反应的较佳温度为 100 ℃.

表 3 反应温度对 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷产率的影响

反应时间/min	反应温度/℃	状态	产率/%
90	70	白色粉末	58.03
90	80	白色针状晶体	66.79
90	90	白色针状晶体	70.67
90	100	白色针状晶体	77.59

2.2 结构表征

2.2.1 元素分析

1,5-双(苯并三氮唑)戊烷化合物的元素分析结果见表 4.从表 4 中的数据可以看出,实测值与理论值比较吻合,从而表明所合成的 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷化合物的纯度较高.

表 4 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷的元素分析结果

质量百分组成	C	N	H
理论值/%	66.65	27.43	5.92
实测值/%	66.41	27.63	5.96

2.2.2 红外光谱

1,5-双(苯并三氮唑)戊烷的红外谱图如图 3 所示,其中 3 043 cm⁻¹为苯环=C-H 的伸缩振动吸收峰,2 937 和 2 864 cm⁻¹归属为亚甲基的伸缩振动吸收峰,在 1 000~1 600 cm⁻¹范围内出现苯环和三氮唑的骨架振动吸收峰,714 cm⁻¹归属为苯环邻二取代特征吸收峰.

2.2.3 室温固态荧光光谱

如图 4 所示,我们研究了 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷的室温固态荧光性质.实验结果表明,此化合物具有强的荧光性能,激发波长为 269 nm,以此波长激发,在波长为 442 nm 处产生最强的荧光峰.

2.3 抑菌性研究

取 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷 3.0、6.0、9.0、

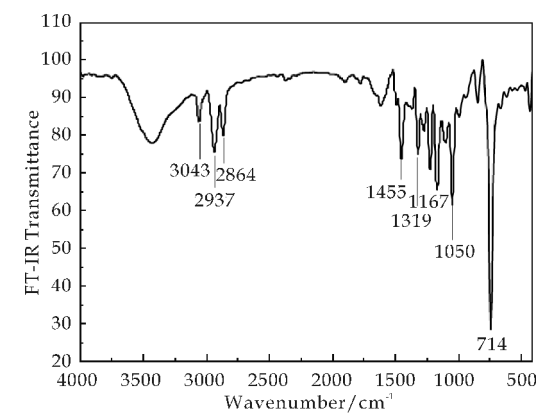


图 3 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷的红外光谱图

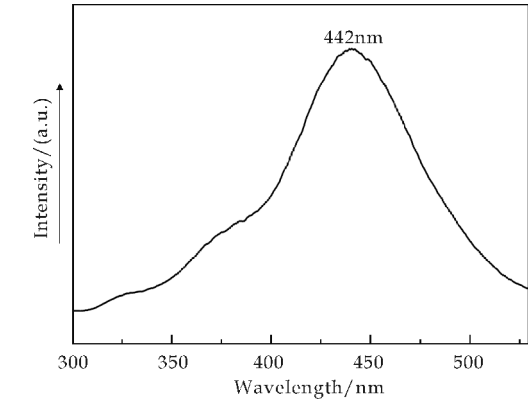


图 4 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷的
室温固态荧光光谱图

12.0、15.0 mg, 在无菌操作条件下分别溶于 10 mL 培养液中, 配成浓度为 0.30、0.60、0.90、1.20、1.50 g/L 的样品溶液, 加入 3 滴 DMSO 溶剂溶解. 取配好的样品溶液 10 mL 倒入直径为 9 cm 的培养皿中, 制成实验所需浓度的含样品平板. 挑选出预先培养的腐皮镰刀真菌菌种, 用直径为 7 mm 的打孔器切取菌饼, 并接种于含样品平板的中央. 然后倒置于培养箱中, 在 28 ℃ 下恒温 5 d, 观察记录培养基上菌体生长情况. 每个样品接三皿(Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ), 每皿两个重复, 取 6 次测量直径平均值, 根据空白对照菌落直径和样品处理菌落直径的大小, 计算样品对菌落的抑制率, 实验结果见表 5.

从表 5 可知, 与空白对照样相比, 含样品的培养基中腐皮镰刀真菌的生长速率较慢, 这表明样品对腐皮镰刀真菌的生长具有明显的抑制作用, 且加入不同浓度的样品对真菌的生长抑制作用不同, 其中当样品浓度为 0.30 g/L 时, 对腐皮镰刀真菌的生长抑制效果最差, 抑菌率仅为 4.69%; 当样品浓度为 0.90 g/L 时, 对腐皮镰刀真菌的活性较好, 抑菌率达到 45.31%. 由于接种的腐皮镰刀真菌在培养基上向周围呈放射状生长, 生长过程中菌落呈圆饼状, 因而可以直接通过量取菌落直径, 对其生长

快慢进行比对.

表 5 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷对腐皮镰刀菌的生长抑制结果

样品浓度 /(g/L)	菌落生长直径/mm				抑菌率/%
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	平均直径	
0.00	64	65	64	64	—
	63	64	66		
0.30	61	59	62	61	4.69
	60	61	63		
0.60	48	49	47	48	25.00
	47	50	48		
0.90	34	36	36	35	45.31
	36	34	36		
1.20	39	41	42	40	37.50
	38	39	41		
1.50	40	41	39	41	35.94
	43	42	42		

为了深入探究样品抑制腐皮镰刀真菌生长的适合浓度, 在前期试验的基础上, 取 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷各 8.0、8.5、9.0、9.5、10.0 mg, 在无菌操作条件下分别溶于 10 mL 培养液中配成浓度为 0.80、0.85、0.90、0.95、1.00 g/L 的样品溶液. 重复上述实验步骤, 探索系列样品浓度对腐皮镰刀真菌的实验结果见表 6. 由表 6 可知, 样品浓度为 0.85 g/L 时, 对腐皮镰刀真菌的生长抑制效果较好, 抑菌率为 48.44%.

表 6 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷对腐皮镰刀菌的生长抑制结果

样品浓度 /(g/L)	菌落直径/mm				抑菌率/%
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	平均直径	
0.00	65	63	65	64	—
	64	62	66		
0.80	40	43	42	41	35.94
	41	42	40		
0.85	32	33	35	33	48.44
	30	34	33		
0.90	34	36	36	35	45.31
	36	34	36		
0.95	35	37	36	36	43.75
	36	37	35		
1.00	39	39	37	39	39.06
	40	42	38		

3 结论

本文选取苯并三氮唑和 1,5-二溴戊烷为反应原料, 设计并合成了 1,5-双(苯并三氮唑)戊烷化合物. 考察了传统回流法中反应时间和反应温度两个因素对该化合物合成的影响, 最终确定其合成的较佳反应时间为 90 min, 较佳反应温度为 100 ℃. 利用元素分析、红外光谱、固体荧光光谱对化合物的结构和性质进行了表征和研究. 采用菌落直径法, 通过设计两组不同浓度梯度的实验, 测试了化

合物对腐皮镰刀菌的抑菌性,并测定了其对腐皮镰刀菌生长的最低抑菌浓度,结果显示其对腐皮镰刀真菌的生长具有一定的抑制作用,最低抑菌浓度为0.85 g/L,相应的抑菌率为48.44%。

参考文献

- [1] Zhou G D, Ma Z C, Tong R T, et al. Corrosion inhibition of copper with benzotriazole and tolyltriazole in a 3% NaCl solution[J]. Bull Electrochem, 1991, 7(2): 60-63.
- [2] 李润涛, 陈恒昌, 杨锦宗. 苯并三氮唑在有机合成中的应用[J]. 化学试剂, 1993, 15(4): 223-226, 241.
- [3] Zhou G D, Shao H, Loo B H. A study of the copper electrode behaviour in borax buffer solutions containing chloride ions and benzotriazole-type inhibitors by voltammetry and photocurrent response method [J]. J Electroanal Chem, 1997, 421: 129-135.
- [4] 徐群杰, 周国定, 陆柱, 等. 苯并三氮唑与4-羧基苯并三氮唑在氯化钠溶液中对铜的缓蚀作用[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 135-139.
- [5] 徐群杰, 周国定, 陆柱. 苯并三氮唑和5-羧基苯并三氮唑对铜缓蚀作用的光电化学比较[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 925-929.
- [6] 史瑶, 姚林辉, 赵文芳, 等. 苯并三氮唑对硫增感溴化银乳剂的过增感效应[J]. 感光科学与光化学, 2002, 20(5): 326-334.
- [7] 张胜涛, 薛茗月, 王艳波, 等. 苯并三氮唑缓蚀剂在铜表面覆盖行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(5): 313-316.
- [8] Himes V L, Mighell A D, Siedle A R. Synthesis and structure of $\text{Cu}_5(\text{BTA})_6(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_4$, a mixed-valent copper-nitrogen cluster containing η^3 -benzotriazolate[J]. J Am Chem Soc, 1981, 103: 211-212.
- [9] Hurshtouse M B, Short R L, Robinson S D. X-ray crystal and molecular structure of sulphato aquo Tris(benzotriazole) copper(II) Benzotriazole[J]. Polyhedron, 1986, 5(10): 1573-1577.
- [10] 周俊辉. 双苯并三氮唑柔性配体配位聚合物的合成、结构和性质研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2005.
- [11] 周晓莉, 李林科, 宋瑛林, 等. 二茂铁亚甲基三氮唑配合物的合成、晶体结构及性能研究[J]. 化学学报, 2008, 66(7): 775-782.
- [12] 肖娟. 基于5-羧基苯并三氮唑的过渡金属配合物的合成、结构及性质研究[D]. 汕头: 汕头大学, 2011.
- [13] Hou H W, Meng X R, Song Y L, et al. Two-dimensional rhombohedral grid coordination polymers $[\text{M}(\text{bbbt})_2(\text{NCS})_2]_n$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$, or Cd ; $\text{bbbt}=1,1'-(1,4\text{-butanediy})\text{bis-}1\text{H-benzotriazole}$): synthesis, crystal structures, and third-order nonlinear optical properties [J]. Inorg Chem, 2002, 41: 4068-4075.
- [14] Meng X R, Song Y L, Hou H W, et al. Novel Pb and Zn coordination polymers: Synthesis, molecular structures, and third-order nonlinear optical properties [J]. Inorg Chem, 2003, 42: 1306-1315.
- [15] Zhou J H, Peng Y F, Zhang Y P, et al. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of a novel cadmium coordination polymer with unprecedented one-dimensional hetero-triple-stranded chain [J]. Inorg Chem Commun, 2004, 7: 181-183.
- [16] Børsting P, Steel P J. Synthesis and X-ray crystal structures of cobalt and copper complexes of 1,3-Bis(benzotriazolyl) propanes [J]. Eur J Inorg Chem, 2004, 2004(2): 376-380.
- [17] Zhou J H, Liu X G, Zhang Y P, et al. Synthesis, structures and luminescent properties of two silver supramolecular isomers with one-dimensional concavo-convex chain and dimer metallacycle [J]. Inorg Chem Commun, 2006, 9: 216-219.
- [18] Zhou X L, Meng X R, Cheng W, et al. Crystal structural, electrochemical and computational studies of two Cu(II) complexes formed by benzotriazole derivatives [J]. Inorg Chim Acta, 2007, 360: 3467-3474.
- [19] Meng X R, Li J P, Hou H W, et al. Double helix chain frameworks constructed from bis-benzotriazole building blocks: Syntheses, crystal structures and third-order nonlinear optical properties [J]. J Mol Struct, 2008, 891: 305-311.
- [20] Gao X, Zhai Q G, Dui X J, et al. Synthesis, crystal structure, and characterizations of a 3D Cu(I) organic-inorganic hybrid solid with 1,6-Bi(benzotriazole) hexane ligand [J]. J Coord Chem, 2010, 63: 214-222.
- [21] Hu M C, Wang Y, Zhai Q G, et al. Synthesis, crystal structures, and photoluminescence properties of the Cu(I)/X/ α, ω -Bis(benzotriazole) alkane hybrid family ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, and CN) [J]. Inorg Chem, 2009, 48: 1449-1468.
- [22] Gao X, Zhai Q G, Li S N, et al. Two anionic $[\text{Cu}_2\text{X}_7]_n^{n-}$ ($\text{X}=\text{Br}$ and I) chain-based organic-inorganic hybrid solids with n -substituted benzotriazole ligands [J]. J Solid State Chem, 2010, 183: 1150-1158.
- [23] 张洪奎, 张宇浩, 胡泰山, 等. 无溶剂存在下微波照射的苯并三唑 N-烷基化反应 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1999, 38(3): 418-421.
- [24] 谢筱娟, 杨高升, 程林, 等. 微波辐射下的相转移催化法合成二(苯并三唑基)烷烃 [J]. 化学试剂, 2000, 22(4): 222-223.
- [25] 谢筱娟, 杨高升, 程林. 微波作用下苯并三唑的 N-烷基化反应 [J]. 化学世界, 2000(4): 191-192, 208.
- [26] 谢筱娟, 杨高升, 程林. N-1-取代苯并三唑的简易快速合成及生物活性 [J]. 化学研究与应用, 2000, 12(5): 498-502.
- [27] 谢筱娟, 程林, 郑爱华, 等. α, ω -二(1-H-苯并三唑基)烷烃的合成和生物活性的研究 [J]. 合成化学, 2000, 8(3): 252-255.
- [28] 张韩利. 苯并咪唑衍生物的合成及表征 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0112-06

一种阴离子型表面活性剂压裂液的制备及性能

赵永春¹, 樊勇杰², 韦 玮³, 王 磊⁴

(1. 中国石油长庆油田分公司 工程技术管理部, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油长庆油田分公司 第三采油厂, 宁夏 银川 750000; 3. 西北石油管道公司, 陕西 西安 710033; 4. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:制备出了一种 VES-B 阴离子压裂用表面活性剂,研究了稠化剂、无机盐反离子、无机碱用量等对压裂液性能的影响,较佳的压裂液配方为 3%VES-BII+3%KCl+1.0%NaOH. 参照《SY/T5107-2005 水基压裂液性能评价方法》,利用流变仪、岩心驱替装置等仪器对压裂液体系进行了压裂液的粘度、悬砂性能、破胶性能、压裂液岩心伤害等评价实验.性能测试结果表明:阴离子型表面活性剂压裂液具有较好的抗剪切性能,耐温可达 80℃及以上;破胶液无固相残渣、表观粘度低(5 mPa·s 以下)、岩心伤害率低于 10.0%、利于压裂施工后返排.

关键词:阴离子;表面活性剂;压裂液;性能
中图分类号:TE357.1 **文献标志码:**A

Preparation and properties of an anionic surfactant fracturing fluid

ZHAO Yong-chun¹, FAN Yong-jie², WEI Wei³, WANG Lei⁴

(1. Department of Engineering Technology Management, Petro China Changqing Oilfield Branch, Xi'an 710021, China; 2. Third Production Plant, Petro China Changqing Oilfield Branch, Yinchuan 750000, China; 3. The Northwest Oil Pipeline Company, Xi'an 710033, China; 4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:The anionic surfactant VES-B for fracturing fluid was prepared in this paper, and the effects of thickener, inorganic salt, inorganic base concentration on the properties of fracturing fluid were investigated. The proper formulation for fracturing fluid is 3% VES-BII+3% KCl+1.0%NaOH. The viscosity, suspension performance, gel breaking and damage ratio of core sample permeability of fracturing fluid were evaluated by rheometer and core displacement device according to SY/T5107-2005. The test results showed that the anionic surfactant fracturing fluid has good shear resistance, and the temperature tolerance was as higher than 80℃. The viscosity of fracturing fluids after gel breaking is under 5 mPa·s, the damage ratio of core sample permeability is below 10.0%, which is beneficial to flow back after construction of fracturing fluid.

* 收稿日期:2015-12-09
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2014JQ6221); 西安市科技计划项目(CXY1527)
作者简介:赵永春(1979—),男,陕西大荔人,工程师,研究方向:油田化学品

Key words: anionic; surfactant; fracturing fluid; property

0 引言

自 1997 年 Schlumberger 公司首次推出粘弹性表面活性剂(VES)压裂液以来,近年来已经有了较快的理论发展和现场推广应用^[1-6]. 大部分 VES 压裂液采用阳离子表面活性剂作为制备表面活性剂压裂液的稠化剂,将其溶解在无机盐水溶液中,在反离子盐作用下制备压裂液,具有携砂能力强、返排率高、对储层伤害小等特点^[7-10]. 但鄂尔多斯盆地以砂岩为主,表面呈负电性,阳离子表面活性剂进入地层后,带正电的亲水基会在砂岩储层表面发生吸附滞留现象,长碳链亲油基朝外,油层发生润湿反转,会对储层造成一定的伤害. 因此,限制了表面活性剂压裂液的进一步推广应用^[11-15].

阴离子型 VES 压裂液在保持表面活性剂压裂液优点的同时,采用阴离子表面活性剂作为稠化剂,在一定量的无机盐作用下发生胶束聚集,从球状胶束向柔性棒状胶束转化,形成了三维网状结构的粘弹性表面活性剂压裂液^[16,17]. 目前,国内研究均集中于表面活性剂本身的制备与性能研究,再以合成的表面活性剂作为压裂液稠化剂制备压裂液体系^[18],大部分表面活性剂的原料都为脂肪酸. 基于此,本文提出了直接以动植物脂肪酸为压裂液稠化剂,在施工现场通过与碱在线反应,得到了具有增稠性能的阴离子表面活性剂,进而与无机盐作用发生胶束聚集,得到粘弹性流体.

本研究通过筛选不同碳链长度的不饱和脂肪酸优选了稠化剂,制备出了 VES 阴离子压裂用表面活性剂,并研究了稠化剂、无机盐反离子、无机碱用量对压裂液性能的影响,确定了基本配方,并评价了该阴离子型表面活性剂压裂液体系的抗剪切性能、耐温性能、破胶性能和岩心伤害率等.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

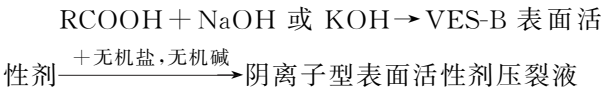
(1)主要原料:脂肪酸,工业品;氢氧化钠、氯化钠、氯化钾、氯化铵、氯化钙、氯化镁、溴化钾,均为分析纯;航空煤油;石英砂,80 目,内蒙古昌繁石英砂厂;胍胶,相对分子质量 150~200 万,任丘市高科化工有限公司. 胍胶压裂液配方为 100 g 水(自来水)+ 0.3 g 胍胶+0.5 g 有机硼交联剂.

(2)主要仪器:NDJ-1 型黏度仪,上海上天精密仪器有限公司;AR2000 型流变仪,美国 TA 仪器

公司;Kruss K100 型表界面张力仪,德国 Kruss 公司;DYQ-I 型多功能岩心驱替装置,海安县石油科研仪器有限公司.

1.2 制备过程

根据碳氢疏水链碳原子数 n 的不同,将脂肪酸分为 $B1(n=18)$ 、 $B2(n=22)$ 、 $B3(n=12)$ 、 $B4(n=16)$. 通过与碱反应得到 VES-B 系列表面活性剂. 其制备过程如下:



在上式中: R 代表碳原子数,为 12、16、18、22 的碳氢疏水链.

1.3 性能测试

参照《SY/T5107-2005 水基压裂液性能评价方法》对阴离子 VES 压裂液体系进行了下列评价实验:(1)压裂液的粘度;(2)悬砂性能评价;(3)破胶性能评价;(4)压裂液岩心伤害评价.

2 结果与讨论

2.1 阴离子表面活性剂的筛选

本文参考施工现场清洁压裂液的一般添加量,将脂肪酸的质量分数定为 4%,所用无机碱为 NaOH,其添加量为 1%,然后加入反离子无机盐、表面活性剂与之进行复配,观察体系的凝胶性能,从而筛选出具粘弹性的凝胶体系. 其实验如表 1 所示.

表 1 VES-B 阴离子表面活性剂的凝胶性能

阴离子型表面活性剂主剂	表观粘度/(mPa·s)					
	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	CaCl ₂	MgCl ₂	KBr
VES-B1	20~50	50~120	30~70	≤10	≤10	50~120
VES-B2	≤10	≥150	≥150	浑浊	浑浊	≥150
VES-B3	≤10	≥20	≥10	≤10	≤10	10~20
VES-B4	≤20	≥40	≥15	≤10	≤10	20~30

由表 1 可知:

(1)VES-B3、VES-B4 在盐水中不能形成有效的凝胶,而 VES-B1、VES-B2 在盐溶液中能够形成具有一定粘度的水凝胶,并且发现 VES-B1 水凝胶以粘性为主,弹性相对较弱;

(2)VES-B2 在常温下为固态,溶解性较弱,需要溶解在低碳醇中制备成 50% 的溶液,然后加入盐溶液中制备水凝胶. 该水凝胶体系粘度大,并且具有较强的弹性;

(3)水凝胶体系粘弹性与电解质溶液的组成有关,VES-B 系列表面活性剂在二价盐溶液中不能

有效形成凝胶,在钾盐溶液中的表观粘度均为最大。

根据上述实验结果及相似相溶原理,本研究将 B1、B2 脂肪酸进行复配,用得到的 VES-B1 表面活性剂提高压裂液体系粘度、VES-B2 表面活性剂提高体系弹性,进而提高压裂液体系的耐温、抗剪切及悬砂性能,并探讨了 $m(\text{VES-B1}) : m(\text{VES-B2})$ 比值变化对体系表观粘度的影响。

为此,固定 4% 稠化剂、1% NaOH、3% 氯化钾,在剪切速率为 170 s^{-1} 的条件下,测定了不同比例稠化剂制备的清洁压裂液的粘度变化。清洁压裂液的表观粘度与温度的变化见图 1 所示。

由图 1 可知,随着温度的升高,体系粘度逐渐下降,这是因为温度上升,分子无规则运动加剧,分子间距增大,较多的能量使线状胶束形成的网络结构出现更多的“空穴”,加剧了各链段的运动,体系中原有的网络结构被拆散,逐渐成为近似于球体的分散体系,使得粘度急剧降低;当超过一定温度时,溶液中线状胶束全部转变为球状胶束,粘度趋于平稳。

此外,压裂液的表观粘度随着稠化剂中 VES-B2 比例的增加而增加。这是因为 VES-B2 中的疏水碳链更长,形成的聚集体曲率越小,线状胶束之间形成网络结构的能力越强,体系中各链段的相对运动愈加困难,表现为表观粘度随着 VES-B2 比例的增加而增加。当 $m(\text{VES-B1}) : m(\text{VES-B2}) = 2 : 1$,在 100°C 时,清洁压裂液的表观粘度仍然保持在 $75 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,能够满足长庆油田高温 ($80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$) 油井压裂施工。

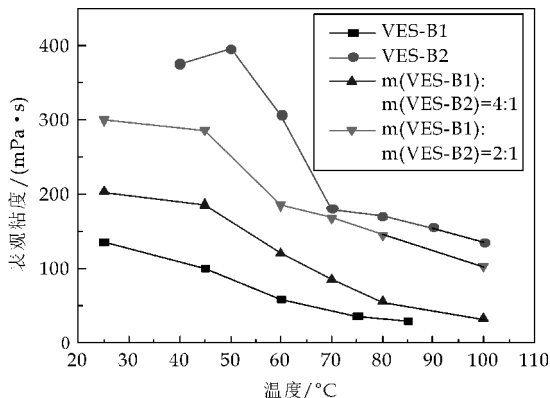


图 1 阴离子表面活性剂压裂液的表观粘度与温度的变化曲线

2.2 阴离子 VES 压裂液的配方优化

2.2.1 稠化剂用量

在本研究中,将组成为 $m(\text{VES-B1}) : m(\text{VES-}$

$\text{B2}) = 2 : 1$ 的稠化剂标记为 VES-BII。测试了 1.0%~4.5% 的稠化剂用量与压裂液表观粘度的关系,其测试结果见图 2 所示。

由图 2 可以看出,随着压裂液中 VES-BII 的逐渐增加,压裂液表观粘度依次增加。这是因为 VES-BII 的浓度大于临界胶束浓度 (CMC) 以后,表面活性剂在溶液-空气界面吸附达到饱和,并进入溶液中继续形成胶束,随着 VES-BII 浓度继续增加,增加了球状胶束向柔性棒状胶束、蠕虫状胶束的转变趋势与速率,胶束之间的相互交叉缠结程度进一步增加,形成了致密的三维网状结构,故在宏观上表现为表观粘度的增加。

当稠化剂采用 VES-BII,固定温度 80°C 、剪切速率 170 s^{-1} 、稠化剂浓度为 2% 时,压裂液粘度为 $85 \text{ mPa} \cdot \text{s}$;当稠化剂浓度为 4.5%,体系粘度可达 $195 \text{ mPa} \cdot \text{s}$;因此,稠化剂 VES-BII 可以满足 80°C 的高温储层压裂施工。

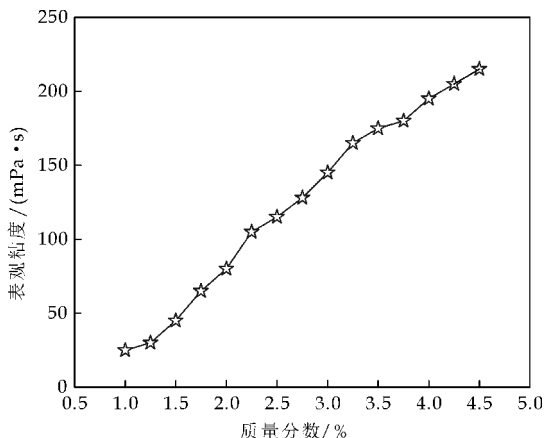


图 2 压裂液表观粘度与稠化剂用量的关系

2.2.2 无机盐用量

由于是碱性压裂液体系,因此不采用氯化钙、氯化镁。为了提高压裂液的防膨性能,本研究选用无机盐氯化钾。在温度 25°C 、剪切速率为 170 s^{-1} 、稠化剂质量分数为 3%、氢氧化钾用量为 1.0% 的条件下,研究了氯化钾用量对压裂液粘度的影响,其结果见图 3 所示。

由图 3 可知,当稠化剂用量为 3.0% 时,随着 KCl 用量的增加,压裂液的粘度先增大后减小,最佳用量为 2.5%~3.0%。当 KCl 用量高于 3.0% 时,压裂液表观粘度降低很快,不能有效携带支撑剂。

当 KCl 浓度过大时,继续压缩胶束表面双电层,胶束界面电荷减少,线状的蠕虫状胶束会发生自卷曲,网状缠结结构破裂,压裂液粘度降低,并且

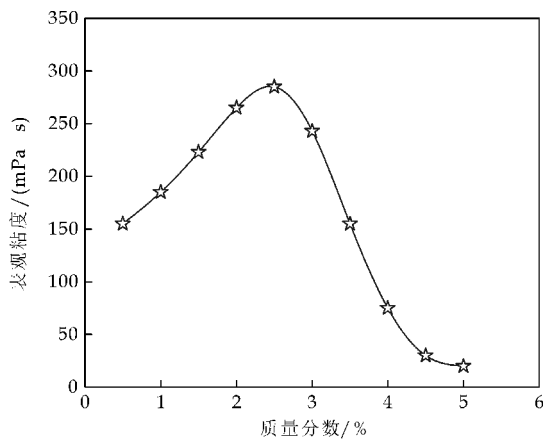


图 3 压裂液表观粘度与氯化钾用量的关系

随着 KCl 用量的继续增加,表面活性剂无法继续溶解在溶液中,最终发生盐析现象,产生白色沉淀.故 KCl 最佳用量在 2.5%~3.0% 比较合适.

2.2.3 无机碱用量

在温度 25℃、剪切速率 170 s⁻¹、稠化剂 3.0%、KCl 3% 的溶液条件下,研究了无机碱用量对压裂液粘度的影响,其结果如图 4 所示.在碱性压裂体系中,无机碱与稠化剂发生反应生成表面活性剂胶束溶液,是一种凝胶促进剂,直接控制压裂液的耐温性能.因此,可通过控制无机碱的添加量来调整压裂液溶解反应速率和耐温耐剪切性能.同时,无机碱的加入,在 KCl 的基础上进一步增加了压裂液体系的电解质强度,能压缩胶束双电层,促使胶束的生长并形成缠结的三维蠕虫状胶束凝胶.

由图 4 可知,随着无机碱用量的增加,压裂液的粘度呈先增加后减小趋势.在浓度小于 1.0% 时,无机碱与稠化剂分子中的活性基团反应,随着用量的增加所生产的粘弹性表面活性剂量逐渐增加,表面活性剂胶束聚集开始形成胶束并由球状胶束向棒状胶束转变,最终形成蠕虫状粘弹性流体,表现为压裂液的表观粘度持续增加到最大值,从 60 mPa·s 增加到 325 mPa·s;当无机碱用量继续增加时,溶液中离子强度继续增加,胶束电荷进一步减小,胶束发生卷曲,网状结构缠结度减小,导致压裂液粘弹性减小,压裂液的表观粘度下降.因此,无机碱的最佳用量范围是 0.9%~1.1%.

2.3 阴离子 VES 压裂液的性能评价

2.3.1 悬砂性能

阴离子 VES 压裂液的悬砂性能测试结果如表 2 所示.对于 VES 压裂液而言,在剪切速率为 170 s⁻¹ 条件下,压裂液体系的粘度保持在 30 mPa·s,即可有效输送支撑剂到目的层^[19].这主要是因为

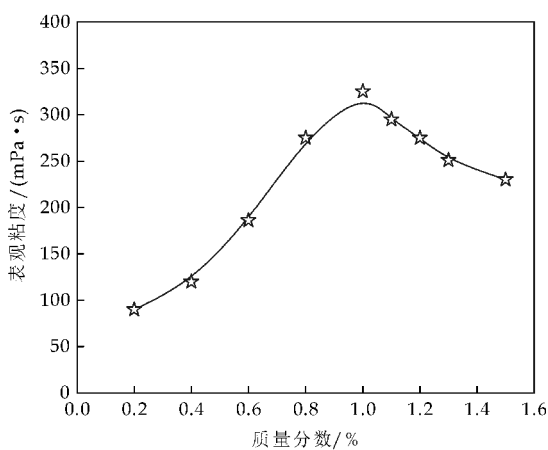


图 4 压裂液表观粘度与氢氧化钠用量的关系

VES 压裂液具有粘弹性,且具有剪切恢复性,VES 压裂液携带支撑剂的机理不同于常规压裂液,且具有更优良的携砂能力^[20,21].

随着砂比的提高,交联胍胶的悬砂时间略有降低,而 VES-BII 压裂液的悬砂时间呈线性增大,实验发现 VES-BII 压裂液的悬砂时间普遍高于交联胍胶,在施工过程中能够有效携带支撑剂,满足压裂施工需求.

表 2 不同砂比下两种体系的悬砂时间

砂比/%	10	20	30	40
普通胍胶交联液/min	25	18	20	16
VES-BII 压裂液/min	29	35	34	30

2.3.2 破胶性能

VES 压裂液可以通过与原油接触或通过地层水、淡水稀释方法破胶.在阴离子 VES 压裂液中添加一定量的煤油,测量不同时间压裂液在 40℃ 下的粘度,其结果如表 3 所示.

从表 3 可知,随着煤油用量的增加,组成煤油的烷烃逐渐增溶进入表面活性剂胶束,胶束相互缠结成的网状结构局部崩解,导致压裂液体系粘度下降,粘度下降需要一定时间.当煤油质量分数高于 5.0% 时,压裂液在 90 min 内粘度降至 5 mPa·s 以下.破胶后无固相沉淀,有利于降低对储层的污染和伤害.

表 3 煤油用量对破胶的影响

时间/min	压裂液表观粘度/(mPa·s)					
	0%煤油用量	1.0%煤油用量	2.0%煤油用量	3.0%煤油用量	4.0%煤油用量	5.0%煤油用量
10	212	200	205	195	150	120
20	190	165	143	132	110	60
40	169	145	120	110	80	25
60	168	125	100	80	22	11
90	157	115	95	45	4.1	4.5
120	156	110	80	16	3	3
180	154.8	100	75	4.2	2.5	2.7

用超低界面张力仪分别测试破胶液与空气的表面张力为 22.53 mN/m、与航空煤油的界面张力为 0.85 mN/m;同条件下胍胶压裂液破胶液与空气的表面张力及与航空煤油的界面张力分别为 33.82 mN/m、1.8 mN/m.该体系破胶液的表界面张力比较低,能够有效地减小地层毛细管作用力,在体系破胶后可以提高其返排能力^[22].这是因为较低的表界面张力可有效降低返排时的毛细管阻力,这亦说明阴离子 VES 压裂液易返排,可降低储层伤害.

2.3.3 岩心基质的伤害测定

VES 压裂液相对于常规的胍胶体系来说,对地层岩石渗透率的伤害较小,这主要是因为 VES 压裂液不会在岩石壁面形成滤饼,其滤失主要受体系粘度控制,因此不会堵塞地层;VES 压裂液破胶迅速彻底,施工结束后投入生产时由于地层产油导致破胶,无须添加破胶剂,破胶彻底;VES 压裂液体系均由小分子化合物组成,返排时由于破胶形成球形胶束,其高表面活性有助于降低毛细管压力,界面张力和表观粘度均可达到较低水平,避免发生水锁作用,有利于提高压裂液的反排率,降低压裂液对地层的伤害.

由表 4 可知,本研究的 VES-BII 压裂液对岩心的基质伤害率小于 10%;在同等条件下测得的交联胍胶的岩心伤害率为 38.5%.该阴离子型 VES 压裂液没有交联型胍胶压裂液存在的水不溶物、破胶不彻底以及固体残渣的伤害等问题,也没有阳离子表面活性剂对地层的吸附润湿反转的伤害.因此,采用阴离子型 VES 作为稠化剂,可以显著地降低压裂液对地层的伤害,从而提高油井的压裂增产效果.

表 4 VES-BII 压裂液和交联胍胶压裂液的岩心伤害结果

压裂液	岩心规格 (D×L) /(cm×cm)	煤油渗透率/mD		伤害率 η_d /%
		伤害前渗透率 K_1	伤害后渗透率 K_2	
VES-BII 表面活性剂	2.501×3.171	0.003 292	0.003 120 8	5.2
	2.502×3.356	0.008 445	0.007 870 7	6.8
	2.504×3.253	0.013 738	0.011 965 8	12.9
羟丙基胍胶	2.504×3.367	0.021 539	0.013 246 5	38.5

3 结论

(1)制备出了一种阴离子型 VES-BII 表面活性剂压裂液,并研究了表面活性剂稠化剂、无机盐反离子、无机碱用量等对压裂液性能的影响.结果表明:随着稠化剂浓度的增加,体系粘度增加、耐温

性能提高;随着温度增加,体系粘度下降;随着氯化钾浓度增加,体系粘度先增加后减小,氯化钾最佳用量在 2.5%~3.0%比较合适.

(2)阴离子型 VES-BII 表面活性剂压裂液体系具有较好的抗剪切性能,耐温可达 80℃~100℃;不同使用条件下的压裂液耐温耐剪切性能良好.

(3)阴离子型 VES-BII 表面活性剂压裂液具有遇水遇油后破胶、破胶液无固相残渣、表观粘度低(5 mPa·s 以下)、低伤害(岩心伤害率 10.0%以下)、低表界面张力(分别为 22.53 mN/m 和 0.85 mN/m)、利于压裂施工后返排等优点,赋予了压裂液体系更高的支撑裂缝导流能力、更高的压裂增产效果.

参考文献

[1] 刘新全,易明新,赵金钰,等.黏弹性表面活性剂(VES)压裂液[J].油田化学,2001,18(3):273-277.

[2] 严志虎,戴彩丽,赵明伟,等.清洁压裂液的研究与应用进展[J].油田化学,2015,32(1):141-145.

[3] O. Noble, T. Turquois, F. R. Taravel. Rheological properties of galactomannan-based gels. part 1: Guar and hydroxypropylguar gels in alkaline media [J]. Carbohydrate Polymers, 1990, 12(2): 203-217.

[4] Romano L, Lorenzo D L, Sabrina P, et al. Flow properties of hydroxypropyl guar gum and its long-chain hydrophobic derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 1995, 28(3): 195-202.

[5] Zhang L M, Zhou J F. Synergistic viscosity characteristics of aqueous mixed solutions of hydroxypropyl and carboxymethyl hydroxypropyl-substituted guar gums [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 279(1-3): 34-39.

[6] Ahmed K, Subhash N. S. Effects of salinity and temperature on drag reduction characteristics of polymers in straight circular pipes[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2009, 67(1-2): 23-33.

[7] 王 均,何兴贵,周小平,等.黏弹性表面活性剂压裂液新技术进展[J].西南石油大学学报(自然科学版),2009,31(2):125-129.

[8] Cates M E, Candau S J. Statics and dynamics of wormlike surfactant micelles[J]. J Phys Condens Matter, 1990, 2(7): 6 869-6 892.

[9] Granek R, Cates M E. Stress relaxation in living polymers: results from a poisson renewal model[J]. J Phys Chem, 1992, 98(8): 4 758-4 767.

[10] Khatory A, Lequexu F. Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high

- salt content[J]. *Langmuir*,1993,9:1 456-1 464.
- [11] Cates M E. Nonlinear viscoelasticity of wormlike micelles[J]. *J Phys Chem*, 1989, 94(3):371-375.
- [12] Kern F,Zans R. Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium chloride in the presence of sodium chloride[J]. *Langmuir*,1991,7:1 344-1 351.
- [13] Rehage H,Hoffmann H. Rheological properties of viscoelastic surfactant systems[J]. *J Phys Chem*, 1988, 92(8):4 712-4 719.
- [14] 曹 亚,李惠林,严启团. CMC 系列高分子表面活性剂的胶束形态[J]. *物理化学学报*,2000,16(6):553-558.
- [15] Jiang Y. Viscoelastic wormlike micelles and their applications[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*,2002,7(5-6):276-281.
- [16] Maitland. G C. Oil and gas production[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000, 5 (5-6): 301-311.
- [17] Song H W, He Q J, Xie J J, et al. Fracture mechanisms and size effects of brittle metallic foams: In situ compression tests inside SEM[J]. *Composites Science and Technology*,2008,68(12):2 441-2 450.
- [18] Morrow B H,Koenig P H,Shen J K. Self-assembly and bilayer-micelle transition of fatty acids studied by replica-exchange constant pH molecular dynamics[J]. *Langmuir*,2013,29(48):14 823-14 830.
- [19] 贾振福,郭拥军,苟文雨,等. 清洁压裂液的研究与应用[J]. *精细石油化工进展*,2005,6(5):4-7.
- [20] Samuel M M,Card R J,Nelson E B, et al. Polymer-free fluid for fracturing applications[J]. *SPE Drilling & Completion*,1999,14(4):240-246.
- [21] Yiyang Lin,Xue Han,Jianbin Huang, et al. A facile route to design pH-responsive viscoelastic wormlike micelles: Smart use of hydrotropes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,2009,330(2):449-455.
- [22] Zhang K,Pierce R,Litt N D, et al. Foam-fluid for fracturing subterranean formations[P]. US:6410489,2002-06-25.

【责任编辑:晏如松】

(上接第 91 页)

- [8] Lewis L N. On the mechanism of metal colloid catalyzed hydrosilylation: Proposed explanations for electronic effects and oxygen cocatalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*,2002,112(16):5 998-6 004.
- [9] 方 芳,高慧莲,张海婴. 含氢硅油活泼氢含量的测定[J]. *印染助剂*,2013,8(12):45-47.
- [10] 中华人民共和国能源部. 中华人民共和国石油天然气行业标准[M]. 北京:石油工业出版社,1993.
- [11] 陈洪瑞,沈一峰,林鹤鸣,等. 长链烷基酯改性硅油的合成研究[J]. *浙江理工大学学报*,2009,26(2):211-215.
- [12] 费贵强,李 敏,王海花,等. 梳状结构硅表面活性剂的溶液性质[J]. *高分子材料科学与工程*,2014,30(9):28-33.
- [13] 丁运生,查 敏,王僧山. Gemini 表面活性剂的性质与应用[J]. *高分子材料科学与工程*,2005,21(6):24-26.
- [14] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京:北京大学出版社,2003.
- [15] Doi M,Edwards S F. The theory of polymer dynamics [M]. Clarendon;Oxford University Press,1988.
- [16] Taylor K C,Nasr El Din H A. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review[J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*,1995,28(19):265-280.
- [17] 李 钦. 水基压裂液伤害性研究[D]. 四川:西南石油学院,2004.
- [18] 郑淑华,郭 睿,刘 彬,等. 梳型原油破乳剂的合成与应用[J]. *精细化工*,2013,30(11):34-46.
- [19] Bhardwaj A,Hartland S. Dynamics of emulsification and demulsification of water in crude oil emulsions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,1994,335(5):1 271-1 279.

【责任编辑:晏如松】



* 文章编号:1000-5811(2016)02-0118-05

快速黏度分析仪与旋转流变仪 测定淀粉黏度特性的对比

黄峻榕, 唐晓东, 蒲华寅

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:分析比较了快速黏度分析仪和旋转流变仪在薯类、豆类和谷类淀粉黏度性质测定方面的差异. 结果显示:与快速黏度分析仪的测定值相比,旋转流变仪测得的不同淀粉糊化温度值低 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}$,不同淀粉峰值黏度值高 $0\sim 335\text{ cP}$. 两种仪器的测定结果与变温速率的关系一致:变温速率大,测得的淀粉糊化温度和峰值黏度高;变温速率小,测得的淀粉糊化温度和峰值黏度低. 由此可知,淀粉的黏度特性不仅与淀粉的种类有关,还与测试的仪器以及测试的条件有很大的关系. 因此,在进行淀粉黏度测定时,需要将淀粉种类、测试仪器以及测试条件综合起来考虑以确保讨论结果更科学.

关键词:快速黏度分析仪; 旋转流变仪; 淀粉; 黏度

中图分类号:TS231

文献标志码: A

Comparison of rapid viscosity analyzer and rotational rheometer on starch pasting properties

HUANG Jun-rong, TANG Xiao-dong, PU Hua-yin

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

Abstract: Pasting properties of tuber, legume and cereal starches were determined and compared by using rapid viscosity analyzer (RVA) and rotational rheometer, respectively. The pasting temperatures and the peak viscosities of different starches obtained by rotational rheometer were $1\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ lower and $0\sim 335\text{ cP}$ higher than those by RVA, respectively. For these two kinds of instruments, the relationship between the results and the cooking (heating/cooling) rate is consistent: the pasting temperature and the peak viscosity were higher when measured at higher cooking rate. It can be seen that starch pasting properties were related not only to type of starch, but also to instrument and testing condition. Therefore, it is more scientific to consider these three factors together in the discussion of results.

Key words: rapid viscosity analyzer; rotational rheometer; starch; viscosity

* 收稿日期:2016-02-15

基金项目:国家自然科学基金项目(31371786); 陕西农产品加工技术研究院科研计划项目(NYY-090101)

作者简介: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

0 引言

黏度是淀粉在糊化过程中的一种重要的性质。目前,淀粉黏度测定仪器主要有布拉班德黏度仪、快速黏度仪和旋转流变仪,关于前两种仪器的对比研究已有报道^[1-4]。Thiewes 等^[5]发现布拉班德黏度仪和快速黏度分析仪在测定马铃薯、蜡质玉米和小麦淀粉黏度性质方面的差异性不显著。Defenbaugh 等^[6]通过研究得出的结论是,升温速率与布拉班德黏度仪和快速黏度分析仪测定的淀粉黏度值有很大的相关性。Mert 等^[7]发现通过旋转流变仪测定玉米淀粉流变性质的同时,也可以快速、准确地得到其黏度参数值。张智明等^[8]总结了旋转流变仪在食品中的广泛应用,并介绍了其基本工作原理。但有关快速黏度分析仪与旋转流变仪对比的研究尚未见报道。

本研究用这两种仪器分别测试薯类、豆类和谷类淀粉的黏度特性,并对结果进行对比分析,研究结果可为今后淀粉黏度特性的研究和产品开发提供理论支持。

1 实验部分

1.1 实验材料

马铃薯淀粉(青海威思顿薯业集团有限责任公司);红薯淀粉(北京德众嘉鑫经贸有限公司);木薯淀粉(上海禾煜贸易有限公司);绿豆淀粉(西安香再来调味品厂);豌豆淀粉(成都扬天食品有限公司);小麦淀粉(上海禾煜贸易有限公司);荞麦淀粉(榆林市新田源集团富元淀粉有限公司);玉米淀粉(上海禾煜贸易有限公司)。

1.2 主要仪器设备

快速黏度分析仪(RVA-TecMaster,瑞典波通瑞华科学仪器公司,如图 1 所示);旋转流变仪(AR-2000,美国 TA 公司,如图 2 所示)。

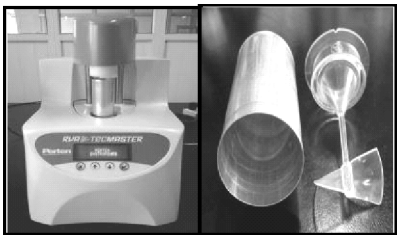


图 1 快速黏度分析仪(左)及其样品盒与搅拌桨(右)

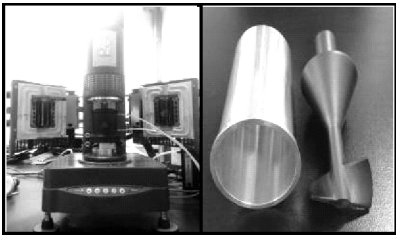


图 2 旋转流变仪(左)及其样品盒与搅拌桨(右)

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

用蒸馏水配制 5%(w/w,以干基计)的淀粉乳 28 g,分别置于快速黏度分析仪和旋转流变仪的专用测量杯中。

1.3.2 测试程序

本研究采用了两种不同的程序来分析两种仪器在不同种类淀粉黏度特性测定方面的差异,表 1、表 2 分别为两种测试程序的设定值,图 3 为两种测试程序的温度控制曲线图。

表 1 测试程序 1(变温速率 12 °C/min)

时间	类别	设定值
00:00:00	温度	50 °C
00:00:00	转速	960 r/min
00:00:10	转速	160 r/min
00:01:00	温度	50 °C
00:04:42	温度	95 °C
00:07:12	温度	95 °C
00:11:00	温度	50 °C
00:13:00	测试结束	50±1 °C

表 2 测试程序 2(变温速率 6 °C/min)

时间	类别	设定值
00:00:00	温度	50 °C
00:00:00	转速	960 r/min
00:00:10	转速	160 r/min
00:01:00	温度	50 °C
00:08:30	温度	95 °C
00:13:30	温度	95 °C
00:21:00	温度	50 °C
00:23:00	测试结束	50±1 °C

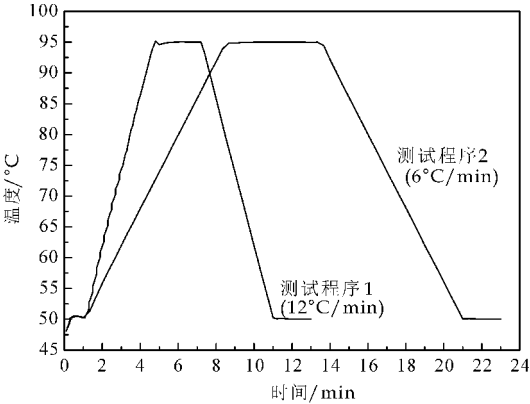


图 3 两种测试程序的温度控制曲线图

2 结果与讨论

2.1 两种仪器的区别

快速黏度仪和旋转流变仪都是一种由计算机控制,配有专用软件的旋转式黏度测试仪.它们都能快速升温/冷却,准确调节搅拌器的转速,同时保证试样温度均匀一致.这两种仪器共同的优点在于样品用量少,测定过程短^[9].两者在黏度单位、测定范围等方面有所不同(如表 3 所示).

表 3 快速黏度分析仪与旋转流变仪的区别	
快速黏度分析仪	旋转流变仪
黏度单位	cP Pa·s(1Pa·s=10 ³ cP)
样品盒/搅拌桨	薄,一次性使用 厚,重复使用
温度范围	0℃~99℃ -5℃~150℃
黏度范围	40~12 000 cP 10 ⁻³ ~10 ⁴ Pa·s
应用范围	物质黏度测定 物质黏度与流变测定
测定精度	+ ++
系统维护	+ ++
运行成本	+ ++
价格范围	+ ++

注:“+”表示难易及高低.

2.2 两种仪器测定 8 种淀粉的黏度曲线

对 8 种淀粉的测定结果表明:同一种淀粉通过两种仪器(快速黏度分析仪和旋转流变仪)测定可得到相近的黏度曲线,如图 4、图 5 所示.根据 Schoch 等^[10]对黏度曲线的分类,马铃薯淀粉的黏度曲线为 A 型,有明显黏度峰,且在温度到达峰值黏度后,黏度快速大幅降低.红薯、木薯和玉米淀粉的黏度曲线为 B 型,峰值黏度较低,之后黏度下降且幅度较小.绿豆、豌豆和小麦淀粉的黏度曲线为 C 型,没有明显的黏度峰,在加热过程中,黏度保持稳定,在冷却时黏度升高.在测定程序相同的情况下,快速黏度分析仪测得的淀粉黏度曲线与旋转流变仪测得的淀粉黏度曲线存在微小的差异,这种差异与仪器的测定精度有关(如表 3 所示).

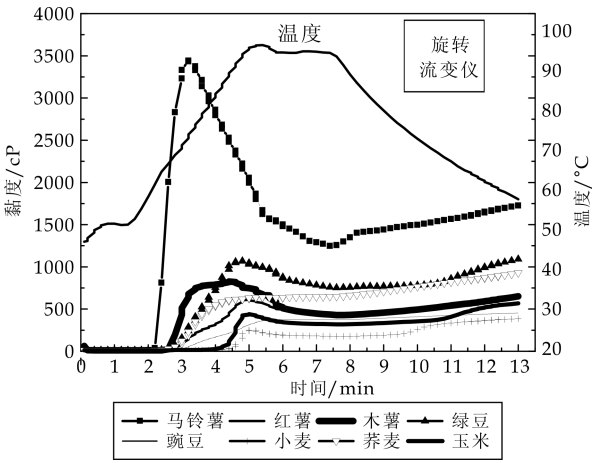
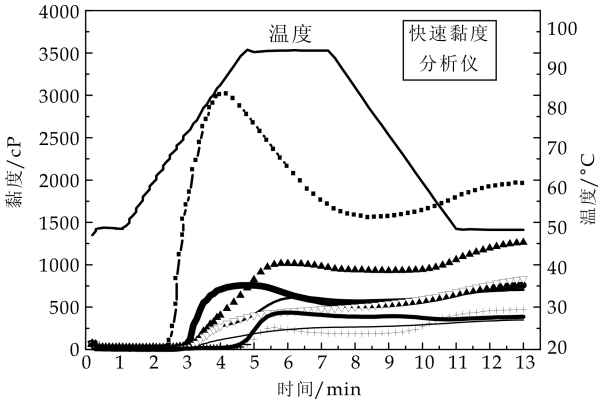


图 4 两种仪器测定 8 种淀粉的黏度曲线(程序 1,12℃/min)

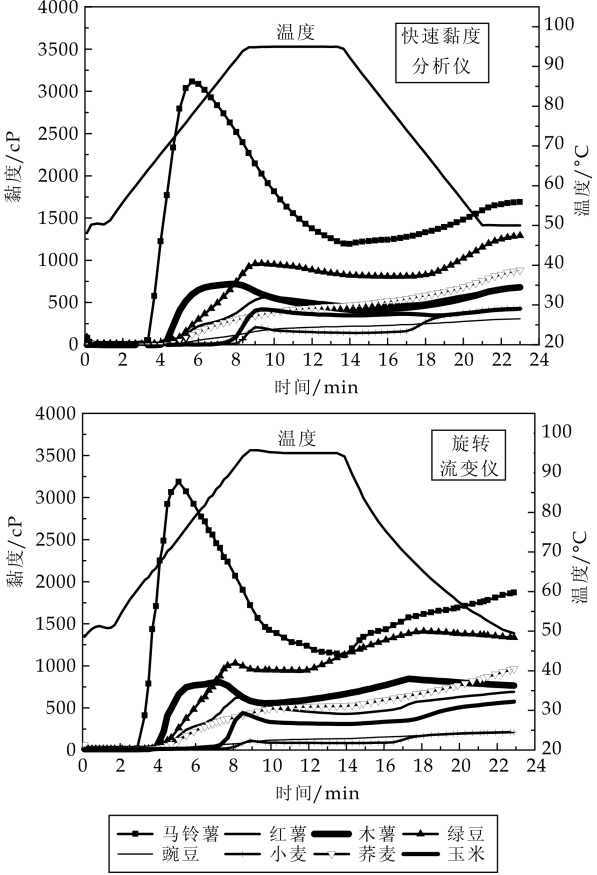


图 5 两种仪器测定 8 种淀粉的黏度曲线(程序 2,6℃/min)

2.3 两种仪器测定 8 种淀粉的糊化温度

淀粉的糊化温度是淀粉黏度性质最重要的参数指标之一.从表 4 可以看出,在 8 种淀粉中,马铃薯淀粉的糊化温度最低(62.1℃~69.5℃),小麦淀粉的糊化温度最高(91.6℃~95.5℃),这与廖卢艳等^[11]的发现一致.快速黏度分析仪与旋转流变仪测得的不同种类淀粉的糊化温度随变温速率的变化关系是一致的,变温速率大,测得的淀粉糊

化温度高;变温速率小,测得的淀粉糊化温度低.

表 4 两种仪器测定 8 种淀粉的糊化温度(℃)

淀粉	程序 1(变温速率 12 ℃/min)			程序 2(变温速率 6 ℃/min)		
	快速黏度 分析仪	旋转流 变仪	差值	快速黏度 分析仪	旋转流 变仪	差值
马铃薯	69.5±0.3	67.2±0.4	2.3	64.4±0.6	62.1±0.3	2.3
红薯	80.6±0.1	73.6±0.7	7	72.3±0.2	69.3±0.2	3
木薯	75.8±0.2	69.4±0.3	6.4	69.4±0.0	65.1±0.7	4.3
绿豆	79.0±0.6	71.0±0.2	8	72.3±0.1	68.5±0.1	3.8
豌豆	80.0±0.4	76.3±0.2	3.7	73.5±0.5	71.9±0.0	1.6
小麦	95.5±0.4	93.5±0.1	2	92.6±0.3	91.6±0.0	1
荞麦	77.4±0.5	74.6±0.0	2.8	72.3±0.2	68.5±0.4	3.8
玉米	92.5±0.0	89.2±0.0	3.3	90.3±0.3	86.7±0.5	3.6

Uriyapongson 等^[12]也报道过低的升温速率下测得淀粉糊化温度较小.这是由于变温速率较小时,淀粉颗粒受热搅拌时间较长,达到颗粒开始膨胀时的温度较低.而在相同的测试程序下,快速黏度分析仪测得的不同种类淀粉的糊化温度要比旋转流变仪测定结果高 1℃~8℃.这与两种仪器测定 8 种淀粉到达糊化温度所需时间有关:时间越长,糊化温度越高,反之亦然(如表 5 所示).

表 5 两种仪器测定 8 种淀粉到达糊化温度所需时间(min)

淀粉	程序 1(变温速率 12 ℃/min)			程序 2(变温速率 6 ℃/min)		
	快速黏度 分析仪	旋转流 变仪	差值	快速黏度 分析仪	旋转流 变仪	差值
马铃薯	2.6	2.6	0	3.4	3.2	0.2
红薯	3.5	3	0.5	4.7	4.4	0.3
木薯	3.1	2.7	0.4	4.2	3.7	0.5
绿豆	3.4	2.8	0.6	4.7	4.3	0.4
豌豆	3.5	3.3	0.2	4.9	4.8	0.1
小麦	4.8	4.7	0.1	8.1	8	0.1
荞麦	3.2	3.2	0	4.7	4.3	0.4
玉米	4.5	4.4	0.1	7.7	6.9	0.8

2.4 两种仪器测定 8 种淀粉的峰值黏度

淀粉的峰值黏度是区别淀粉性质最重要的特征参数.从图 6、图 7 可以看出,马铃薯淀粉的峰值黏度最高,文献中也报道了马铃薯淀粉的峰值黏度高于豌豆、绿豆、小麦和玉米淀粉^[13-15].快速黏度分析仪与旋转流变仪测得的不同种类淀粉的峰值黏度随变温速率的变化关系是一致的,变温速率大,测得的淀粉峰值黏度高;变温速率小,测得的淀粉峰值黏度低.这是由于变温速率大,即升温速度快,淀粉颗粒膨胀快,淀粉的峰值黏度高.

在相同的测试程序下,快速黏度分析仪测得淀粉的峰值黏度要比旋转流变仪测定结果低 0~335

cP(如图 7 所示),这一现象与 Suh 等^[16]的研究结果一致.这与两种仪器测定 8 种淀粉到达峰值黏度所需时间有关:时间越长,到达峰值黏度时的温度越高(如表 6 所示),表现出的黏度值越低,反之亦然(如表 7 所示).

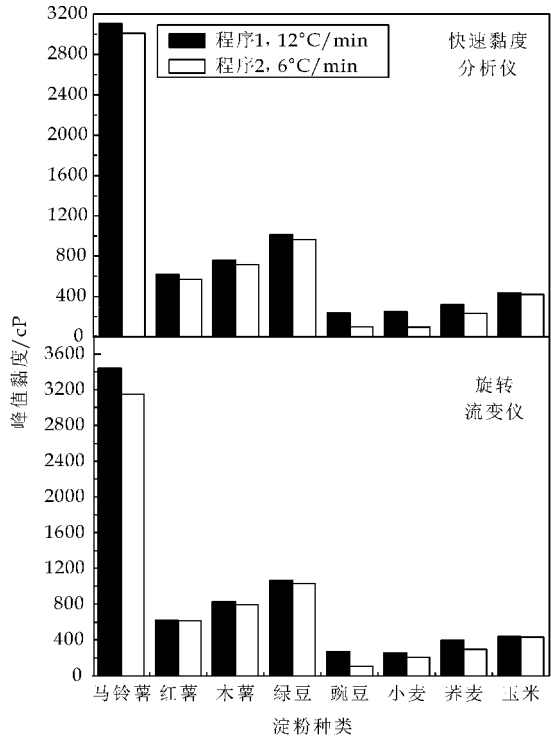


图 6 两种仪器测定 8 种淀粉的峰值黏度图

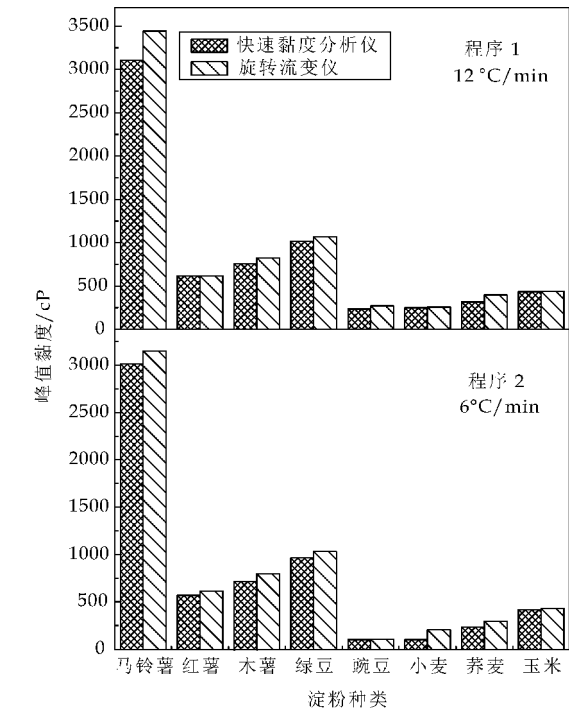


图 7 两种测试程序下 8 种淀粉的峰值黏度图

表 6 两种仪器测定 8 种淀粉到达峰值
黏度时的温度(℃)

淀粉	程序 1(变温速率 12 ℃/min)			程序 2(变温速率 6 ℃/min)		
	快速黏度 分析仪	旋转流 变仪	差值	快速黏度 分析仪	旋转流 变仪	差值
马铃薯	88.7	73.6	15.1	78.3	71.9	6.4
红薯	95.4	95.0	0.4	94.9	93.2	1.7
木薯	94.7	89.5	5.2	89.9	84.2	5.7
绿豆	95.0	93.3	1.7	94.9	93.0	1.9
豌豆	95.4	93.8	1.6	90.7	89.4	1.3
小麦	94.9	94.6	0.3	94.7	93.9	0.8
荞麦	89.5	87.8	1.7	85.0	82.5	2.5
玉米	95.0	93.7	1.3	94.6	93.0	1.6

表 7 两种仪器测定 8 种淀粉到达峰值
黏度所需时间(min)

淀粉	程序 1(变温速率 12 ℃/min)			程序 2(变温速率 6 ℃/min)		
	快速黏度 分析仪	旋转流 变仪	差值	快速黏度 分析仪	旋转流 变仪	差值
马铃薯	4.2	3.1	1.1	5.7	4.8	0.9
红薯	6.3	4.9	1.4	9.7	8.1	1.6
木薯	4.9	4.4	0.5	7.5	6.9	0.6
绿豆	6	4.7	1.3	9.2	8.1	1.1
豌豆	6	4.7	1.3	9.3	7.6	1.7
小麦	5.6	5	0.6	8.8	8.4	0.4
荞麦	4.2	3.5	0.7	6.8	6.6	0.2
玉米	6	4.7	1.3	9.2	8.4	0.8

3 结论

通过对比快速黏度分析仪与旋转流变仪测定 8 种原淀粉的黏度特性,得到以下结论:

- (1)快速黏度分析仪测得的不同淀粉糊化温度值高于旋转流变仪的测定值。
- (2)快速黏度分析仪测得的不同淀粉峰值黏度值低于旋转流变仪的测定值。
- (3)两种仪器的测定结果与变温速率的关系一致:变温速率大,测得的淀粉糊化温度和峰值黏度高;变温速率小,测得的淀粉糊化温度和峰值黏度低。

淀粉的黏度性质不仅仅与淀粉的种类有关,还与测试的仪器以及测试的条件有很大的关系。因此,在进行淀粉黏度测定时,为了得到最佳的测定结果,需要根据样品的黏度范围合理选择测试的仪器以及测试的条件。

参考文献

[1] Pérez E E,Breene W M,Bahnassey Y A. Ariations in the gelatinization profiles of cassava, sagu and arrowroot n-ative starches as measured with different thermal and me-

chanical methods[J]. Starch,1998,50(2-3):70-72.

[2] Wrigley C W,Booth R I,Bason M L,et al. Rapid visco an-alyser: Progress from concept to adoption [J]. Cereal Foods World,1996,41(1):6-11.

[3] 李 娜,张英华. 用 RVA 仪分析玉米淀粉的糊化特性[J]. 中国粮油学报,2011,26(6):20-24.

[4] 何 敏,董建军,陆 健,等. 使用快速黏度分析仪(RVA)预测大麦预发芽损伤及其影响因素[J]. 食品与发酵工业, 2011,37(12):119-124.

[5] Thiewes H J,Steeneken P A M. Comparison of the bra-bender viskograph and the rapid visco analyser. 1. statisti-cal evaluation of the pasting profile [J]. Starch-Stärke, 1997,49(3):85-92.

[6] Deffenbaugh L B,Walker C E. Comparison of starch pas-ting properties in the brabender viscoamylograph and the rapid visco-analyzer[J]. Cereal Chem, 1989, 66(6): 493-499.

[7] Mert B,Gonzalez D,Campanella O H. A new method to determine viscoelastic properties of corn grits during cook-ing and drying[J]. Journal of Cereal Science,2007,46(1): 32-38.

[8] 张智明,张 虹,毕艳兰,等. 旋转流变仪在油脂研究中的应用[J]. 中国油脂,2013.38(9):1-6.

[9] Limpisit P,Jindal V K. Comparison of rice flour pasting properties using brabender viscoamylograph and rapid vis-co analyser for evaluating cooked rice texture[J]. Starch-Stärke,2002,54(8):350-357.

[10] Schoch T J,Maywald E C. Preparation and properties of various legume starches[J]. Cereal Chem,1968,45(6): 564-573.

[11] 廖卢艳,吴卫国. 不同淀粉糊化及凝胶特性与粉条品质的关系[J]. 农业工程学报,2014,30(15):332-338.

[12] Uriyapongson J,Rayas Duarte P. Comparison of yield and properties of amaranth starches using wet and dry-wet milling processes [J]. Cereal Chemistry, 1994, 71(6):571-577.

[13] 刘勤生,刘丽娜,徐璐璐,等. 3 种淀粉黏度特性的比较 [J]. 农业机械,2011(6):86-89.

[14] 马冰洁,唐洪波,马 玲,等. 马铃薯淀粉糊的黏度性质 [J]. 东北林业大学学报,2006,34(4):73-75.

[15] 任顺成,李翠翠,邓颖颖,等. 鹰嘴豆、饭豆、绿豆淀粉性质的比较[J]. 中国粮油学报,2011,26(1):61-64.

[16] Suh D S,Jane J. Comparison of starch pasting properties at various cooking conditions using the micro visco-amy-lo-graph and the rapid visco analyser[J]. Cereal Chemis-try,2003,80(6):745-749.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0123-05

十株益生菌发酵液降脂能力研究

吕嘉枋, 王霄鹏, 闫亚梅, 李文娟, 杜冰冰

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:研究了对胆固醇和甘油三酯降解效果较好的益生菌降解能力,并采用高碘酸氧化法测定甘油含量,研究上清液不同组分降解能力.结果表明:胆固醇降解实验中,LB,LC,LP,LGG,LCP,EF 上清液均有较好的降解能力,LB 发挥降解作用的物质大部分为多糖类物质,LC,LP,LGG,LCP 大部分为蛋白质,EF 则全部为多糖类物质.甘油三酯降解实验中,LB,LC,LR,Bb-12 上清液均有较好的降解能力,上清液中活性物质均为脂类物质,EF 上清液无降解能力.甘油降解实验中,LC,LP,LCP 对甘油具有较好的分解利用能力,其上清液中发挥降解作用的物质均有蛋白质,LC 和 LP 的脂类物质也有较好降解作用.

关键词:益生菌;降脂特性;降脂能力

中图分类号:TS201.3 **文献标志码:**A

Research on lipid-lowering ability of the ten strains of probiotic fermentation broth

LV Jia-li, WANG Xiao-peng, YAN Ya-mei, LI Wen-juan, DU Bing-bing

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

Abstract: This paper discusses degradation ability of probiotics which have a good degradation effect on cholesterol and triglyceride. The glycerin content was detected by using periodate oxidation method and the degradation of different components in supernatant was also studied. The result shows that the supernatants of LB,LC,LP,LGG,LCP,EF have a good degradation ability in cholesterol degradation experiment, the substances in LB that exerts degradation function are mainly polysaccharides, whereas they are mostly proteins in LC,LP,LGG,LCP. However,for EF,they are all for polysaccharides. The supernatants of LB,LCP,EF have a good ability to degrade triglyceride. And the active substances of the supernatant are all lipids,while there is no degradation in EF supernatant. LC,LP,LCP have a good degradation ability for glycerol in glycerol degradation experiments. And their active substances in the supernatant are all proteins. It is also shown that the lipids of LC,LP have a good degradation ability.

Key words: probiotics; lipid-lowering features; lipid-lowering mechanism

* 收稿日期:2016-01-21
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2011KTCQ03-08)
作者简介:吕嘉枋(1964—),女,陕西三原人,教授,研究方向:应用微生物学

0 引言

目前,高血脂症的患者极为普遍,它包括高胆固醇血症、高甘油三脂血症及复合性高血脂症,这是导致动脉粥样硬化和冠心病的主要因素之一^[1-4]. 国内外研究表明,益生菌可以帮助营养物质的消化吸收,预防和治疗某些疾病如肠道综合症、呼吸道感染,同时也具有较强的降脂能力. Gilliland 等^[5]认为,乳酸菌可以直接吸收胆固醇至细胞膜, Klaver 等^[6-9]认为在胆盐存在的情况下益生菌生成的胆盐水解酶将胆盐分解,使其与胆固醇发生共沉淀.

本文从之前研究的 10 株益生菌中分别挑选出 6 株对胆固醇降解效果较好和 5 株对甘油三脂降解效果较好的益生菌,对其降脂机理进行初步研究.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

(1)材料:保加利亚乳杆菌(*Lactobacillus bulgaricus* 简称 LB),嗜酸乳杆菌(*Lactobacillus acidophilus* 简称 LA),植物乳杆菌(*Lactobacillus Plantarum* 简称 LP),乳双歧杆菌(*Bifidobacterium animalis subsp. lactis* Bb-12 简称 Bb-12),鼠李糖乳杆菌(*Lactobacillus rhamnosus* 简称 LGG),副干酪乳杆菌(*Lactobacillus paracasei* 简称 LCP),粪链球菌(*Enterococcus faecalis* 简称 EF),嗜热链球菌(*Streptococcus thermophilus* 简称 ST),干酪乳杆菌(*Lactobacillus casei* 简称 LC),罗伊氏乳杆菌(*Lactobacillus reuteri* 简称 LR),由陕西科技大学食品与生物工程学院微生物研究室提供.

(2)试剂:冰醋酸(分析纯);西安三浦精细化工厂;胆固醇(分析纯);甘油(分析纯);蔗糖酯(分析纯);乙二醇(分析纯);高碘酸钠(分析纯);乙醇(分析纯);乙酸乙酯(分析纯);硫酸铵(分析纯);胆固醇试剂盒和甘油三酯试剂盒,长春汇力生物技术有限公司;猪油(自制).

1.2 仪器与设备

DHP9080 电热恒温培养箱,上海佳胜实验设备有限公司;LS-C50L 型立式压力蒸汽灭菌锅,江阴滨江医疗设备厂;UV-2600 紫外可见分光光度计,尤尼柯仪器有限公司;冷冻离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;SW-CJ-1D 型单人净化工作

台,苏净集团安泰公司.

1.3 培养基

(1)MRS 培养基:蛋白胨 10 g,牛肉膏 5 g,柠檬酸二胺 2 g,酵母膏 10 g,葡萄糖 20 g,Tween-80 1 mL,乙酸钠 5 g,磷酸氢二钾 2 g,硫酸镁 0.58 g,硫酸锰 0.25 g,蒸馏水 1 000 mL,pH 值 6.0,在 121 °C 灭菌 20 min.

(2)胆固醇(TC)培养基:准确称量 0.1 g 胆固醇于小烧杯,加入 1 mL Tween-80,0.1 g 蔗糖酯,搅拌均匀后加入 5.0 mL 冰乙酸,边加热边搅拌至充分溶解,超声处理 15 min 后再加入 MRS 培养基中,边加边搅拌,使胆固醇浓度为 0.1 g/L,然后加入 0.2% 巯基乙酸钠,调 pH 值至 6.0,121 °C 灭菌 15 min.

(3)甘油三酯(TG)培养基:将 Tween-80 与猪油按 1:5 比例混合,边加热边搅拌至充分溶解,保温 5 min 后乳化,得到甘油三酯胶束.将 6% 的比例将甘油三酯胶束加入 MRS 培养基中,边加边搅拌,然后加入 0.2% 巯基乙酸钠,调 pH 值为 6.0,121 °C 灭菌 15 min.

(4)甘油培养基:在 MRS 培养基中加入 2% 甘油,调节 pH,121 °C 灭菌 20 min.

1.4 实验方法

1.4.1 益生菌降解脂机理初步探究

(1)上清液降解能力^[10]:将益生菌在 MRS 培养基中培养 24 h、48 h 后,5 000 r/min 离心 10 min,得到上清液,过滤除菌后加入胆固醇或甘油三酯胶束,37 °C 保温 24 h,离心取上清液,以未接种的高脂培养基为对照,测定胆固醇或甘油三酯含量.

(2)菌体移除能力:将菌接种到高脂培养基培养 48 h 后取 5 mL,6 000 r/min 离心 10 min,弃去上清液,沉淀用无水乙醇反复洗涤 3 次后溶于 pH 值为 7 的磷酸盐缓冲液,离心,弃上清液,加入无水乙醇超声破碎,离心后摇匀,以普通培养基培养的菌为对照,测定细胞破碎液中胆固醇和甘油三酯量.

1.4.2 益生菌上清液降脂机理初步探究^[11]

为了探究上清液中发挥降脂作用的物质,采用乙醇抽提多糖,乙酸乙酯萃取脂类,硫酸铵沉淀蛋白质的方法对其进行初步鉴定.同时,通过加入 12% 的三氯乙酸处理上清液除去蛋白质进一步研究有效成分性质.

(1)乙醇抽提多糖:向上清液加入三氯乙酸使

其终体积为 12%,4℃静置 24 h 后离心,弃去沉淀,上清液透析两天,得到脱蛋白液.将 95%的乙醇加入脱蛋白液,使其终体积为 75%,4℃静置 24 h 后 9 000 r/min 离心 10 min,弃去上清液,用蒸馏水溶解沉淀,置于一 20 ℃ 保存备用.

(2)乙酸乙酯抽提脂类:将乙酸乙酯与上清液按 1:3 比例向上清液加入乙酸乙酯,倒入分液漏斗,静置待分层,连续萃取三次,收集上清液,旋转蒸发掉乙酸乙酯,用蒸馏水溶解剩余物质,置于一 20 ℃ 保存备用.

(3)硫酸铵沉淀蛋白质:向上清液加入硫酸铵,使其饱和度达到 60%,4 ℃ 静置 24 h,12 000 g 离心 10 min,用蒸馏水溶解沉淀后 4 ℃ 透析两天,置于一 20 ℃ 保存备用.

为了进一步研究上清液蛋白质降脂能力,向上清液加入三氯乙酸使其终体积为 12%,4 ℃ 静置 24 h 后离心,弃去沉淀,上清液透析两天,测定其降脂能力.

1.4.3 胆固醇及甘油三酯含量测定

取 2 mL 发酵液于离心管中,6 000 r/min 离心 10 min;取 1 mL 上清液于离心管中,加入 1 mL 无水乙醇振荡处理 5 min,10 000 r/min 离心 10 min;取 1 mL 上清液于离心管中,加入 4 mL 无水乙醇振荡处理 5 min,10 000 r/min 离心 10 min;取上清液 1 mL 按胆固醇及甘油三酯试剂盒进行测定.

1.4.4 益生菌对两种碳源的利用比较

将 MRS 培养基中葡萄糖用甘油代替,以不加葡萄糖为空白,MRS 培养基为对照,接种后在最适温度下培养 24 h,比较益生菌生长情况.

1.5 测定方法

(1)胆固醇含量测定方法:总胆固醇试剂盒^[12].

(2)甘油三酯含量测定方法:甘油三酯试剂盒^[13,14].

(3)甘油测定方法:高碘酸氧化法^[15].

2 结果与讨论

2.1 益生菌对胆固醇的降解能力

2.1.1 益生菌降解胆固醇机理

关于益生菌降解胆固醇的机理,学者们提出了不同的假说,如在胆盐存在的情况下胆盐的脱结合,共沉淀,吸收等^[16,17].本研究在不添加胆盐情况下探究其降解机理.

由表 1 可知,挑选出降解率在 10%以上的 6 株菌其上清液均有较好的胆固醇降解能力,其中 LC 和 LP 效果较好,分别为 46.52 mg/L,23.04 mg/L. LB,LCP,EF 菌体本身对胆固醇也有一定的降解能力,其中 LB 效果最好,为 28.18 mg/L,可能由于菌体的吸收或吸附作用.

表 1 上清液和菌体降解胆固醇能力比较		
菌株	上清液降解量/(mg/L)	菌体移除量/(mg/L)
LB	10.00±0.95	28.18±4.38
LC	46.52±3.16	0
LP	23.04±1.57	0
LGG	17.40±1.62	0
LCP	14.29±0.91	6.69±0.46
EF	12.37±0.58	6.13±0.89

2.1.2 上清液对胆固醇的降解能力

为了探究上清液降脂作用,分别用 24 h 和 48 h 的上清液测定其胆固醇降解能力,如图 1 所示.

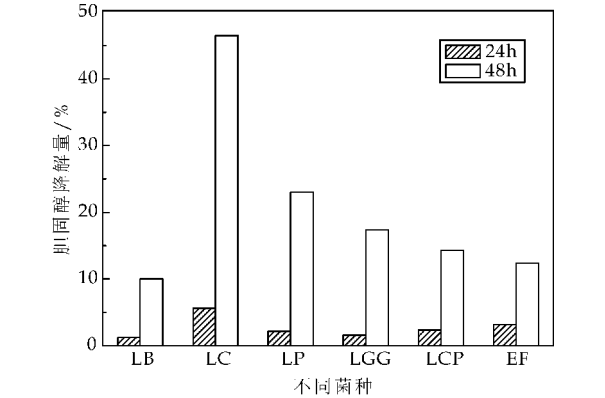


图 1 上清液对胆固醇的降解能力

由图 1 可以看出,24 h 上清液的降解胆固醇能力较弱,48 h 降解效果较好,表明发挥降解作用的物质大部分为次级代谢产物.

2.1.3 上清液不同组分降解胆固醇的能力

为进一步确定发挥降解胆固醇作用物质的性质,分别抽提多糖、蛋白质、脂类 3 大类物质,测其胆固醇降解效果,如图 2 所示.

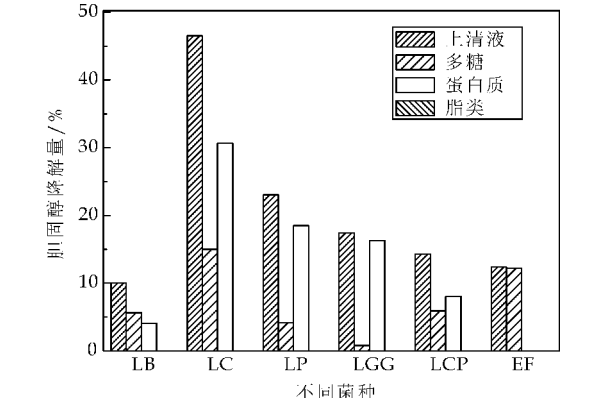


图 2 上清液不同组分降解胆固醇能力

由图 1 和图 2 可以看出, LB 上清液发挥降解胆固醇作用的物质大部分为多糖类物质, LC, LP, LGG, LCP 大部分为蛋白质, EF 则全部为多糖类物质, 且这些物质基本均为次级代谢产物. 其中, LC 上清液中蛋白质和多糖的胆固醇降解率最高, 分别为 31.28% 和 15.71%. 上清液加入三氯乙酸后, 其降解能力下降程度与蛋白质降解程度一致.

2.2 益生菌对甘油三酯的降解能力

2.2.1 益生菌降解甘油三酯的能力

甘油三酯作为血液中的一种脂肪类物质, 大部分是从饮食中获得的. 目前关于益生菌降解甘油三酯机理国内外研究很少, 推断可能与胆固醇降解机理类似, 但国内外相关报道较少. 本实验通过上清液物质及菌体本身两方面探究其机理.

由表 2 可知, 挑选出降解率在 10% 以上的 5 株菌中, 4 株菌上清液均有较好的胆固醇降解能力, 其中 LR 效果最好, 为 0.99 g/L, 而 EF 上清液无降解能力. 5 株菌菌体本身对甘油三酯也有一定的降解能力, 其中 Bb-12, EF, LR 效果较好, 分别为 0.96 g/L, 0.86 g/L, 0.75 g/L, 可能由于菌体的吸收或者吸附作用.

表 2 上清液和菌体降解甘油三酯能力比较		
菌株	上清液降解量/(g/L)	菌体移除量/(g/L)
LB	0.31±0.07	0.32±0.08
LC	0.47±3.16	0.37±0.12
Bb-12	0.27±0.04	0.96±0.21
EF	0	0.86±0.15
LR	0.99±0.16	0.75±0.07

2.2.2 上清液对甘油三酯降解的能力

为了探究上清液降脂作用, 分别用 24 h 和 48 h 的上清液测定其甘油三酯降解能力, 如图 3 所示.

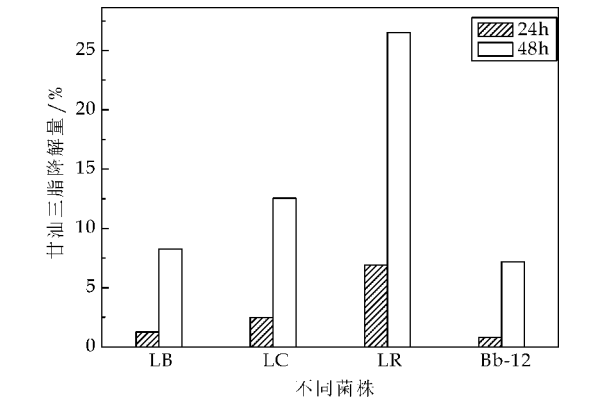


图 3 上清液对甘油三酯降解的能力

由图 3 可以看出, 24 h 上清液的降解甘油三酯能力较弱, 48 h 降解效果较好, 表明发挥降解作用的物质大部分为次级代谢产物.

2.2.3 上清液不同组分降解甘油三酯的能力

为进一步确定发挥降解甘油三酯作用物质的性质, 分别抽提脂类、蛋白质、多糖三大类物质, 测其甘油三酯降解效果, 如图 4 所示.

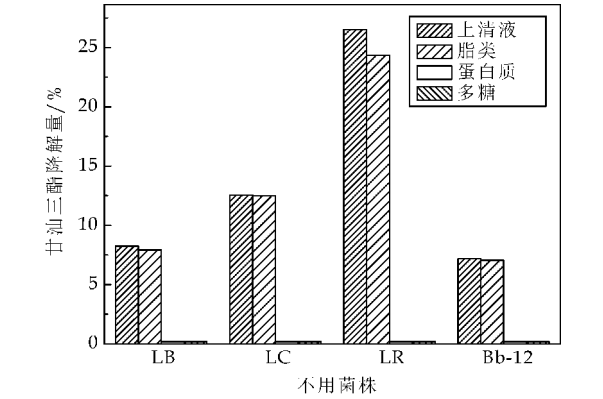


图 4 上清液不同组分降解甘油三酯的能力

由图 3 和图 4 可以看出, LB, LC, LR, Bb-12 上清液中发挥降解甘油三酯作用的物质均为脂类物质, 且这些物质基本上都为次级代谢产物. 其中, LR 上清液中脂类对甘油三酯降解率最高, 为 24.35%. 上清液加入三氯乙酸后, 其降解能力下降程度与蛋白质降解程度一致.

2.3 益生菌对甘油的降解机理

甘油三酯是由 3 分子长链脂肪酸和甘油形成的脂肪分子. 减少食物中甘油的来源可以间接减少甘油三酯的合成, 降低血脂含量.

2.3.1 益生菌对两种碳源的利用

目前并无研究表明益生菌可以分解甘油. 实验表明, 甘油可以作为某些微生物生长过程中的碳源. 本研究从碳源出发, 探究益生菌生长是否可以利用甘油作为唯一碳源, 如图 5 所示.

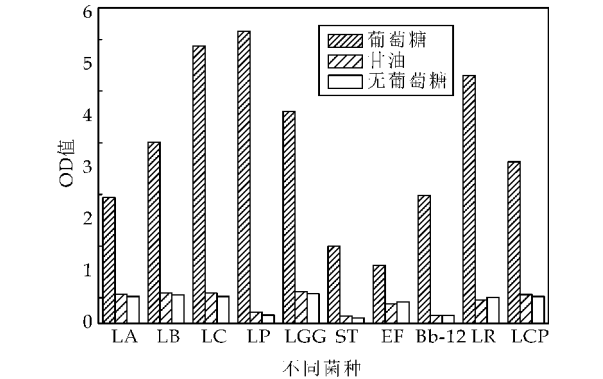


图 5 益生菌对两种碳源的利用比较

由图 5 可知, 益生菌在用甘油代替葡萄糖的 MRS 培养基和不添加葡萄糖的 MRS 培养基中生长差异较小, 表明益生菌并不能利用甘油作为唯一碳源.

2.3.2 益生菌对甘油的降解能力

将甘油加入 MRS 培养基后,探究益生菌对甘油是否有分解利用能力,结果如图 6 所示.

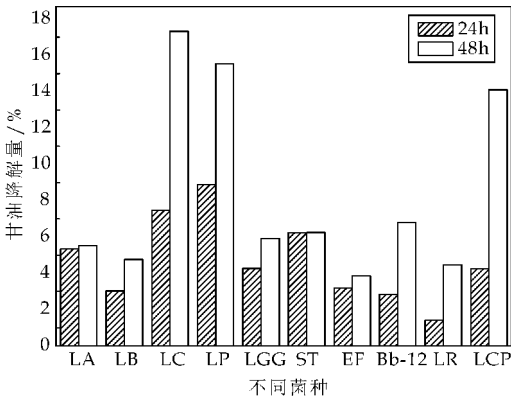


图 6 甘油降解能力

由图 6 可知,LC,LP,LCP 对甘油具有较好的分解利用能力,分别为 17.32%,15.54%,14.11%,对比 24 h 与 48 h 发现,益生菌生长过程中会利用部分甘油,但并不是作为碳源利用,推测可能与细胞膜有关;48 h 甘油降解量较 24 h 高,表明益生菌在稳定期能产生某些具有甘油降解活性的物质.

2.3.3 上清液对甘油的降解能力

为了探究上清液的降脂作用,分别用 24 h 和 48 h 的上清液测定其甘油降解能力,如图 7 所示.

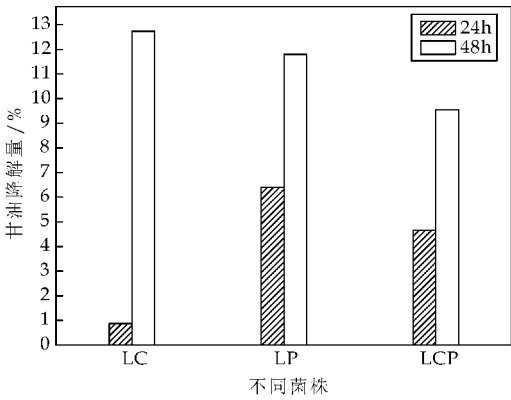


图 7 上清液对甘油的降解能力

由图 7 可以看出,24 h 上清液降解甘油的能力较弱,48 h 降解效果较好,表明 LC 发挥降解作用的物质大部分为次级代谢产物,LP 和 LCP 初级代谢产物也有一定降解作用.与图 6 对比发现,LC 降解的甘油中有 6% 的甘油可能与其本身生长有关,具体机理有待进一步研究.

2.3.4 上清液不同组分对甘油的降解能力

为进一步确定发挥甘油降解作用物质的性质,分别抽提脂类、蛋白质、多糖 3 大类物质,测其甘油降解效果,如图 8 所示.

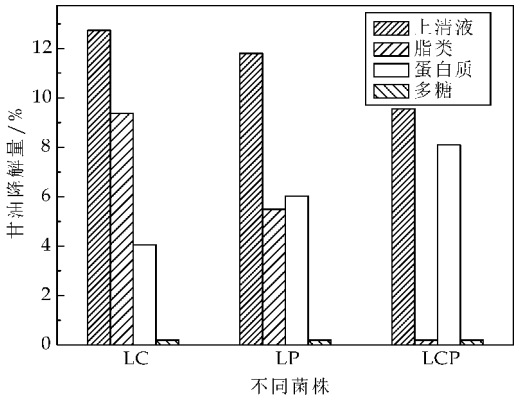


图 8 上清液不同组分对甘油的降解能力

由图 8 可以看出,LC,LP,LCP 上清液中发挥甘油降解作用的物质均有蛋白质,LC 和 LP 的脂类物质也有较好的降解作用.对比图 7 可以发现,LC 活性物质为初级代谢产物,LP 和 LCP 活性物质均有初级代谢产物和次级代谢产物.其中,LC 上清液中脂类对甘油降解率最高,为 9.37%.上清液加入三氯乙酸后,其降解能力下降程度与蛋白质降解程度一致.

3 结论

本文从胆固醇、甘油三酯、甘油三个方面研究了益生菌的降脂能力.结果表明:胆固醇降解实验中,6 株菌上清液均有较好的降解能力,其活性物质主要为蛋白质和多糖类物质,且大部分为次级代谢产物,LB,LCP,EF 菌体对胆固醇也有一定的移除能力,其中 LB 效果最好,为 28.18 mg/L.甘油三酯降解实验中,LB,LC,LR,Bb-12 上清液均有较好的降解能力,活性物质均为脂类物质,且大部分为次级代谢产物,5 株菌菌体对甘油三酯有一定的移除能力,其中 Bb-12 效果最好,为 0.96 g/L.甘油降解实验中,甘油不能作为碳源物质被利用,但可能跟 LC 细胞膜有关,LC,LP,LCP 对甘油具有较好的分解利用能力,降解率分别为 17.32%、15.54%、14.11%,其上清液中发挥降解作用的物质均有蛋白质,LC 和 LP 的脂类物质也有较好的降解作用,LC 活性物质为初级代谢产物,LP 和 LCP 活性物质均有初级代谢产物和次级代谢产物.

参考文献

[1] 吴谋成. 功能食品研究与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:328-329.



* 文章编号:1000-5811(2016)02-0128-06

超高压对猕猴桃果肉饮料理化特性及微生物的影响

罗仓学, 王凌云, 卢亚婷, 王玖玲

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:为研究超高压处理对猕猴桃果肉饮料理化特性及微生物的影响,选择压力为 200~500 MPa、保压时间为 10 min 对猕猴桃果肉饮料进行超高压处理.结果表明:超高压处理对猕猴桃果肉饮料的 pH 值、总酸、可溶性固形物、还原糖和总糖的影响较小,因而能较好地保持果肉饮料的原有甜酸度.在 300~500 MPa 的压力下,总酚含量有所增加.猕猴桃果肉饮料中的菌落总数受压力、保压时间等因素的影响;不同加压方式对菌落总数的影响不大;在一定糖度下,白砂糖增强了细菌的耐压性.

关键词:超高压;猕猴桃果肉饮料;微生物;理化特性

中图分类号:TS255.3

文献标志码:A

Effect of high pressure processing on physicochemical and microbiological characteristics of kiwi fruit pulp

LUO Cang-xue, WANG Ling-yun, LU Ya-ting, WANG Jiu-ling

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

Abstract: The effects of high pressure processing, (HPP) applied from 200 MPa to 500 MPa for 10 min, on the physicochemical and microbiological characteristics in kiwi fruit pulp were investigated. The results showed that changes in pH, total acid, soluble solids, reducing sugar, total sugar, color of kiwi fruit pulp were found to be not significant after HPP. The original taste and nutrients of kiwi fruit pulp could be better maintained. Total phenols increased in the range of 300 MPa to 500 MPa. The total number of bacterial colony in kiwi fruit pulp was affected by the pressure and treatment time. There was no significant difference between the various pressure treatments. And the sugar content could increase the resistance of bacteria against pressure.

Key words: high pressure; kiwi fruit pulp; microbial; physicochemical characteristics

* 收稿日期:2015-10-30

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2013KTZB02-03-04);西安市科技计划项目(NC1503(4))

作者简介:罗仓学(1959—),男,陕西宝鸡人,副教授,研究方向:食品加工及资源综合利用

0 引言

猕猴桃又名藤梨、羊桃、奇异果(Kiwi fruit),在植物分类中属于猕猴桃科(Actinidiaceae),猕猴桃属(Actinidia Lind)多年生藤本攀缘植物^[1-3]。我国猕猴桃种植面积大、品种多,是世界猕猴桃的主产国之一^[4]。

猕猴桃的抗氧化活性及丰富的维生素含量受到消费者的青睐^[5]。然而,猕猴桃产品经传统的加工方式(气调包装、热处理等)处理后,会大大降低它原有的色泽、风味及营养成分^[6]。超高压技术应运而生,不仅赋予食品新鲜的特性,保持食品较高的营养价值和优良的感官特性,还能有效的控制微生物延长食品的货架期^[7]。

关于加压产品很少涉及到猕猴桃^[8,9],直到近几十年,才有少量关于高压猕猴桃浆的研究报道^[10]。本实验以猕猴桃果肉饮料为研究对象,采用超高压处理技术,探讨超高压对猕猴桃果肉饮料理化特性及微生物的影响,以期对猕猴桃新型加工方法的商业化应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜猕猴桃购自湖北庄集贸市场,产自陕西眉县。

琼脂、酵母膏、胰蛋白胨(生物试剂)北京奥博星生物技术有限责任公司;苯酚 天津市天力化学试剂有限公司;没食子酸 遵义市第二化工厂;福林酚 南京奥多福尼生物科技有限公司;以上皆为分析纯。

1.2 仪器与设备

SW-CJ-1D 型超净工作台,上海精科实业有限公司;XFS-280A 手提式压力蒸汽灭菌锅,浙江新丰医疗器械有限公司;HPG-280BX 光照培养箱,哈尔滨市东联电子技术开发有限公司;DZ-5002S 双室真空包装机,星火包装机械有限公司;HPP-L3-600/3 超高压处理设备,天津市华泰森森生物工程技术有限公司;PB-0 酸度计,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;CM-5 色差仪,柯尼卡美能达北京分公司;SP-752 型紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;2WA-J 阿贝折光仪,上海光学仪器五厂;OKHB-1099B 手持式打浆机,佛山市顺德区欧科电器有限公司;CT15RT 离心机,台式高速冷冻离心机。

1.3 方法

1.3.1 猕猴桃果肉饮料的制备

新鲜猕猴桃→清洗→去皮→切块→打浆→调配。

猕猴桃统一购买,选择重量在 135.24 ± 12.94 g 的八成熟的新鲜猕猴桃,打浆时尽量避免破碎猕猴桃籽粒,制备的猕猴桃果肉饮料立即抽真空包装在聚乙烯袋中于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下储存。一半的样品作为对照样,另一半样品进行超高压处理。

1.3.2 超高压处理

将袋装的猕猴桃果肉饮料置于超高压容器内,流体介质的起始温度为 $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。采用 200 MPa、300 MPa、400 MPa、500 MPa 的压力,保压时间为 10 min,进行超高压处理。对照样为未经高压处理的样品,所有样品储存于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$,尽快完成微生物和各理化指标的检测。

1.3.3 理化指标的测定

(1)pH 值、总酸和可溶性固形物含量的测定:pH 值采用 pH 计测定;总酸的测定采用 GB/T 12456-2008^[11] 中标准碱溶液滴定的方法(以柠檬酸计);可溶性固形物含量采用阿贝折光仪测定,以 Brix 表示。

(2)还原糖和总糖含量的测定:还原糖采用 GB/T 5009.7-2008^[12] 食品中还原糖测定的方法。总糖的测定:参照池源、张居作等^[13,14] 的方法,采用苯酚-硫酸法测定猕猴桃果肉饮料中总糖的含量,并稍作改动。

样品吸光度的测定:取 1.00 g 果肉饮料,用蒸馏水定容至 100 mL 后摇匀,然后取 1 mL 该样液,在比色管中用蒸馏水定容至 10 mL 作为待测液备用;取 0.3 mL 待测液,加 1.7 mL 蒸馏水,加入 6% 的苯酚溶液 0.3 mL,摇匀后迅速加入 4.5 mL 浓硫酸,在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下水浴 30 min,在波长 490 nm 处测定吸光度。

(3)总酚的测定:参照王岸娜、徐辉艳等^[15,16] 的方法,采用福林法测定猕猴桃中多酚的含量,没食子酸作为酚和总酚含量的当量,表示为毫克,没食子酸当量(GAE)/100 克样品。

样品的制备:称取猕猴桃果肉饮料 20 g,在室温($25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$)下用 80% 乙醇水溶液(体积比)匀浆定容至 100 mL。在超声波下提取 1 h,将该提取物于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$,10 000 rpm 下离心 10 min,取上清液为待测液。

样品吸光度的测定:用移液枪准确吸取待测液 0.8 mL,同时用蒸馏水做空白对照,按上述操作方法,在相同波长(765 nm)下测定样品的吸光值,利用没食子酸的标准曲线可计算出样品中总酚的含量。

(4)色泽的测定:采用 CM-5 色差仪,在反射模式下,将质量约 20 g 的猕猴桃果肉饮料置于直径为 5.5 cm 的玻璃培养皿中,样品均匀的覆盖平皿. 评估样品色泽的参数有 L^* (亮度)、 a^* (红-绿)和 b^* (黄-蓝). 总色差即 ΔE^* (见公式 1)是一个对比参照样品的整体色差差异的参数. 颜色指数如黄色和褐变指数已被用来评估猕猴桃果肉饮料颜色变化,黄色指数(YI)用公式(2)计算得来(Hirschler^[17]);褐变指数(BI)表示褐变程度,它是酶促或非酶褐变过程的一个重要参数. 它是用 Ndiaye 等^[18]提出的公式(3).

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

(1)

$$YI = 142.86b^*/L^*$$

(2)

$$BI = [100(x \times 0.31)]/0.172$$

(3)

其中,

$$x = (a^* + 1.75L^*)/(5.645L^* + a^* - 3.012b^*)$$

1.3.4 菌落总数的测定

依据食品微生物学检验菌落总数的测定方法(GB4789.2-2010)^[19],采用系列稀释平板法计数菌落总数. 所有实验都进行了重复试验并取其平均值,以 Log cfu/g 样品计数.

2 结果与讨论

2.1 未处理猕猴桃果肉饮料的理化指标及微生物测定

未处理猕猴桃果肉饮料的理化指标及微生物测定如表 1 所示.

表 1 未处理猕猴桃果肉饮料的理化及微生物特性

测定指标	数值
色泽	
L^*	38.78
a^*	-4.21
b^*	21.01
YI	77.40
BI	75.77
理化指标	
pH	3.14
可滴定酸/(g/L)	4.34
可溶性固形物含量/(Brix)	17.30
还原糖含量/(g/100 g)	4.26
总糖含量/(g/100 g)	16.74
总酚含量/(μg/mL)	239.94
微生物	
菌落总数/(log cfu/mL)	2.77

2.2 理化性质分析

2.2.1 超高压对猕猴桃果肉饮料 pH 值、总酸和可溶性固形物含量的影响

随着果实的成熟,其组成成分在不断的发生变

化. 如糖含量的升高,有机酸含量的下降,从而也形成了特殊风味和色泽. 一般猕猴桃等成熟水果中可溶性固形物含量为 10%~14%以上^[20].

表 2 为超高压对猕猴桃果肉饮料 pH 值、总酸和可溶性固形物含量的影响. 由表 2 可知,与对照组相比,猕猴桃果肉饮料经高压处理后,pH 值、总酸和可溶性固形物含量的变化都很小,说明超高压处理能较好的保持果肉饮料的甜酸度. 这与方亮等^[21]研究超高压中温协同处理对猕猴桃果汁 pH 及可溶性固形物含量的影响一致.

表 2 超高压对 pH 值、总酸和可溶性固形物含量的影响

压力 /MPa	pH	总酸含量 / (g/L)	可溶性固形物含量/Brix
0.1	3.14	6.67	17.30
200	3.05	6.47	17.00
300	3.06	6.77	17.00
400	3.02	6.67	17.20
500	3.03	6.60	17.25

2.2.2 超高压对猕猴桃果肉饮料还原糖和总糖含量的影响

由图 1 可以看出,在压力为 300 MPa 时,总糖含量有所升高,还原糖含量有所下降. 但加压处理后,猕猴桃果肉饮料的还原糖和总糖含量整体变化不大. 因此,超高压处理能较大程度的保持猕猴桃果肉饮料原有的风味. 这与向晨茜^[22]研究超高压对鲜榨橙汁总糖含量的影响结果一致.

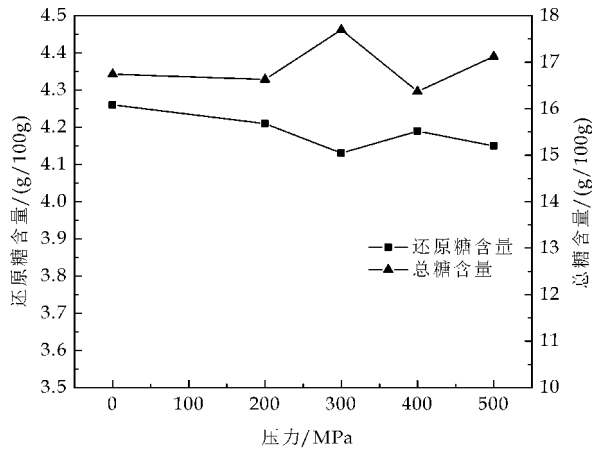


图 1 超高压对猕猴桃果肉饮料还原糖和总糖含量的影响

2.2.3 超高压对猕猴桃果肉饮料中总酚含量的影响

酚类物质是水果中的重要组成成分,对水果的色泽和口感有一定的影响. 并且赵金梅等^[23]发现猕猴桃中总酚含量与抗氧化能力显著相关. 高压处理的猕猴桃果肉饮料总酚变化如图 2 所示. 相比未

处理样(总酚含量为 239.94 $\mu\text{g/mL}$),高压处理的样品总酚含量变化从 174.99 $\mu\text{g/mL}$ 到 245.26 $\mu\text{g/mL}$. 压力为 200 MPa 时,总酚含量下降为 174.99 $\mu\text{g/mL}$,可能是 200 MPa 的处理激活了多酚氧化酶的活性^[24],从而促进酚类物质的酶促反应,使得总酚含量下降.而在 300~500 MPa 的压力下总酚含量有所增加,最大增量为 5.32 $\mu\text{g/mL}$,这可能是由于高压破坏了细胞,酚类化合物更好的溶解出来^[25]. Patras 等^[26]也发现 600 MPa 下 HHP 处理草莓酱后酚含量增加(9.8%).

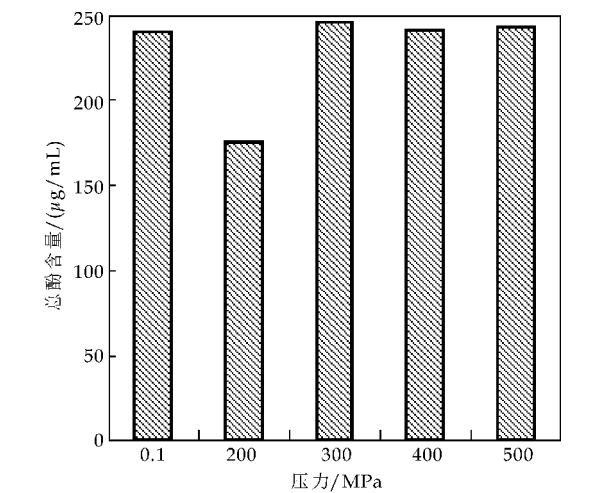


图 2 超高压对猕猴桃果肉饮料总酚含量的影响

2.2.4 超高压对猕猴桃果肉饮料中色泽的影响

研究色差值可以判断高压处理猕猴桃果肉饮料是否可以保持其色泽.超高压对猕猴桃果肉饮料中色泽的影响如表 3 所示. ΔE^* 值越小,表示和对照样颜色的偏差越小.处理过的猕猴桃果肉饮料的 ΔE^* 值变化从 0.74 到 1.26,其中 ΔE^* 值随压力的升高而升高.

Ahmed 等^[27]指出了 ΔE^* 值并不能表明颜色的差异更优或更劣,而是代表了相对对照样整体的颜色偏差.为了更好的研究高压处理对颜色的影响,用其它的颜色指数即 YI 和 BI 衡量色泽变化.与对照样的 YI 值 77.40 相比,加压样的 YI 值从 75.00 变化为 78.87.在压力为 200 MPa 时,YI 增加了 1.9%,这可能是由于加压后类胡萝卜素(主要是黄色)的释放到细胞间质.

与对照样的 BI 值 75.77 相比,压力 ≥ 300 MPa 时,BI 值有所降低,可能是压力可改变酶的天然结构,使蛋白质变性,从而降低酶促反应的速率^[28].褐变影响着消费者对果蔬汁产品的可接受程度,高压处理可以降低猕猴桃果肉饮料的褐变.总的来说,加压引起样品的色泽变化较小.因此可

以保持猕猴桃果肉饮料新鲜的色泽和外观.

表 3 超高压对猕猴桃果肉饮料色泽的影响

压力 /MPa	<i>L</i> [*]	<i>a</i> [*]	<i>b</i> [*]	ΔE	YI	BI
0.1	38.78	-4.21	21.01	0.00	77.40	75.77
200	38.04	-4.25	21.00	0.74	78.87	76.29
300	37.78	-4.31	20.33	1.21	76.88	75.41
400	37.97	-4.34	20.12	1.21	75.70	74.93
500	38.06	-4.26	19.98	1.26	75.00	74.71

2.3 超高压对猕猴桃果肉饮料中菌落总数的影响

2.3.1 不同压力对猕猴桃果肉饮料中菌落总数的影响

超高压能够破坏细菌的细胞壁、细胞膜,导致微生物的形态结构、生物化学反应,基因机制以及细胞壁膜发生多方面的变化,从而杀灭微生物^[29].超高压对猕猴桃果肉饮料中菌落总数的影响如图 3 所示.

由图 3 可知,随着压力的升高,菌落总数的对数值呈下降趋势.在压力为 200 MPa 时,细菌不能得到有效的灭活;在压力大于或等于 300 MPa 的条件下,菌落总数小于 10 CFU/mL,细菌几乎全部死亡,满足国标对饮料中菌落总数的要求.这表明超高压对猕猴桃果肉饮料具有良好的杀菌效果.

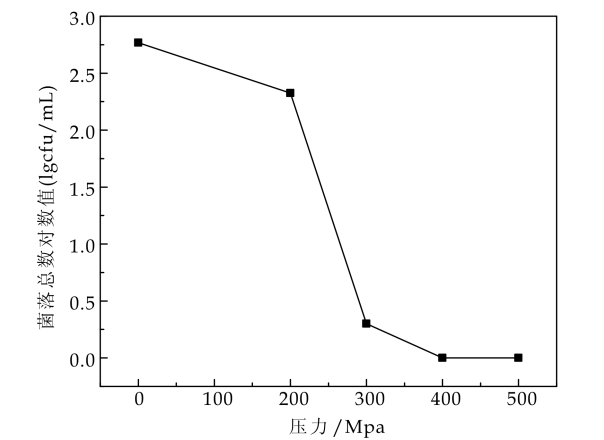


图 3 不同压力下猕猴桃果肉饮料中菌落总数的变化

2.3.2 不同保压时间对猕猴桃果肉饮料中菌落总数的影响

对大多数微生物而言,在 300~400 MPa 压力下基本可以灭活,因此试验选取 300 MPa 的处理压力,研究保压时间对猕猴桃果肉饮料杀菌效果的影响.由图 4 可知,随着保压时间的延长,猕猴桃果肉饮料中细菌菌落总数逐渐减少.保压时间为 5 min 时,细菌菌落总数小于 10 cfu/mL,延长保压时间可以有效地杀灭微生物.

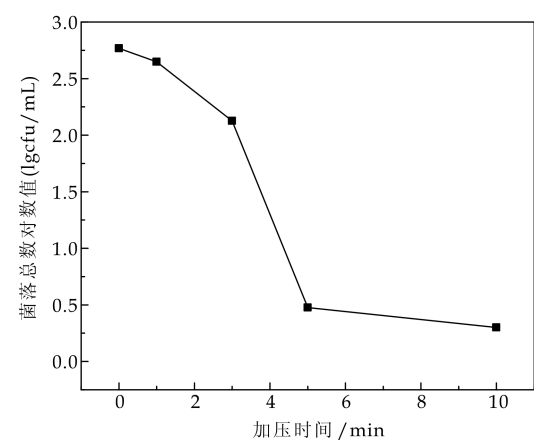


图 4 不同保压时间下猕猴桃果肉
饮料中菌落总数的变化

2.3.3 不同加压方式对猕猴桃果肉饮料中菌落总数的影响

不同微生物对压力变化的敏感性不同,可采用连续加压或间歇加压处理样品.为考察不同加压方式对猕猴桃果肉饮料中菌落总数的影响,在 200 MPa 的压力下,对样品分别进行连续保压 10 min 和连续 2 次保压 5 min 的处理,检测处理样品中的菌落总数结果如表 4 所示.由表 4 可知,这两种加压方式对猕猴桃果肉中菌落总数灭活效果相当,其灭活率仅相差 3.08%.马永昆等^[30]对新鲜哈密瓜汁分别进行连续加压和间歇加压,发现间歇加压的杀菌效果并不明显.

表 4 不同加压方式对菌落总数的影响

加压方式	菌落总数 /(cfu/mL)	灭活率/%
200 MPa, 10 min	212	63.76
200 MPa, 5+5 min	194	66.84

2.3.4 不同糖度对猕猴桃果肉饮料中菌落总数的影响

超高压杀菌时,食品成分对杀菌效果有较大的影响,微生物(营养细胞和芽孢)在营养性基质中比在非营养性基质中耐压性更强.一般而言,糖类、蛋白质、食盐等对微生物具有保护作用.为考察不同糖度对猕猴桃果肉饮料中菌落总数的影响,在 200 MPa, 10 min 的条件下,分别对加白砂糖(Brix 为 17.30)和未加白砂糖(Brix 为 5.95)的猕猴桃果肉饮料进行处理.

由表 5 可知,随着白砂糖的加入,超高压对微生物的灭活率从 80.34%降至 63.75%,说明白砂糖对菌体有保护作用,增强了细菌的耐压性.阮征等^[31]研究了不同基质中,超高压对嗜热脂肪芽孢杆菌的影响,发现牛乳中的大分子物质能增加嗜热脂肪芽孢杆菌耐压性.Eleen 等^[32]研究发现增加溶

质的浓度有助于提高霉菌酵母菌的耐压性.

表 5 不同糖度对菌落总数的影响

Brix	菌落总数 /(cfu/mL)	灭活率/%
17.30	212	63.76
5.95	115	80.34

3 结论

超高压处理对猕猴桃果肉饮料的 pH 值、总酸和可溶性固形物、还原糖、总糖的影响较小,因而能较好的保持果肉饮料的原有甜酸度,对风味的影响小.在 300~500 MPa 的压力下总酚含量有所增加,且加压引起的色泽变化小.

猕猴桃果肉饮料中的菌落总数受压力、保压时间等因素的影响;不同加压方式(200 MPa, 10 min 和 200 MPa, 5+5 min)对菌落总数的影响不大;在一定糖度下,白砂糖对细菌有保护作用,增强其耐压性.

参考文献

[1] 张洁.植物资源开发与利用(一)猕猴桃属植物资源开发利用的研究[J].植物学通报,1994,11(1):53-54.

[2] 王乐锡.中华猕猴桃食品的加工技术[J].食品科学,1985,6(12):28-33.

[3] 李家福.野果开发与综合利用[M].北京:科学技术文献出版社,1998.

[4] 梁畴芬.论猕猴桃属植物的分布[J].广西植物,1983(4):229-248.

[5] Nishiyama I. Fruits of the actinidia genus[J]. Advances in Food and Nutrition Research, 2007, 52(52): 293-324.

[6] Stanley R. Kiwifruit processed products[J]. Acta Horticulturae, 2007, 753(114): 795-800.

[7] Ferrari G. The application of high hydrostatic pressure for the stabilization of functional foods: pomegranate juice [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 241(1): 77-82.

[8] Barrett D M. Advanced preservation methods and nutrient retention in fruits and vegetables[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2012, 92(1): 7-22.

[9] Rastogi N. Opportunities and challenges in high pressure processing of foods[J]. Critical Reviews in Food Science, 2007, 47(1): 69-112.

[10] Indrawati O. Comparative study on pressure and temperature stability of 5-methyltetrahydrofolic acid in model systems and in food products[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(3): 485-492.

[11] GB/T12456-2008,食品中总酸的测定方法[S].

[12] GB/T5009.7-2008,食品中还原糖的测定[S].

[13] 张居作.苦瓜多糖含量的苯酚硫酸法检测研究[J].食品研究与开发,2015,36(5):82-85.

[14] 池源.苯酚-硫酸法测定南瓜籽多糖含量的条件优化[J].食品与机械,2014,30(1):89-92.

[15] 王岸娜.福林法测定猕猴桃多酚含量的研究[J].食品科

学,2008,29(7):398-401.

[16] 徐辉艳. 红枣汁中总酚含量的福林法测定[J]. 食品研究与开发,2009,30(3):126-128.

[17] Hirschler R. Whiteness,yellowness and browning in food colorimetry[C]//Color in Food:Technological and Psychophysical Aspects. Boca Raton, USA: CRC Press, 2012:93-104.

[18] Ndiaye C. Steam blanching effect on polyphenoloxidase , peroxidase and colour of mango (Mangifera indica L.) slices[J]. Food Chemistry,2009,113(1):92-95.

[19] GB4789. 2-2010,食品微生物学检验菌落总数测定[S].

[20] Harker F R. Consumer liking for kiwifruit flavour:A meta-analysis of five studies on fruit quality[J]. Food Quality and Preference,2009,20(1):30-41.

[21] 方 亮,江 波,张 涛,等.超高压中温协同处理对猕猴桃果汁品质的影响[J]. 安徽农业科学,2007,35(33):10 843-10 844.

[22] 向晨茜.超高压处理对鲜榨橙汁品质影响研究[D]. 成都:西南大学,2012.

[23] 赵金梅,高贵田,薛 敏,等.不同品种猕猴桃果实的品质及抗氧化活性[J]. 食品科学,2014,35(9):118-122.

[24] 江 俊,张 燕,廖小军,等.高静压钝化树莓多酚氧化酶的动力学分析[J]. 食品工业科技,2010,31(11):127-129.

[25] Van Eylen D. Effects of pressure/temperature treatments on stability and activity of endogenous broccoli (Brassica oleracea L. cv. Italica) myrosinase and on cell permeability[J]. Journal of Food Engineering ,2008,89(2):178-186.

[26] Patras A. Impact of high-pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purées [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies,2009,10(3):308-313.

[27] Ahmed J. The effect of high pressure treatment on rheological characteristics and colour of mango pulp[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2005,40(8):885-895.

[28] Ludikhuyze L, Van Loey A, Indrawati Denys S. Effects of high pressure on enzymes related to food quality[C]// Ultra High Pressure Treatments of Foods. New York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002: 115-116.

[29] 李宗军,徐建兴.超高压处理对微生物生理特性的影响[J]. 微生物学报,2005,45(4):521-525.

[30] 马永昆,陈计雷,胡小松,等.超高压鲜榨哈密瓜汁加工工艺技术的研究[J]. 食品工业科技,2004,25(4):75-77.

[31] 阮 征,曾庆孝,彭超英,等.嗜热脂肪芽孢杆菌对超高压的耐性初探[J]. 广州食品工业科技,1997,13(1):9-11.

[32] Eleen L C. Baroprotective effect of increased solute concentrations on yeast and moulds during high pressure processing[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies,2007,8(4):535-542.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 127 页)

[2] Miller M. Current perspectives on the management of hypertriglyceridemia[J]. Am Heart J, 2000, 140(21): 232-240.

[3] Chu J, Li B L, Zhang S L, et al. On-line ultrasound stimulates the secretion and production of gentamicin by micromonospora echinospora [J]. Process Biochemistry, 2000, 35(6): 569-572.

[4] 王 笋,吕嘉析,辛 博,等.西北地区泡菜中乳酸杆菌的生物学特性[J]. 中国调味品,2014,39(3):15-18.

[5] Gilliland S E, Nelson C R, Maxwell C. Assimilation of cholesterol by lactobacillus acidophilus[J]. Appl Environ Microbiol, 1985, 49(8): 377-381.

[6] Klaver F R, Vander Meer R. The assumed assimilation of cholesterol by lactobacilli and bifidobacterium bifidum is due to their bile salt-deconjugating activity[J]. Appl Environ Microbiol, 1993, 59(7): 120-124.

[7] 程秀芳,王丛丛,谷 巍.体外降胆固醇乳酸菌的筛选及其作用机制研究[J]. 现代预防医学,2013,40(13):2 511-2 514.

[8] 刘 勇.降胆固醇乳酸菌的筛选及高密度培养[D]. 郑州:河南工业大学,2011.

[9] 赵佳锐,范晓兵,杭晓敏,等.人体肠道益生菌体外降胆固醇活性研究[J]. 微生物学报,2005,45(6):104-108.

[10] Kim Y, Whang J Y, Whang K Y. Characterization of the cholesterol-reducing activity in a cell-free supernatant of lactobacillus acidophilus ATCC 43121[J]. Biosci Biotechnol Biochem. 2008,72(6):1 483-1 490.

[11] 于瑞莉,郭本恒,张 灏,等.罗氏乳杆菌无细胞上清培养液移除胆固醇能力的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2012,24(1):89-93.

[12] 陈大卫,郭飞翔,顾瑞霞,等.人源降血脂乳酸菌的筛选及其功能性研究[J]. 食品与发酵工业,2014,40(4):23-29.

[13] 张 旻.降胆固醇功能乳杆菌的筛选及降解机理研究[D]. 上海:上海交通大学,2006.

[14] 田建军,张开屏,张保军,等.降胆固醇乳酸菌的筛选及其鉴定[J]. 中国乳品工业,2011,39(9):31-34.

[15] 王剑锋,修志龙,范圣第.甘油转化生产 1,3-丙二醇发酵液中甘油含量的测定[J]. 工业微生物,2001,31(2):33-35.

[16] 解 傲,袁杰利.双歧杆菌降胆固醇的作用机制[J]. 中国微生物学杂志,2014,26(4):493-495.

[17] 史力群,卢放根,崔 熠,等.双歧杆菌及乳酸杆菌在肥胖大鼠肠道中的动力学[J]. 世界华人消化杂志,2010,18(5):3 732-3 739.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:1000-5811(2016)02-0134-05

HIV-1 逆转录酶抑制剂的 3D-QSAR 和分子对接研究

仝建波, 吴英纪, 白 敏

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用分子对接和三维定量构效关系研究了二芳基苯胺衍生物与 HIV-1 非核苷类逆转录酶的相互作用,并运用经典的三维全息原子场作用矢量的方法(3D-HoVAIF)和多元线性回归方法(MLR)研究了药物分子的化学结构与生物活性之间的关系. MLR 建模得出的复相关系数(R_{cum})为 0.949、留一法交互校验复相关系数(Q_{CV})为 0.799,从该结果可以看出,三维定量构效关系对化合物的抗艾滋病活性具有比较好的预测能力.最后,运用分子对接研究了小分子药物和大分子 HIV-1 逆转录酶的氨基酸活性残基之间的结合模式,对今后设计合成新的抗艾滋病药物具有很好的指导作用.

关键词:HIV-1 逆转录酶; 三维定量构效关系; 多元线性回归; 分子对接

中图分类号:O6-04

文献标志码:A

Study on 3D-QSAR and molecular docking of HIV-1 reverse transcriptase inhibitors

TONG Jian-Bo, WU Ying-ji, BAI Min

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

Abstract:In this study, using molecular docking and three-dimensional quantitative structure-activity relationship as a method to study the interaction between a series of diaryl aniline analogues and HIV-1 non nucleoside reverse transcriptase, through the establishment of three-dimensional quantitative structure-activity relationship model and multiple linear regression (MLR) model study the relationship between structure and biological activity of the drug molecules. The correlation coefficient (R_{cum}) of MLR is 0.949, the correlation coefficient (Q_{CV}) is 0.799, the results show that the three-dimensional quantitative structure-activity relationship has good prediction ability for the anti HIV activity of the compound. The binding model of small molecule drugs and macromolecular HIV-1 reverse transcriptase active amino acid residues was studied by molecular docking. It is a good guide for the design and synthesis of new anti AIDS drugs.

Key words:HIV-1 reverse transcriptase; three-dimensional quantitative structure-activity re-

* 收稿日期:2015-11-14

基金项目:国家自然科学基金项目(21475081)

作者简介:仝建波(1975—),男,山西怀仁人,副教授,博士,研究方向:计算机辅助药物设计、相关化学信息与计量学

lationship; multiple linear regression; molecular docking

0 引言

人类免疫缺陷病毒 1 型(HIV-1)是致病性的逆转录病毒,是艾滋病(获得性免疫缺陷综合征)的病原体^[1],严重地威胁着人类的健康,至今为止依然没有可以完全治愈的药物.根据统计数据显示,2011 年约有 170 万人死于与艾滋病相关的疾病^[2].

HIV-1 是一种逆转录病毒,对于病毒复制,它会编码一个逆转录酶(RT)^[3].对于 HIV-1 感染患者来说,由于药物具有合规性、负反应性和交叉耐药性,所以需要发展一种新的、强效的抗突变非核苷类逆转录酶抑制剂,这是一个具有高挑战性的任务^[4].目前,二芳基苯胺衍生物已经引起了人们的高度重视,因为其与野生型的 HIV-1 逆转录酶菌株不同,具有较好的活性并且能够高度识别有效化合物^[5,6].

本实验先采用三维全息原子场作用矢量法和多元线性回归法研究了药物的三维定量构效关系,然后运用分子对接方法对二芳基苯胺衍生物与 HIV-1 非核苷类逆转录酶残基之间的相互作用进行了分析研究,这为今后抗艾滋病药物的研究和发展提供了有利的基础.

1 材料与方法

1.1 软件与硬件

三维定量构效关系及分子对接均在 Window.8 系统下完成.其中,三维全息法涉及的软件有 Chemdraw 12.0(用于画图)、Spss 12.0(用于逐步线性回归筛选)、应用二程序集(用于多元线性回归建模),以及 AutoDock 4.2^[7](用于分子对接).

1.2 数据集

本实验采用 24 种二苯胺衍生物作为 HIV-1 逆转录酶抑制剂,实验活性值 pEC_{50} 取自文献^[8]中,其化合物的公共结构如图 1 所示、结构和活性数据如表 1 所示.

表 1 二芳基苯胺衍生物的结构及 EC_{50} 活性值							
No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	EC_{50} /(μ M)	m	n
1	OMe	NO ₂	H	NO ₂	3.840	5.42	5.26
2	OMe	NO ₂	Me	NO ₂	2.990	5.52	5.65
3 ^c	OMe	NO ₂	Br	NO ₂	3.630	5.44	5.67
4	Me	NO ₂	Br	NO ₂	4.310	5.37	5.36

续表 1

No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	EC_{50} /(μ M)	m	n
5	CN	NO ₂	Br	NO ₂	0.172	6.76	6.52
6	CN	NO ₂	H	NO ₂	0.545	6.26	6.01
7	CN	NO ₂	CN	NO ₂	4.190	5.38	5.76
8	CN	NO ₂	Me	NO ₂	0.280	6.55	6.57
9 ^c	CN	NO ₂	CHO	NO ₂	1.530	5.82	6.08
10	CN	H	Br	NO ₂	0.317	6.50	6.59
11	CN	H	H	NO ₂	3.147	5.50	6.01
12 ^c	CN	H	CN	NO ₂	0.208	6.68	6.32
13	CN	H	Me	NO ₂	0.067	7.17	6.71
14	CN	H	CHO	NO ₂	2.190	5.66	5.55
15	CN	H	Br	NH ₂	0.047	7.33	7.55
16	CN	H	CN	NH ₂	0.070	7.16	6.73
17	CN	H	Me	NH ₂	0.073	7.14	7.45
18	CN	NH ₂	Br	NH ₂	0.161	6.79	6.76
19	CN	NH ₂	H	NH ₂	3.226	5.49	5.55
20 ^c	CN	NH ₂	CN	NH ₂	0.030	7.52	7.32
21 ^c	CN	NH ₂	Me	NH ₂	0.070	7.16	6.78
22	CN	NO ₂	Br	NH ₂	0.016	7.80	7.76
23 ^c	CN	NO ₂	CN	NH ₂	0.003	8.52	6.89
24	CN	NO ₂	Me	NH ₂	0.062	7.21	7.19

注: m 为实验活性值 (Exp. (pEC_{50})); n 为预测活性值 ((Pred. pEC_{50})); c 为测试集.

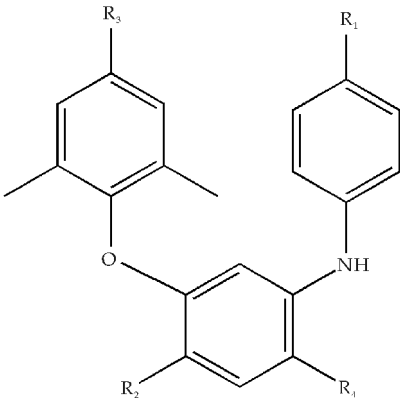


图 1 二芳基苯胺衍生物公共结构

1.3 三维定量构效关系

三维全息原子场作用矢量(3D Holographic Vector of Atomic Interaction Field, 3D-HoVAIF)是一种描述三维分子结构的方法,已用于多种药物体系中^[9].它将有机分子中常见的原子(氢、碳、氮、磷、氧、硫、氟、氯、溴和碘等)按其所处元素周期表的位置分为五类.并根据原子的杂化状态,这些原子又被分为十类.因此,在一个分子中就有 55 种相互作用.再基于以前的静电、立体和疏水性作用,一个有机化合物就会产生 $3 \times 55 = 165$ 种相互作用.

采用经典的库仑定理(Coulomb)(1)表示其静电相互作用(Electro Static Interaction);采用

Lennard-Jones 方程(2)来表征立体作用 (Steric Interaction);采用 Kellogg 等提出的 hint 方法(3)来定义计算两原子间的疏水作用 (Hydrophobic Interaction).

$$E_{mn} = \sum_{i \in m, j \in n} \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \frac{Z_i \cdot Z_j}{r_{ij}} \quad (1 \leq m \leq 10, m \leq n \leq 10) \quad (1)$$

在方程(1)中: r_{ij} 是原子间 Euclid 距离,单位 nm; e 是单位电荷电量 $1.602\,189 \times 10^{-19} \text{ C}$; ϵ_0 为真空中的介电常数 $8.854\,187\,82 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J} \cdot \text{m}$; Z 为原子净电荷数,以电子为单位; m 和 n 为原子所属种类.

$$S_{mn} = \sum_{i \in m, j \in n} \epsilon_{ij} \cdot D \cdot \left[\left(\frac{R_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \cdot \left(\frac{R_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1 \leq m \leq 10, m \leq n \leq 10) \quad (2)$$

在方程(2)中: ϵ_{ij} 为原子对势能,取文献值^[10,11]; D 为经验推导的原子间作用能校正常数,取 0.01; $R_{ij}^* = (C_h \cdot R_{ii}^* + C_h \cdot R_{jj}^*)/2$ 为校正后的原子对 Vander Waals 半径;校正因子 C_h 当 sp^3 杂化时取 1.00; sp^2 杂化时取 0.95; sp 杂化取 0.90^[12].

$$H_{mn} = \sum_{i \in m, j \in n} S_i \cdot a_i \cdot S_j \cdot a_j \cdot e^{-r_{ij}} \cdot T_{ij} \quad (1 \leq m \leq 10, m \leq n \leq 10) \quad (3)$$

在方程(3)中: T 是作用形式的二值判别函数,以表明不同类型原子疏水作用的熵效应变化方向; S 为原子溶剂可及表面积 (Solvent Accessible Surface Area of Atom, SASA),是以水分子 (范德瓦尔斯半径为 0.14 nm) 为探针在原子表面滚动其球心形成的表面面积^[13]; a 为原子疏水性常数,取文献值^[14].

在 3D-QSAR 研究中,24 个二芳基苯胺衍生物根据活性范围的高低被随机地分为 18 个训练集样本和 6 个测试样本.其中,训练集用于多元线性回归建模,测试集用于外部模型的有效验证.化合物的实验活性值和预测活性值如表 1 所示.

1.4 分子对接方法

分子对接法是基于生物受体三维结构的一种药物设计方法,将小分子药物放置于受体的活性位点处,并寻找合理的取向和构象使得配体与受体的形状和相互作用达到最佳匹配构象.配体和受体的结合程度由结合过程中自由能的变化来决定.

分子对接采用 AutoDock4.2 软件,通过 AutoGrid 程序来测定活性位点,并运用拉马克遗传算法(LGA)进行优化.在这个算法中,先利用遗传算法进行全局搜索,然后采用局部搜索法进行能量优化.

利用半经验自由能的计算方法来评价配体与受体间的能量匹配,每一个化合物会产生 10 个对接构象,根据各构象的结合模式和结合自由能选择合适的构象来进行研究.其余计算参数采用应用程序的默认值.采用式(4)的函数形式计算^[15].

$$\begin{aligned} \Delta G = & \Delta G_{\text{vdw}} \sum \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \\ & \Delta G_{\text{H-bond}} \sum_{i,j} E(t) \left(\frac{c_{ij}}{r_{ij}^{10}} \right) + \\ & \Delta G_{\text{ele}} \sum_{i,j} \left(\frac{q_{ij}}{\epsilon r_{ij} r_{ij}} \right) + \Delta G_{\text{tor}} N_{\text{tor}} + \\ & \Delta G_{\text{sol}} \sum_{i,j} (S_i V_j + S_j V_i) e^{(r_{ij}^2/2\delta^2)} \end{aligned} \quad (4)$$

在方程(4)中: ΔG_{vdw} 、 $\Delta G_{\text{H-bond}}$ 、 ΔG_{ele} 、 ΔG_{tor} 和 ΔG_{sol} 都是半经验参数,可用拟合得到; N_{tor} 指配体在对接后被约束的可旋转键的数目.

本研究选用 24 个二芳基苯胺衍生物中实验活性值最高的 22 号药物分子进行分子对接. HIV-1 非核苷类逆转录酶受体的 3D 共晶结构取自生物信息学研究合作实验室 (Research Collaboratory for Structural Bioinformatics, RCSB) 的蛋白质数据库^[16],它的 PDB ID 为 1S6Q,分辨度为 3.0 Å.

在进行分子对接之前,先对配体小分子和 HIV-1 非核苷类逆转录酶受体分别进行优化处理 (这些优化操作均在 Chemdraw 12.0 中完成),包括删除受体中原有的配体、合并其中非极性氢原子、加电荷 (Gasteiger)、去水,再对小分子进行加氢、去水、加电荷 (Gasteiger) 操作.实验中盒子的格点设为 $40 \times 40 \times 40$,格点距离为 0.037 5 nm,中心坐标为 (147.889, -24.383, 73.213),其它参数均采用程序默认数值.

2 结果与讨论

2.1 模型分析

运用三维全息得到 165 个变量,再使用逐步线性回归 (Stepwise Multiple Regression, SMR) 筛选得到 17 个非零变量.根据变量不超过样本数 1/3 的经验规则,从变量数为 6 开始计算.逐步回归按 Fisher 显著性检验依次引入变量,随变量的不同,每一步建模都会得到相应的复相关系数 (R_{cum})、标准偏差 (SD)、交互校验复相关系数 (Q_{CV}) 和标准偏差 (SD_{CV}).当模型的 $R_{\text{cum}} \geq 0.6$ 、 $Q_{\text{CV}} \geq 0.5$ 时,认为此模型可行.最后,得出自变量数为 6 时结果最佳,其结果如下:

$$pEC_{50} = 6.660 - 130.531 \times S_{1-9} + 0.010 \times H_{5-8} - 75.182 \times E_{7-10} + 0.000 \times H_{2-2} - 33.024 \times E_{2-2} -$$

$93.059 \times E_{5-10}$
 $N=18, R_{cum}=0.949, SD=0.322, F=16.726,$
 $Q_{CV}=0.799, SD_{CV}=0.460, F_{CV}=7.285$

其中, N 为训练集样本数, R_{cum} 为复相关系数, SD 为标准偏差, F 为 F 检验值, Q_{CV} 、 SD_{CV} 、 F_{CV} 为交互校验的复相关系数、标准偏差、 F 检验值。

在模型中, S_{1-9} 指 H 原子与 SP^2 杂化的 O 原子之间的立体作用, H_{5-8} 指 SP^3 杂化的 N 原子与 SP^3 杂化的 O 原子之间的疏水作用, E_{7-10} 指 SP 杂化的 N 原子与 Br 原子之间的静电作用, H_{2-2} 和 E_{2-2} 分别指 SP^3 杂化的 C 原子之间的疏水作用和静电作用, E_{5-10} 指 SP^3 杂化的 N 原子与 Br 原子之间的静电作用。

运用多元线性回归模型来预测样本的活性值, 并将得出的预测值与实验值做图, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 此药物模型的实验活性值与预测活性值为线性趋势, 所有模型都在 45° 线周围。模型中内部训练集的 R_{cum} 为 0.949、 Q_{CV} 为 0.799, 外部测试集的 Q_{ext} 为 0.736, 从而可以总结出实验所构建的 3D-QSAR 模型具有良好的稳定性, 而且此模型对同系列化合物的活性值均有好的预测能力。因为所参考文献[8]中的 22 号分子结构与其它分子相比, 差异较大、不饱和键较多, 所以明显偏离了 45° 线, 而且有些药物在实验测试条件下难以得出较理想的结果。但从图的基本趋势来看, 此模型的预测能力还是比较可靠。

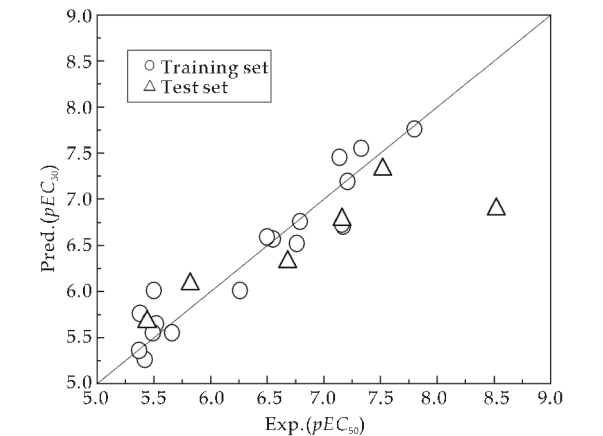


图 2 二芳基苯胺衍生物的实验值与预测值散点图

2.2 分子对接研究

实验随机选取了结构差异较大并且活性值相对较高的六个化合物(2、5、15、20、22、23)分别进行了分子对接, 并将对接结果列于表 2 中, 其预测的结合自由能(ΔG)与实验活性值的关系如图 3 所示。

从图 3 可以观察到, 这几个点均在拟合线附近, 这些化合物结合能呈逐渐降低的趋势, 而其实实验活性值呈逐渐增大的趋势, 这说明化合物的预测结合自由能(ΔG)与实验活性值(pEC_{50})呈现较好的单调性, 这与理论上这些化合物的活性值应该相对比较高的观点刚好吻合, 表明了分子对接计算结果具有一定的可靠性。

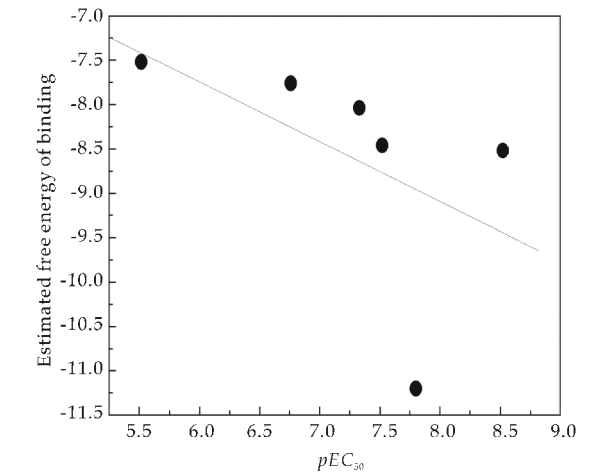


图 3 部分化合物实验值与对接预测结合能的关系图

表 2 AutoDock 对接结果			
S. No	Comp	ΔG	pEC_{50}
1	2	-7.52	5.52
2	5	-7.76	6.76
3	15	-8.04	7.33
4	20	-8.46	7.52
5	22	-11.2	7.8
6	23	-8.52	8.52

化合物中活性最高的 22 号二芳基苯胺衍生物与 HIV-1 逆转录酶残基的对接模型见图 4 所示。此构象是化合物分子与 HIV-1 逆转录酶对接后 10 个构象中结合自由能最低的构象, 其结合能是 -11.4 kcal/mol , 故也是结合比较稳定的模式。从图 4 可见, 22 号化合物与 HIV-1 逆转录酶活性部位氨基酸残基形成了两个氢键, 其一是一 NH 中的 SP^3 杂化 H 原子与 LYS101 的一 OH 基原子之间形成一个 $\text{—NH}\cdots\text{OH}$ 氢键, 距离为 2.0 nm ; 其二是一 NH_2 中的 SP^3 杂化 H 原子与 LYS101 的一 OH 基原子之间形成一个 $\text{—NH}_2\cdots\text{OH}$ 氢键, 距离为 1.8 nm 。

从对接后的结果可以看出, 在配体与受体结合的过程中, 氢键可以决定和影响配体在活性空腔中的位置^[17]。当小分子在大分子的活性位点上与大分子结合时, 小分子的活性部位与大分子活性部位中极性氨基酸残基形成氢键, 而小分子的疏水部分能够与大分子活性部位中非极性氨基酸残基产生

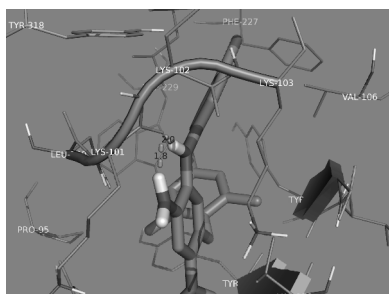


图 4 22 号二芳基苯胺衍生物与 HIV-1 逆转录酶的对接图

疏水作用^[18]。药物分子和生物大分子间比较常见的一种分子间作用力就是氢键,它能够增加化合物的活性。二芳基苯胺衍生物苯基上的推电子基能提供孤对电子,它与 LYS101 氨基酸上的羟基分别形成 $\text{—NH}\cdots\text{OH}$ 和 $\text{—H}\cdots\text{OH}$ 两个氢键。

3 结论

二芳基苯胺衍生物是一种具有良好外部预测能力和稳定性的强效抗 HIV 药物。本实验通过三维定量构效关系研究了药物结构和活性之间的关系,并采用分子对接分析了二芳基苯胺衍生物与 HIV-1 逆转录酶之间的相互作用。对接结果表明小分子与大分子的氨基酸残基 LYS101 可以形成氢键。这些研究结果可以引导人们从多种角度设计合成有效的抗艾滋病药物。

参考文献

- [1] Fatemi M H, Heidari A, Gharaghani S. QSAR prediction of HIV-1 protease inhibitory activities using docking derived molecular descriptors[J]. J Theor Biol, 2015, 369: 13-22.
- [2] International C. Global report; UNAIDS report on the global AIDS epidemic 2013[R]. Geneva: UNAIDS, 2013.
- [3] Corbett J W, Ko S S, Rodgers J D, et al. Inhibition of clinically relevant mutant variants of HIV-1 by quinazolinone non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors[J]. J Med Chem, 2000, 43(10): 193-195.
- [4] Liang Y H, He Q Q, Zeng Z S, et al. Hybrid diarylbenzopyrimidine non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors as promising new leads for improved anti-HIV-1 chemotherapy[J]. Bioorg Med Chem, 2010, 18(13): 4 601-4 605.
- [5] Zeng Z S, He Q Q, Liang Y H, et al. Hybrid diarylbenzopyrimidine non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors as promising new leads for improved anti-HIV-1 chemotherapy[J]. Bioorg Med Chem, 2010, 18(14): 5 039-5 047.
- [6] Qin X, Jiang H, Lu X, et al. Diarylaniline derivatives as a

distinct class of HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors[J]. J Med Chem, 2010, 53(13): 4 906-4 916.

- [7] Morris G M, Goodsell D S, Halliday R S, et al. Automated docking using a Lamarckian genetic algorithm and an empirical binding free energy function[J]. Comput. Chem, 1998, 19(14): 1 639-1 662.
- [8] Bhadoriya K S, Sharma M C, Jain S V, et al. 2,4-dihydro-pyrano[2,3-c] pyrazole: Discovery of new lead as through pharmacophore modeling, atom-based 3D-QSAR, virtual screening and docking strategies for improved anti-HIV-1 chemotherapy[J]. Journal of Taibah University for Science, 2015, 44(4): 521-530.
- [9] Damme S V, Bultinck P. 3D-QSAR based on conceptual DFT molecular fields: Antituberculous activity[J]. Journal of Molecular Structure: Theochem, 2010, 943(1): 83-89.
- [10] Levitt M. Protein folding by restrained energy minimization and molecular dynamics[J]. J. Mol. Biol, 1983, 170(3): 723-764.
- [11] Levitt M, Perutz M F. Aromatic rings act as hydrogen bond acceptors[J]. J. Mol. Biol, 1988, 201(4): 751-754.
- [12] Hahn M. Receptor surface models. 1. definition and construction[J]. J. Med. Chem, 1995, 38(12): 2 080-2 090.
- [13] Hasel W, Hendrikson T F, Still W C. A rapid approximation to the solvent accessible surface areas of atoms[J]. Tetrahed. Comp. Method, 1988, 1(2): 103-116.
- [14] Pei J, Wang Q, Zhou J, et al. Estimating protein-ligand binding free energy: Atomic solvation parameters for partition coefficient and solvation free energy calculation [J]. J. Proteins; Struct. Funct. Genet, 2004, 57(40): 651-664.
- [15] Huey R, Morris G M, Olson A J. Software news and update a semiempirical free energy force field with charge-based desolvation[J]. J Comput Chem, 2007, 28(6): 1 145-1 152.
- [16] Das K., Clark A D., Lewi P J., et al. Roles of conformational and positional adaptability in structure-based design of TMC125-R165335 (Etravirine) and related non-nucleoside reverse transcriptase Inhibitors that are highly potent and effective against wild-type and drug-resistant HIV-1 variants[J]. J. Med. Chem, 2004, 47: 2 550-2 560.
- [17] 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.
- [18] 孙 苗, 李泽生, 郑清川, 等. 细胞色素 P450 2f1(CYP2f1) 的三维结构建模和与维甲酸的对接研究[J]. 分子科学学报, 2005, 21(2): 6-10.

【责任编辑: 晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0139-05

一种基于 PCR 技术快速筛选低能离子注入重组菌株的方法

钱卫东¹, 周颖欣¹, 吴启航¹, 蔡长龙²

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安工业大学 光电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为拓展基于低能离子注入介导药用植物基因组 DNA 转化酵母、构建能生产天然产物的酵母重组菌的广泛应用,以目标产物龙胆苦苷生物合成途径中的关键酶基因(GGPPS, MECPS 和 MECT)为分子筛选标记,以基于低能离子注入随机转化重组菌 DNA 为模板进行 PCR 扩增,实现对其高通量初筛,利用 HPLC 方法对初筛所得菌株发酵产物进行分析检测. 结果,从 1 072 株转化酵母菌中初筛出 12 株候选酵母重组菌,经 HPLC 复筛后,其中 5 株重组酵母菌的发酵产物中检测出龙胆苦苷. 研究表明,此 PCR 筛选方法,具有高效、简单、周期短、廉价、易于操作等优点,适用于低能离子注入介导基因组 DNA 大分子随机转化酵母,构建能生物合成天然产物的酵母重组菌的研究中.

关键词:PCR 快速筛选; 低能离子注入; 关键酶; 重组酵母菌
中图分类号:R285.5 **文献标志码:**A

A new method for rapid screening of low energy ion injected recombinant strain by PCR technology

QIAN Wei-dong¹, ZHOU Ying-xin¹, WU Qi-hang¹, CAI Chang-long²

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract:To expand application widely based on low energy ion beam mediating medicinal plants transformed yeast genomic DNA and constructing capable of producing natural products in recombinant yeast strains. In this paper, gentiopicroside biosynthetic pathway of key enzyme genes (GGPPS, MECPS and MECT) act as molecular screening marker. Recombinant strains DNA was amplificated for PCR, which transformed to obtain as a template based on inject ation low energy ions to achieve high throughput screening for recombinant yeast strains. And the fermentation products obtained by screening strain were analyzed in HPLC. 12 candidate recombinant yeast strains were screened from 1 072 transformed yeast by HPLC repeat screening, and 5 strains of fermentation product was detected gentiopicroside. The result showed the PCR screening method was efficient, simple, short cycle, the advantages of

* 收稿日期:2015-12-13
基金项目:国家自然科学基金项目(11575149); 西安工业大学省级重点实验室开放基金项目(ZSKJ201405)
作者简介:钱卫东(1980—),男,安徽芜湖人,副教授,博士,研究方向:高附加值、天然产物资源开发与利用

low-cost, easy operation, which was suitable for low energy ion beam mediated genomic DNA molecules randomly transformed yeast, and applied in biosynthesis of natural products for yeast recombinant strains.

Key words: PCR rapid screening; low energy ion implantation; key enzyme; recombinant yeast

0 引言

龙胆苦苷(Gentiopicroside), 为倍半萜属裂环环烯萜苷类化合物, 是中药药用植物秦艽(*Gentiana Macrophylla* Pall.) 的主要次生代谢产物, 研究表明, 龙胆苦苷具有重要的药理作用, 其单一化合物粉针剂秦艽苦素, 属中药一类新药, 在黄疸型肝炎的治疗方面具有显著的疗效^[1-3]. 但随着临床的需求量逐渐增加, 秦艽野生资源也在急剧下降, 现今已被列为国家三级野生保护药材^[4], 因此寻求并研究其新的药源途径成了一个新的研究热点^[5].

近年来, 合成生物学因其在寻求新型药源和药源种质改良方面具有独特优势, 逐渐成为当今国际生药学界的研究热点之一. Ro 等^[6]通过构建酵母工程菌生产抗疟疾药物青蒿素(Artemisinin)前体一青蒿酸(Artemisic Acid), 产量达到约 100 mg/L. Ajikumar 等^[7]将植物的催化酶引入上述工程菌中, 产生大量抗癌药紫杉醇(Taxol)前体紫杉二烯(Taxadiene), 产量高达 1.02 g/L. 因此, 将药用有效成分生物合成代谢基因导入微生物宿主中构建工程菌, 实现其定向生产, 这已成为生产药用有效成分的重要途径之一.

但利用合成生物学方法对微生物宿主进行遗传改造生产药用有效成分, 需要具备一个前提条件, 即需要已知生物合成该药用有效成分的分子机理. 然而大多数药用植物遗传背景不清楚, 代谢途径信息缺乏, 遗传及功能基因的研究亦较为薄弱, 致使常规的合成生物学方法目前主要应用于构建具有高附加值天然产物的细胞工厂的研究中, 如用于抗癌药物紫杉醇.

近年来, 低能离子注入技术在超远缘遗传育种方面具有较为显著地优势, 其无需事先清楚药用植物的次生代谢产物的生物合成途径和相关基因信息的情况下, 对基因进行转化, 实现药用植物代谢产物工程菌的成功构建. 吕杰等^[8]运用 Ar^+ 和 N^+ 注入介导蓝麻黄(*Ephedrae*) 基因组 DNA 转化酵母, 获得遗传稳定酵母工程菌, 麻黄碱(Ephedrine) 和伪麻黄碱(Pseudoephedrine) 产量分别为 18.85

mg/L 和 4.11 mg/L.

然而, 低能离子注入技术转化是一种无筛选标记的分子遗传育种方法, 目前, 筛选工程菌大多是根据目的产物的化学性质, 利用定性标识去筛选. 该方法工作量大, 步骤繁琐, 大大影响了目的工程菌的筛选效率. 为此, 本文以龙胆苦苷生物合成途径^[9,10]中 3 个关键酶基因为分子标记, 利用 PCR 技术建立了一种高通量初筛方法, 再结合 HPLC 对初筛菌株的发酵产物进行分析确定. 该方法简单快捷、省时省力、廉价、准确性高, 大大提高了工作效率, 降低了工作成本, 为基于低能离子注入介导的合成生物学的广泛应用提供了有力支撑.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 菌种

多形汉逊酵母(*Hansenula Polymorpha*) DL-1 菌株, 来源于中国工业微生物保藏中心, 编号为 ATCC No. 26012.

1.1.2 酶和主要试剂

2×Taq PCR MasterMix 购于天根生化科技有限公司, PCR 引物由上海生工公司合成, 龙胆苦苷标准品购于 Sigma 公司上海金穗生物科技有限公司. 其它化学试剂均购于天津市科密欧化学试剂公司.

1.1.3 主要仪器与设备

凝胶成像分析仪(UVP), PCR 仪(Eppendorf), Ddevic1 多功能离子束注入机(IBM, 陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室), 冷冻离心机(Sigma), 高效液相仪(美国 Waters).

1.2 方法

1.2.1 引物设计

选取萜类物质生物合成途径中的香叶基焦磷酸(Geranylgeranyl diphosphate synthase, GGPPS)、2-甲基-赤藓醇-2,4-环二磷酸合酶(2-C-methyl erythritol-2,4-cyclodiphosphate synthase, MECPS)、2-甲基赤藓醇-4-磷酸胞苷转移酶(2-C-methyl erythritol-4-phosphate cytidyltransferase,

MECT) 三个基因为筛选标记. 根据 NCBI 数据库中发布的氨基酸序列, 根据其氨基酸序列组成, 对其进行 blast 序列比对, 找出与其同源性较高的氨基酸序列 3~5 条, 利用在线引物设计软件 code-hop 对其分别设计对应的简并引物, 如表 1 所示.

表 1 PCR 引物序列

引物	序列
GGPPS-F	5'-CAAGCCCACCAACCACaargynttygg-3'
GGPPS-R	5'-GGCCAGGCCAGCarnngngcngc-3'
MECPS-F	5'-GGTGGGCCACGGCttygayytnc-3'
MECPS-R	5'-CTTCTTCATCAGCAGCacnayngtrtg-3'
MECT-F	5'-GGCGGCAAGGCAArmngatgggng-3'
MECT-R	5'-GAGCCCTCGGTGATGTACacnggrrtytt-3'

1. 2. 2 秦艽基因组总 DNA 的提取

基因组提取^[11,12]:取秦艽保存嫩叶剪碎, 于液氮研磨至细粉状, 与预热 CTAB 缓冲液研磨搅拌均匀, 分装, 65 ℃ 水浴后冷却. 加入酚-氯仿-异戊醇 (25 : 24 : 1), 轻轻震荡摇匀至乳白色, 离心, 取上清, 再加入预冷异丙醇, 混匀, 有白色絮状物析出, 置 -20 ℃ 冷却 30 min. 离心取白色沉淀, 75% 乙醇洗涤数次, 离心, 弃上清, 得 DNA, 65 ℃ 水浴烘干, TE 溶解, -20 ℃ 保存, 并用琼脂糖凝胶电泳及紫外分光光度法分别检测 DNA 质量.

1. 2. 3 PCR 筛选体系的建立

以秦艽总基因组 DNA 为模板, 分别用 GGPPS、MECPS、MECT 3 对引物进行 PCR 扩增. 反应体系 20 μ L: 2 \times Taq PCR MasterMix 10 μ L, 引物 (浓度为 10 μ M) 各 1 μ L, 模板 2 μ L (浓度为 2 μ g/mL), ddH₂O 调整终体积为 20 μ L. 反应程序: 94 ℃ 5 min; 循环 35 次: 94 ℃ 30 s; T_m 45 s, 72 ℃ 1 min; 72 ℃ 7 min. 为提高 PCR 扩增反应的特异性, 根据设计的引物退火温度, 以 57 ℃ 为基础, 以 0.5 ℃ 递加, 直至 62 ℃, 确定其各自 T_m 值. PCR 产物琼脂糖凝胶电泳分析.

1. 2. 4 低能离子注入介导秦艽总基因组 DNA 转化酵母

低能离子注入介导秦艽总基因组 DNA 转化酵母^[13]: 37 ℃ 活化菌种 8~10 h, 稀释菌体浓度至 1.0 \times 10⁷ CFU/mL. 取 100 μ L 菌悬液均匀涂布于无菌玻璃平板中央, 吹干形成菌膜. 将其置于离子注入机, 在 10⁻³ Pa 真空下脉冲 10 s 注入 N⁺, 立即将秦艽总基因组 DNA 涂于菌膜使其充分接触, 2 h 后刮下菌膜涂布于 YPD 平板上, 37 ℃ 培养 48 h, 挑取单菌落.

1. 2. 5 重组酵母菌株基因组 DNA 的提取

取 1.5 mL 酵母菌悬液, 离心, 收集菌体; 无菌水洗涤 2 次, 弃上清液, 加入 600 μ L 细胞裂解液

(200 mmol/L LiOAC、1% SDS 溶液), 沸水浴中煮 20 min. 离心, 取上清液, 即得酵母基因组 DNA 模板, -20 ℃ 保存, 备用.

1. 2. 6 利用 PCR 方法高通量初筛重组酵母菌株

(1) 以转化子的基因组 DNA 为模板和以 GGPPS-F/GGPPS-R 为引物, 进行 PCR 扩增, PCR 产物琼脂糖凝胶电泳分析, 选取含 GGPPS 基因的候选转化子.

(2) 以 (1) 所得候选菌株为研究对象, 以其基因组 DNA 为模板和 MECPS-F/MECPS-R 为引物, 进行 PCR 扩增, PCR 产物琼脂糖凝胶电泳分析. 获得同时含有 GGPPS、MECPS 基因的转化子.

(3) 以 (2) 所得候选转化子为研究对象, 以其基因组 DNA 为模板和 MECT-F/MECT-R 为引物, 进行 PCR 扩增, PCR 产物琼脂糖凝胶电泳分析. 获得含有 GGPPS、MECPS、MECT 基因的候选转化子.

1. 2. 7 HPLC 对候选重组酵母菌的复筛

将 1. 2. 4 所得候选重组酵母菌, 进行液体发酵, 对发酵产物进行提取分离, 利用 HPLC 对其发酵产物进行检测分析. HPLC 色谱条件^[14,15]: C₁₈ (250 mm \times 4.6 mm); 流动相为甲醇 : 水 (3 : 7); 体积流量为 1.0 mL/min; 柱温: 25 ℃; 检测波长 275 nm; 进样量: 10 μ L.

2 结果与讨论

2. 1 秦艽总基因组 DNA 提取

将秦艽基因组分别进行 OD 值测定及电泳检测. 结果其 OD₂₆₀/OD₂₈₀ 比值为 1.89, 凝胶电泳条带较为清晰, 如图 1 所示, 表明所提秦艽基因组 DNA 质量良好, 无过多蛋白及 RNA 等杂质影响.

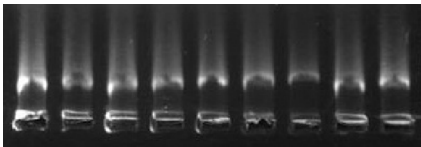
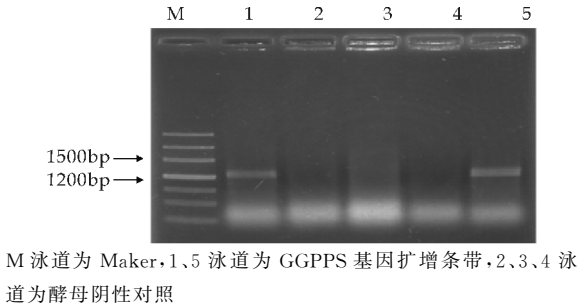


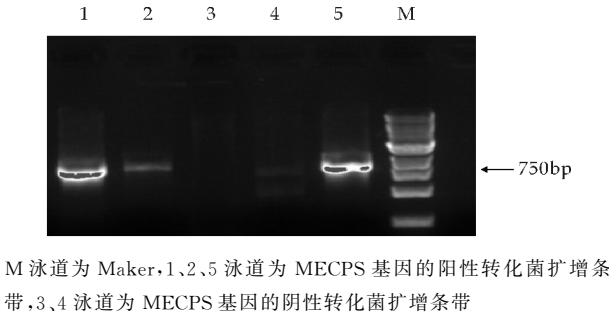
图 1 秦艽总基因组 DNA 凝胶电泳图

2. 2 PCR 筛选体系的建立

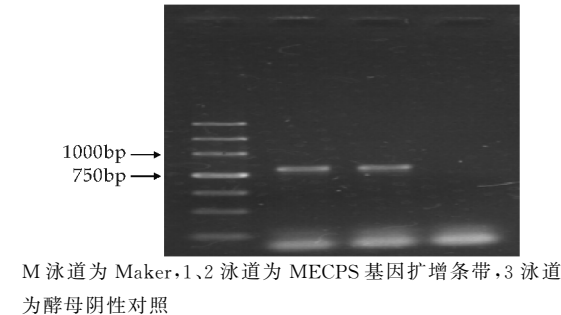
以秦艽基因组为模板, 分别以 GGPPS、MECPS、MECT 为分子标记进行 PCR 扩增. 优化扩增条件, 结果确定其三个基因片段退火温度依次为 61 ℃、61 ℃、60 ℃. 凝胶电泳检测结果依次得到相应扩增条带, 分别见图 2 所示, 片断大小和理论预计大小相符, 表明此 PCR 筛选体系成功建立, 可用于重组菌株的筛选工作.



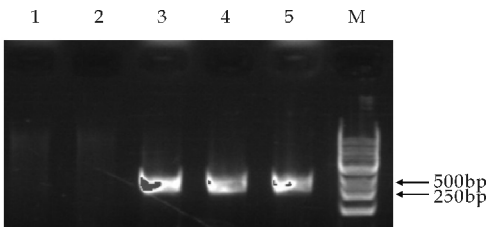
(a)GGPPS 基因 PCR 电泳图



(b)转化子 MECPS 基因 PCR 筛选



(b)MECPS 基因 PCR 电泳图



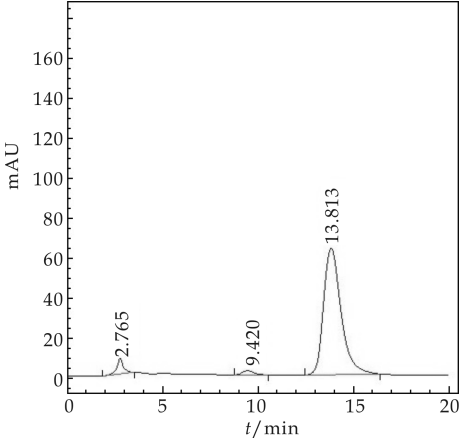
(c)转化子 MECT 基因 PCR 筛选

图 3 转化子 GGPPS、MECPS、MECT 基因 PCR 筛选

酵母为研究对象,以 MECT 为目标基因分别对其进行 PCR 扩增筛选,得到 12 株重组酵母菌.凝胶电泳检测结果依次得到相应扩增条带,分别见图 3 所示,上述结果表明秦艽相关酶基因 GGPPS、MECPS、MECT 经低能离子注入介导转化后,其随机整合到了酵母基因组中.

2.4 HPLC 对候选重组酵母菌的复筛

将 12 株重组酵母菌进行 YPD 液体发酵,提取发酵液,利用 HPLC 进行龙胆苦苷产物检测分析.如图 4 所示,有 5 株重组酵母菌的发酵液中检测到目标产物龙胆苦苷.结果表明,PCR 方法可高通量用于基于低能离子注入介导的植物基因组转化酵母、构建产天然产物的酵母重组菌中.

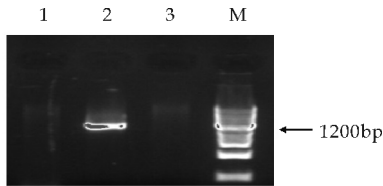


(a)龙胆苦苷标准品 HPLC 检测图谱

图 2 GGPPS、MECPS、MECT 基因 PCR 电泳图

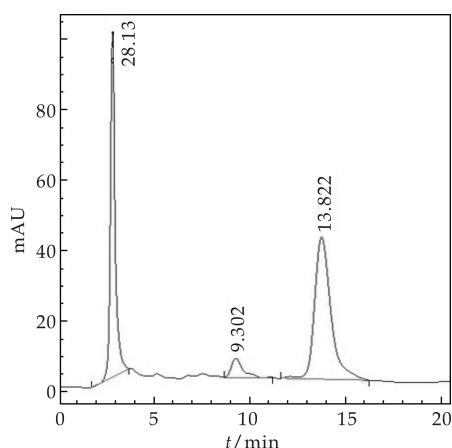
2.3 PCR 重组酵母菌株初筛

以基于低能离子注入介导秦艽总基因组转化酵母获得的 1 072 株重组酵母菌为研究对象,分别提取其基因组 DNA,首先以 GGPPS 为目标基因对菌株进行 PCR 扩增筛选,得到 132 株候选重组酵母菌;以上述 132 株重组酵母为研究对象,以 MECPS 为目标基因分别对其进行 PCR 扩增筛选,得到 22 株重组酵母菌株;再以上述 22 株重组



M 泳道为 Maker,2 泳道为 GGPPS 基因的阳性转化菌扩增条带,1、3 泳道为 GGPPS 基因的阴性转化菌扩增条带

(a)转化子 GGPPS 基因 PCR 筛选



(b)重组酵母菌发酵液 HPLC 检测图谱

图 4 重组菌株发酵液的 HPLC 检测图谱

3 结论

目前,基于离子束介导转化基因构建重组菌株的筛选方法是根据目标产物的化学特性进行检识筛选,例如毛培宏等^[16]利用颜色反应对低能离子注入介导麻黄基因组转化酵母中重组菌株进行筛选,研究人员从 3000 多株重组菌中筛选获得 9 株产麻黄碱酵母重组菌株,表明,根据目标产物的化学性质设计的筛选方法用于筛选重组菌株存在筛选效率低、工作量大、检测限高、筛选周期长等问题。在本研究中,我们将检测限较高的化学反应转变为灵敏度非常高的 PCR 方法,来实现重组菌株的高通量初筛,这极大地提高了筛选效率。

此外,针对大多数天然产物生物合成途径尚未解析的背景下,利用药用植物的次生代谢产物的属性,如尽管龙胆苦苷的生物合成途径尚不清楚,且相关生物合成基因信息未知的情况下,依据龙胆苦苷属于萜类化合物的特性,根据萜类化合物的生物合成途径中的关键酶基因信息,创新性地设计简并引物,进行 PCR 扩增筛选。这为基于低能离子注入技术介导药用植物基因组 DNA 转化酵母构建产天然产物的酵母重组菌提供了新方法,为拓展低能离子注入介导的合成生物学的广泛应用提供了新途径。

参考文献

- [1] 陈雷,王海波,孙晓丽,等. 龙胆苦苷镇痛抗炎药理作用研究[J]. 天然产物研究与开发,2008,20(5):903-906.
- [2] 陈长勋,刘占文,孙峥嵘,等. 龙胆苦苷抗炎药理作用研究[J]. 中草药,2003,34(9):814-816.
- [3] Y Wang, L Y Yang. In vitro inhibition and induction of human liver cytochrome P450 enzymes by gentiopicroside: Potent effect on CYP2A6[J]. Drug Metab Pharmacokin, 2013, 28(4):339-344.
- [4] 张海龙. 基于生态位模型的传统中药秦艽潜在地理分布研究[D]. 西安:陕西师范大学,2014.
- [5] Tiwari R K, M Trivedi M, Guang Z C, et al. Genetic transformation of Gentiana macrophylla with agrobacterium rhizogenes: Growth and production of secoiridoid glucoside gentiopicroside in transformed hairy root cultures[J]. Plant Cell Rep, 2007, 26(2):199-210.
- [6] Dae Kyun Ro, Eric M. Paradise, Mario Ouellet, et al. Production of the antimalarial drug precursor artemisinic acid in engineered yeast[J]. Nature, 2006, 440(1 038):940-943.
- [7] Ajikumar P K, Xiao W H, Tyo K E, et al. Isoprenoid pathway optimization for taxol precursor overproduction in escherichia coli[J]. Science, 2010, 330(6 000):70-74.
- [8] 吕杰,金湘. 氮离子注入介导麻黄基因组 DNA 转化酵母菌[J]. 中草药,2008,39(8):1 227- 1 230.
- [9] 王彩云,张晓东,沈涛,等. 龙胆苦苷生物合成途径研究进展[J]. 江苏农业科学,2014,42(3):4-10.
- [10] 刘万宏,陈敏,廖志华,等. 银杏内酯的生物合成途径及生物技术研究进展[J]. 中草药,2007,38(6):941-945.
- [11] 罗意,范海阔,黄绵佳,等. 3 种椰子基因组 DNA 提取方法的比较[J]. 中国农学通报,2013,29(27):154-158.
- [12] 张娟,吴炜亮,谭嘉力,等. 植物源性转基因食品 DNA 提取技术的研究进展[J]. 食品工业科技,2015,36(7):396-400.
- [13] 付云芳. 低能 N^+ 注入介导秦艽基因组 DNA 转化酵母的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2013.
- [14] 赵瑞芝,梁伟杰,丘小惠,等. 龙胆药材中龙胆苦苷的提取工艺研究[J]. 中国药房,2005,16(12):956-957.
- [15] 郝保华,孙文基,支朝晖,等. 超声提取 HPLC 法测定秦艽中龙胆苦苷的含量[J]. 西北大学学报(自然科学版),2004,34(1):81-84.
- [16] 毛培宏,马向东,金湘,等. 氩离子注入介导麻黄基因组 DNA 转化获得产麻黄碱重组酵母菌[J]. 微生物学报,2007,47(5):905-909.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0144-05

弹性接触件双曲线插孔的力学分析

袁越锦¹, 张 金¹, 陈 原¹, 徐英英¹, 袁月定²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 宜春学院 数学与计算机科学学院, 江西 宜春 336000)

摘 要:以弹性接触件双曲线插孔为研究对象,运用弹性力学知识和有限元方法对其进行了力学分析;推导得到了双曲线插孔插拔力与结构参数之间的关系式.建立了双曲线插孔接触有限元模型;并利用 ANSYS 软件对其插拔过程进行了仿真,得到了应力分布情况和插拔力的值.通过对双曲线插孔的插拔实验,验证了力学理论分析和模拟方法的可行性.研究结果为设计高可靠电连接器接触件提供了理论依据.

关键词:双曲线插孔;有限元;线接触;插拔力

中图分类号:TN784 **文献标志码:**A

Mechanics research on the hyperbolic springwire-socket of elastic contacts

YUAN Yue-jin¹, ZHANG Jin¹, CHEN Yuan¹, XU Ying-ying¹, YUAN Yue-ding²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Mathematics and Computer Science, Yichun University, Yichun 336000, China)

Abstract:The paper took hyperbolic spring-socket of elastic contacts as the object of study, mechanics analyzes for hyperbolic jack performed by using the knowledge of elastic mechanics and the method of finite element;and pushed to the relationship of the insertion-extraction force and structural parameters;and insertion-extraction process simulation was accomplished by ANSYS,then,the stress distribution and insertion force values were obtained;finally,the feasibility of the proposed method was verified by theoretical analysis and the simulation carried out by insertion-extraction test. The results for the design of highly reliable electrical connector contacts provide a theoretical basis.

Key words:hyperbolic jack; finite element; line contact; insertion-extraction force

0 引言

电连接器件作为一种基础元器件,用于实现电信号的传递和控制以及电子与电气设备之间的连接,在电子、机械、航空等行业中应用广泛,发挥着

重要作用.电连接器大体结构主要由 3 部分组成:接触件、绝缘体、外壳,其中接触件负责完成电信号传输功能,在电连接器中的地位突出.接触件分为两大类:刚性接触件(插针)和弹性接触件(插孔)^[1-3].电连接就是依靠插孔与插针之间的配合组

* 收稿日期:2015-12-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51276105);陕西省科技厅重大科技创新工程计划项目(2012ZKC-10-1)

作者简介:袁越锦(1975—),男,湖南汉寿人,副教授,博士,研究方向:化工过程机械与干燥技术

成电接触对来完成的. 由于一个电接触件的失灵而使整个电子装备不能正常工作, 后果是不堪设想的. 电子设备碰到的主要问题之一就是电接触件失灵. 目前国内外有不少研究者^[4-11]对电连接器高可靠弹性接触件进行了力学研究, 如吕斌、唐敏、周升俊等通过有限元仿真对接触件的关键结构参数进行分析最终通过实例验证, 优化了接触件关键结构设计参数, 提升了宇航用电连接器的电接触可靠性. 在国外有众多的专家学者对连接器的研究分析取得了很大的成就, 如 Horn J、Sproles EJ 等学者通过理论分析与试验, 研究了插针头部形状对插拔力的影响, 并给出了优化方法.

双曲线插孔作为一种常用的电连接器接触件, 具有接触可靠、接触电阻小, 插拔力柔和, 使用寿命长等优点, 应用广泛. 在其产品开发时研究重点是力学分析; 随着计算机的应用和发展以及有限元方法的成熟, 接触件研究领域逐步引入了有限元数值模拟技术^[12-15]. 目前, 针对双曲线插孔插拔过程的力学研究较少, 在插拔过程中产生的插拔力没有统一的计算公式.

本文旨在建立双曲线插孔的插拔力与结构参数之间的关系式, 从而可以快速计算双曲线插孔的插拔力; 并采用有限元方法对双曲线插孔进行三维数值模拟, 求解其插拔力; 通过双曲线插孔的插拔实验来验证力学理论分析及模拟方法的可行性, 以期设计高可靠电连接器接触件提供理论依据.

1 双曲线插孔的基本结构及分析

1.1 双曲线插孔基本结构

双曲线插孔基本结构如图 1 所示, 它主要由前套、内套、弹性金属丝以及后套 4 部分构成. 多根独立的弹性金属丝按右旋或左旋方向与轴线相对倾斜一定角度, 并在内套中均匀分布. 弹性金属丝两端分别弯向内套外壁, 依靠内套与前后套的压接固定^[16].

组成的零件中, 线簧丝是起导电作用的关键元件. 簧丝由于要与插针形成直接接触, 因此要求簧丝必须能够导电, 并且要有一定的硬度以及耐磨性. 另外, 为保证簧丝与插针接触的可靠性, 簧丝必须能提供足够和稳定的接触压力, 这就要求簧丝具有良好的弹性. 由于线簧插孔多数尺寸较小, 选用的簧丝也相应很细 (如大量使用直径 0.12mm 的簧丝), 要保持足够的接触压力的同时, 簧丝也要有足够高的刚度, 因此工程上常选用铍青铜丝.

1.2 双曲线插孔的结构分析

旋转双曲线型接触件由二个元件组成, 一个为双曲线插孔, 另一个为插针, 它的坐标变换图如图

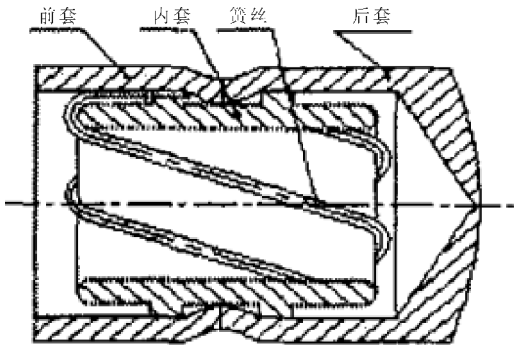


图 1 双曲线插孔结构图

2 所示. 在接下来的分析中, 作如下假设: 弹簧丝看作弹性体, 而插针看作刚性体, 这与弹性力学中一般的密实假设相符.

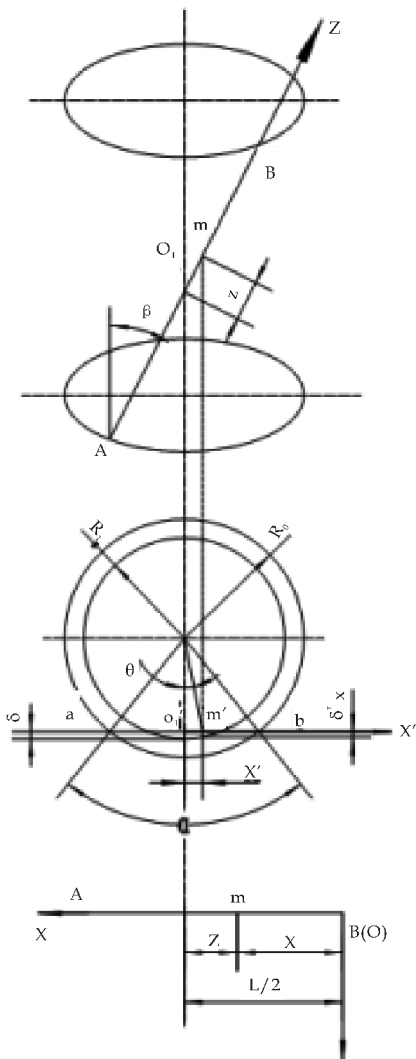


图 2 坐标变换图

本文以插孔为研究对象, 插孔可以认为由两个端环连接着弹簧丝组成, 而 n 个小孔在端环的圆周上均匀地分布着. 每根弹簧丝所连接的上下两端环的小孔并不对齐, 而是相对错开了一定的角度, 以保证弹簧丝与竖直线倾斜 β 角. 线簧丝两端分别与

端环固定,弹簧丝在不受力时均保持张紧的状态.

显然,每根线簧丝都是独立的个体,互相之间不产生干涉,因此,我们可以认为每根线簧丝的受力情况相同,并从中取一根线簧丝作为研究对象,图 2 中各个参数的定义以及相互关系如下:

R_0 :端环中心线圆的半径(mm).

R_i :插头的计算半径(mm).

α :线簧丝 AB 所连接的上端环与下端环之间相互错开的角度(rad).

β :线簧丝与竖直轴线之间的夹角(rad).

h :两端环之间的垂直距离(mm).

δ :线簧丝 AB 最大挠度处的挠度(mm).

2 双曲线插孔的力学方程

2.1 簧丝接触曲线方程

假设线簧丝与插针的接触形式为线接触,即有一段线簧丝包裹在插针上,如图 3 所示,其中 I 区为线簧丝与插针接触的部分,II 区则为不接触的部分.

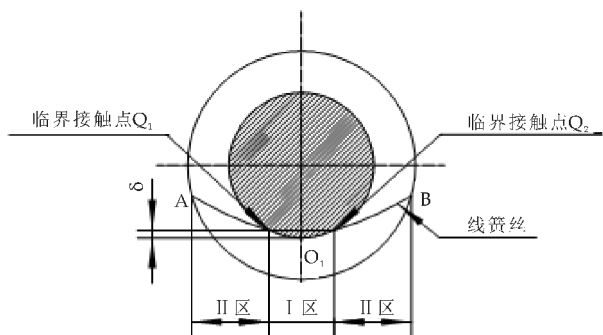


图 3 线簧丝变形投影图

(1) 线簧丝接触部分变形曲线方程

设 m 点为 O_1B 段内的线簧丝与插针接触区域 I 中的一点,这一点在 O_1X 轴上坐标无改变,即 m 点在插针插入线簧孔后位移为 δ'_x ,则其满足如下公式:

$$\delta'_x = \frac{R_i - \sqrt{(R_i - \delta)^2 + (x')^2}}{\cos\theta}$$

其中 θ 为 O_1' 点所在半径与 m' 点所在半径之间的夹角,即满足:

$$\cos\theta = \frac{R_i - \delta}{\sqrt{(R_i - \delta)^2 + (x')^2}}$$

将 $\sqrt{(R_i - \delta)^2 + (x')^2}$ 按照二项式定理展开,并省去其中较高次微分量,最终可得:

$$\delta'_x = \delta - \frac{R_i}{2(R_i - \delta)^2} (x')^2$$

由坐标变换图可知:

$$x' = z \sin\beta = \left(\frac{L}{2} - x\right) \sin\beta$$

并可知,位移 δ'_x 即为 m 点在 $O-XY$ 坐标系中的 OY 轴上坐标,故有:

$$y = \delta - \frac{R_i}{2(R_i - \delta)^2} \left(\frac{L}{2} - x\right)^2 \sin^2\beta$$

$$\text{令 } k = \frac{R_i}{2(R_i - \delta)^2} \sin^2\beta$$

则线簧丝与插针外圆接触区域 I 变形曲线为:

$$y_I = \delta - k \left(\frac{L}{2} - x\right)^2 \quad (1)$$

(2) 线簧丝非接触部分变形曲线方程

由于非接触部分的线簧丝受力状态相对于中点 o_1 具有对称性,所以只需要取非接触部分 Q_2B 段中的一微段线簧丝作为研究对象,即可知 $0 \leq x \leq L/2$. 它在界面端上受到弯矩 M 、轴力 T 、剪力 Q 作用,而线簧丝本身受到的外部附加力为 0,所以根据弹性力学的基本方程知^[17]:

$$EI \frac{d^4 y}{dx^4} = T \frac{d^2 y}{dx^2}$$

由于本文主要对线簧丝与插针接触正压力进行分析,线簧丝与插针接触压力主要由二部分构成,一部分为线簧丝弯曲产生的接触正压力,另一部分为线簧丝应变(拉长)产生轴向力 T ,从而对插针产生接触正压力. 设 φ 为线簧丝变形后其上分界点 Q_2 处的转角,轴向力提供的接触正压力 $N_T = T \sin\varphi$,线簧丝的整体变形量较小,角度 φ 也十分微小,忽略轴向力对接触正压力的影响,即:

$$EI \frac{d^4 y}{dx^4} = 0 \quad (2)$$

对式(2)两边分别积分一次、二次,可得:

$$\frac{d^3 y_{II}}{dx^3} = D_3$$

$$\frac{d^2 y_{II}}{dx^2} = D_3 x + D_2$$

$$\frac{dy_{II}}{dx} = \frac{1}{2} D_3 x^2 + D_2 x + D_1$$

$$y_{II} = \frac{1}{6} D_3 x^3 + \frac{1}{2} D_2 x^2 + D_1 x + D_0$$

即,线簧丝挠曲线的非接触曲线部分 Q_2B 段在 $O-XY$ 坐标系中的曲线方程为:

$$y_{II} = \frac{1}{6} D_3 x^3 + \frac{1}{2} D_2 x^2 + D_1 x + D_0 \quad (3)$$

2.2 接触正压力分析

为求得上式中 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 四个积分常数,需要考虑线簧丝接触部分变形曲线方程以及非接触部分变形曲线的边界条件及连续条件. 由于我们认为线簧丝二端为固定端约束,故在端点处,线簧丝的位移和转角都为 0,即有:

边界条件:当 $x=0$ 时, $y_{II}=0$ (挠度为 0), $\frac{dy_{II}}{dx}$

=0 (转角为 0)。

连续光滑条件:当 $x = x_q$ 时, $y_I = y_{II}$ (挠度相等), $\frac{dy_I}{dx} = \frac{dy_{II}}{dx}$ (转角相等), $\frac{d^2y_I}{dx^2} = \frac{d^2y_{II}}{dx^2}$ (弯矩相等)。

由边界条件和连续光滑条件,可以求得:

$$D_0 = D_1 = 0$$

$$D_2 = \frac{2k}{3} \left(\frac{\frac{kL^2}{4} + 3\delta}{\frac{kL^2}{4} - \delta} \right)$$

$$D_3 = -\frac{2k^3L^3}{9\left(\frac{kL^2}{4} - \delta\right)^2}$$

由 $\frac{d^3y_{II}}{dx^3} = D_3$ 以及 $\frac{d^3y_{II}}{dx^3} = \frac{1}{EI}Q$, 式中 Q 表示剪力^[17], 可知:

当 $x = 0$ 时, $EIC_3 = Q_0$, Q_0 表示在弹簧丝的固定端簧丝所受的支反力, 即线簧丝对插针提供的正压力 P_0 。

故单根线簧丝对插针的接触正压力:

$$P' = 2P_0 = 2Q_0 = 2EID_3 = -\frac{4EIk^3L^3}{9\left(\frac{kL^2}{4} - \delta\right)^2} \quad (4)$$

n 根线簧丝对插针的接触正压力 $P = nP'$

即插针插入线簧孔后的插拔力:

$$F = nP'u = -\frac{4nEIk^3L^3}{9\left(\frac{kL^2}{4} - \delta\right)^2} \cdot u \quad (5)$$

3 双曲线插孔的物理模型

为进一步考虑在插拔过程中摩擦力对线簧丝最大应力和轴向力对接触正压力的影响, 本文以 $\phi 0.8$ 线簧插孔为研究对象, 应用 ANSYS 软件^[18], 建立有限元模型进行模拟计算分析。

其中有如下技术要求:

(1) 线簧丝应按 5 等份均布于内套圆周, 孔内线段应按右旋或左旋方向与轴线相对倾斜 8° 至 12° , 并应拉直挂牢; 转角处不应有裂纹或折断, 镀层不应损伤, 不得有宽度大于 $1/3$ 线径的压痕。

(2) 用 $\phi 0.8_{+0.005}^{+0.005}$ 的预插针预插 3~5 次, 然后再用 $\phi 0.8_{-0.005}^{+0.005}$ 检验针 (材料为黄铜, 插入深度 3.8 mm, 粗糙度 ∇_6), 检验其分离力为 0.2~0.5 N。

(3) 前套和后套的对接部位应点铆牢固。

(4) 线簧丝的材料为: 线 QBe2 Y2 0.12 GB3134-82, 镀层为 D·L1YNi2/Au0.5, 镀后尺寸为 $\phi 0.12_{+0.005}^{+0.005}$ 。

在创建线簧插孔有限元模型前, 首先对该线簧插孔结构模型进行简化。忽略前套、内套、后套等结

构, 只取线簧丝为研究对象, 线簧丝两端由于受到前套与内套、后套与内套之间的固定, 可以认为线簧丝两端受到固定端约束。根据内套结构尺寸图 4 和插针 $\phi 0.78_{-0.005}^{+0.005}$, 建立几何模型如图 5 所示。

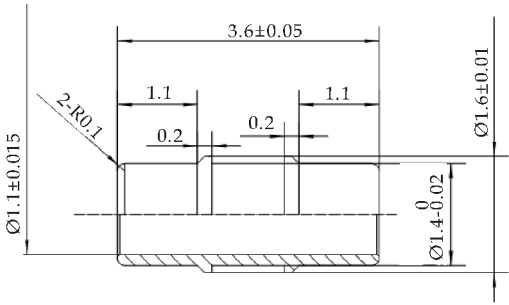


图 4 内套尺寸图

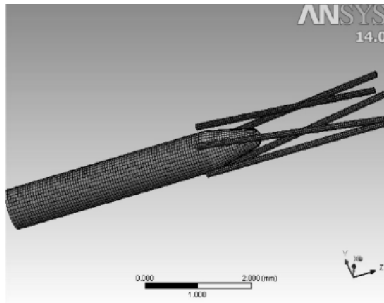


图 5 线簧孔几何模型

4 模型求解

材料参数为: 弹性模量 $E = 132$ GPa, 泊松比 $\nu = 0.32$, 密度 $\rho = 8.3$ g/cm³; 插针材料直接选取材料库中材料 Copper Alloy。

选取接触类型为 Frictional (摩擦), 将线簧丝表面设置为接触面, 插针表面为目标面, 选取摩擦系数为 0.33, 手动输入法向刚度因子 Normal Stiffness Factor 为 0.05。

模拟计算中的网格划分参数为: 线簧丝网格单元大小 (Element Size) 定为 0.04 mm, 插针网格单元大小 (Element Size) 定为 0.05 mm。由于是分析目标对象为梁单元, 选择自动划分法。最后划分的节点 89 763 个, 单元 19 110 个。划分结果如图 5 所示。

将 5 根线簧丝两端面分别施加 Fix Support (固定约束) 命令; 然后选取插针底面在 Z 向上施加 Displacement (位移载荷) 2.0 mm, 且将 2.0 mm 分为 10 个步长, 每个步长 0.2 mm。

5 结果分析与讨论

5.1 双曲线插孔有限元求解结果

选取等效应力 (Equivalent Stress)、等效应变 (Equivalent Strain) 为求解对象。求解结果如图 6

~8 所示.

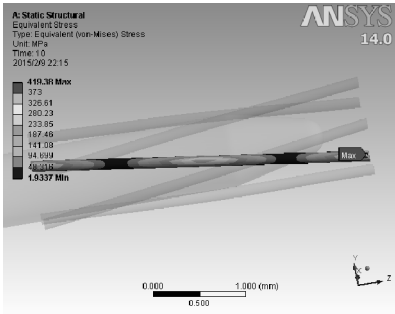


图 6 等效应力云图

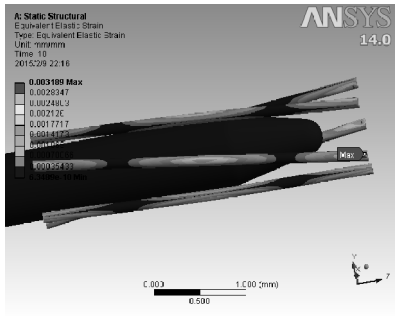


图 7 等效应变云图

从模拟结果中可以看出,最大应力点发生在线簧丝的端部, $\delta_{\max}=419.38\text{ MPa}$;插入力基本稳定在 $F=0.24\text{ N}$. 而线簧丝材料为铍青铜,弹性极限 $\sigma_b=1\,300\text{ MPa}$,取安全系数为 2,仍满足强度要求.

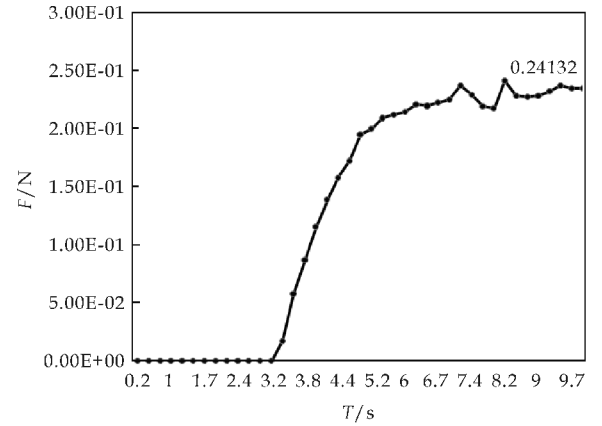


图 8 插入力随时间变化图

5.2 双曲线插孔力学数学模型实例计算

以 $\phi 0.8$ 线簧插孔为研究对象,插孔、测试标准针、线簧的具体尺寸如表 1 所示.

表 1 线簧孔及相应测试针尺寸表

测试标准针半径 R_i/mm	端环中心圆半径 R_0/mm	线簧丝直径 d/mm	线簧高度 h/mm	线簧丝偏斜角 $\beta/(\text{^\circ})$	线簧丝根数 $n/\text{根}$
0.39	0.49	0.12	3.6	10	5

金属丝选取铍青铜,材料牌号为 QBe2.0,半硬态. 这种材料需要经过时效处理后才能达到理想

的力学性能. 铍青铜的时效温度与 Be 的含量有关,含 Be 小于 2.1% 的合金均宜进行时效处理. 根据对铍青铜 QBe2.0 的热处理工艺,时效温度在 $300\text{ }^\circ\text{C}\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间 1 h 左右. 时效处理后 QBe2.0 的弹性极限 $\sigma_b=1\,300\text{ N/mm}^2\text{ (MPa)}$,弹性模量 $E=132\text{ GPa}$.

单根线簧丝对插针产生的正压力:

$$P' = \frac{4EIk^3L^3}{9\left(\frac{kL^2}{4} - \delta\right)^2} = 0.143\text{ N}$$

插针插入线簧孔后的插拔力:

$$F = nP'u = 0.236\text{ N}$$

其中 u 取 0.33.

5.3 双曲线插孔插拔实验及实验验证

取富士达生产 $\phi 0.8$ 线簧插孔 20 件,进行插拔实验,并测出其分离力,并与有限元仿真结果、理论计算结果对比,如图 9 所示.

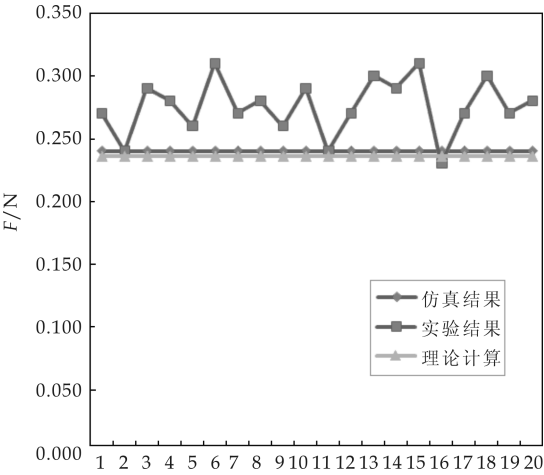


图 9 分离力数据对比

根据图 9 所列的数据显示,力学方程的计算结果与模拟求解的结果基本一致,但与实测值略有差别,误差在 15% 以内,这种误差一方面来源于本文建立线簧插孔模型时的简化,另一方面则来源于试验测量摩擦因素影响时的随机误差. 因此可以认为理论计算与有限元仿真的结果合理. 即本文建立的力学方程和有限元模拟方法是合理的.

6 结论

(1)以弹性接触件双曲线插孔为研究对象,对其结构进行了力学分析,建立了插拔力与结构参数之间的关系式,从而可以快速计算双曲线插孔的插拔力.

(下转第 173 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0149-05

径向轴向联合定位电磁轴承自回复特性分析

赵志明

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以用于圆盘转子的径向轴向联合定位电磁轴承为研究对象,分析了在转子受到扰动偏离平衡位置后的电磁轴承的回复特性.结果表明,在沿轴向偏移的情况下径向电磁轴承将产生回复力,在绕直径偏转情况下径向电磁轴承将产生回复力矩,使盘状转子向其平衡位置移动,具有一定的自回复特性.分析计算了回复力和回复力矩及其刚度特性,结果表明在小范围内,该电磁轴承具有良好的自动回复特性,这对将径向轴向联动定位电磁轴承用于星载有效载荷轴系支撑的研究和应用具有一定的指导意义.

关键词:径向电磁轴承; 自回复特性; 回复力; 回复力矩, 有效载荷

中图分类号:TH69 **文献标志码:** A

Research on the self-restoring characteristics of radial-thrus magnetic bearing

ZHAO Zhi-ming

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

Abstract: This paper takes disk rotor radial magnetic bearing as research object, discusses the self-recovery characteristics when the rotor deviates from equilibrium position under disturbance. The radial magnetic bearing will generate a recovery force while the rotor has a axial offset, and it will generate a recovery moment while the rotor has a rotation, which makes the disk rotor move back to its equilibrium position, so this structure has some self-recovery characteristics. Calculated and analyzed the recovery force, the recovery moment and their stiffness characteristics. The results show that in a small range, the magnetic bearing has good self-recovery characteristics. This result has certain guiding significance to the research and application of the radial magnetic bearing for satellite-based payload.

Key words: radial magnetic bearing; self-recovery characteristics; recovery force; recovery moment; payload

* 收稿日期:2016-01-29
基金项目:国家自然科学基金项目(51305246); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1107); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-07)
作者简介:赵志明(1981—),男,山东威海人,讲师,博士,研究方向:运动控制、旋转机械动力学和故障诊断

0 引言

磁力悬浮相比传统的机械悬浮有着许多优点,近年来得到了极大的发展,广泛应用于磁力泵^[1,2]、离心泵^[3,4]、血泵^[5,6]、内窥镜^[7,8]及无轴承电机^[9]等领域.磁悬浮可根据所选用“磁”的不同,分为永磁悬浮、电磁悬浮、超导磁悬浮.永磁悬浮更多应用于大型旋转机械的部件试验设备中的复杂载荷的模拟,例如应用在水轮机推力轴承的考核试验中.永磁悬浮电磁轴承是一种无接触的新型轴承支撑方式,自上世纪 60 年代中期开始研究以来,得到了学术界广泛的关注和重视.1983 年瑞典研发的电磁轴承电主轴部件标志着电磁轴承的开发和应用进入了一个新的阶段.

电磁轴承与转子存在无直接接触的特点,因此它具有无摩擦磨损、寿命长的优势,同时无需润滑介质,电磁轴承对环境温度范围的适应性更强,而且达到很高的转速和回转精度^[10].基于上述优点,电磁轴承广泛应用于高速列车、空间飞行器、高精度机床和人工心脏等领域,研究内容涉及控制器算法设计、磁轴承本体设计、模型分析等.

随着对电磁轴承不断深入的研究和工艺材料的发展,电磁轴承将有着更广阔的应用前景^[11-15].同时电磁悬浮还较多作为载荷发生器用于转子轴承系统试验中^[16-19].近年来,随着超导材料的发展,超导磁轴承也成为一个较为热门的研究领域,众多学者在超导材料制备、超导材料性能试验、超导新型轴承等方面做出了诸多研究^[20].但由于超导磁悬浮轴承使用中有着磁场难以精确控制、超导赖以存在的低温环境难实现及成本过高等因素,限制了其发展.

定位是旋转机械另一个重要的功能保障,是转子约束的重要组成部分^[21].尤其对于航天器中的有效载荷,转子合理定位是保证其在轨运行不被卡的重要手段.采用磁悬浮轴承作为旋转机械典型的支承部件,在对轴系小间隙的约束方面较传统的滑动轴承有着明显的优势.目前滚动轴承在航天器有效载荷中应用较多,但考虑到电磁轴承具有更多的优势,探讨其用于有效载荷的支撑很有必要.

电磁轴承运行过程中可能受到载荷变化、电压变化等外界因素干扰,使转轴与轴承之间发生相对偏移或转动,设计时应该充分考虑这些问题对轴承转子系统的影响.本文将针对径向轴向定位电磁轴承,分析其在转子受到扰动偏离平衡位置后产生的

回复力和回复力矩及其刚度特性.

1 典型结构

径向轴向联合定位电磁轴承的最大特点是在轴向具有自动回复特性,能够实现轴向的自动悬浮,从而实现径向和轴向联合定位.探讨的仅是电磁轴承的自动回复特性,因此不考虑控制策略的影响,即令电磁轴承的控制电流为零.

电磁轴承采用 8 磁极结构,简图如图 1 所示.8 个磁极沿圆周方向均匀对称分布,圆盘式转子位于轴承的中央.盘转子径向电磁轴承中圆盘转子与电磁轴承配合使用的部分采用硅钢片叠加的方式制造,其他部分采用 #45 钢;电磁轴承采用硅钢片叠加方式.

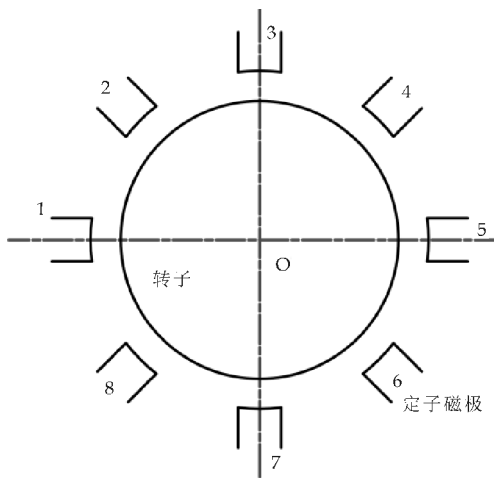
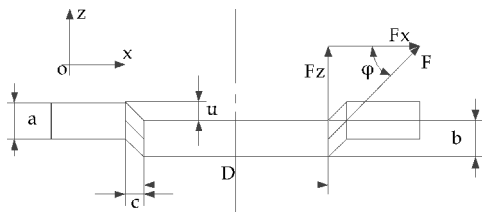


图 1 8 极径向电磁轴承简图

图 2(a)所示当转子由于某种原因沿轴向向下运动而偏离平衡位置时,由于电磁吸力 F 在轴向的分力就会将其拉回平衡位置,这里把电磁吸力 F 的轴向分力称为回复力;而当转子产生径向偏转,偏离平衡位置时,如图 2(b)所示,电磁吸力 F 相对于转轴形成力矩,该力矩会使转子沿相反的方向转动回到平衡位置,这里称之为回复力矩.该轴承最大的特点是转动部分较薄,与磁极厚度相当,这种结构使转子具有一定的自动回复特性.



(a) 沿轴向偏移

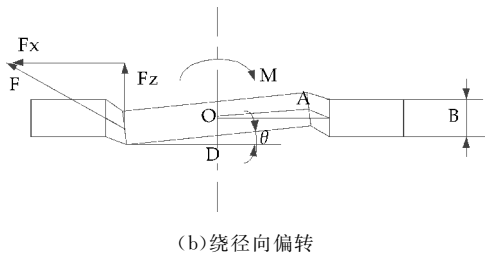


图 2 电磁轴承偏离平衡位置的两种情况

2 回复特性仿真分析

2.1 转子沿轴向偏移

对于图 2 所示电磁轴承,假设转子圆盘的直径为 D ,厚度为 b ,径向间隙为 c ,当转子有 Z 轴负方向的位移 u 时,单个磁极将受到一个斜向上的力,如图 2(a)所示.因为圆周向磁极是均匀分布的,所以 X 方向上的力互相平衡, Z 轴方向的分力就是回复力.此时,气隙长度可表示为 $e = \sqrt{c^2 + u^2}$.

可得到单个磁极的电磁吸力:

$$f = \frac{\mu_0 N^2 I^2 D \pi b}{128(c^2 + u^2)} \quad (1)$$

其中, μ_0 为空气导磁系数, N 为线圈匝数, I 为线圈中通过的电流大小.

将其沿轴向和径向分解,可得到其轴向分力和径向分力.因此,对于一个 8 极电磁轴承而言,其悬浮转子的轴向力为:

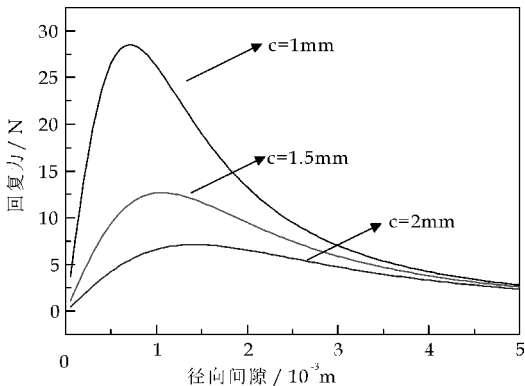
$$F = \frac{\mu_0 N^2 I^2 D \pi b u}{16(c^2 + u^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

该力是当转子产生轴向位移后能使转子回到平衡位置的轴向回复力.对轴向位移 u 求偏导,得到该电磁轴承的轴向位移刚度:

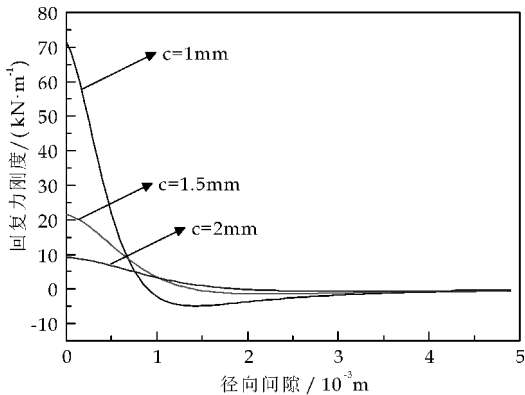
$$K_u = \frac{\partial F}{\partial u} = \frac{\mu_0 N^2 I^2 D \pi b (c^2 - 2u^2)}{16(c^2 + u^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (3)$$

本文中电磁轴承的相关参数包括:转子直径为 45 mm,圆盘的厚度为 5 mm,定子与转子之间的水平间隙为 1.5 mm,定子上缠绕的线圈匝数为 385 匝,其通过的电流为 3 A.

根据式(2)和式(3)可得到该电磁轴承的轴向受力曲线图和轴向刚度曲线图.由图 3(a)可以看出,轴向力(即回复力)开始是随着轴向位移的增大而增大,随后达到一个峰值,之后就随着轴向位移的增大而减小;从图 3(b)可以看出,当轴向位移较小时,小的间隙能够产生大的刚度,但是过了大概 1 mm 后,刚度变成了负值,进入不稳定区域,需要通过输入控制电流来使转子处于稳定状态.



(a)回复力

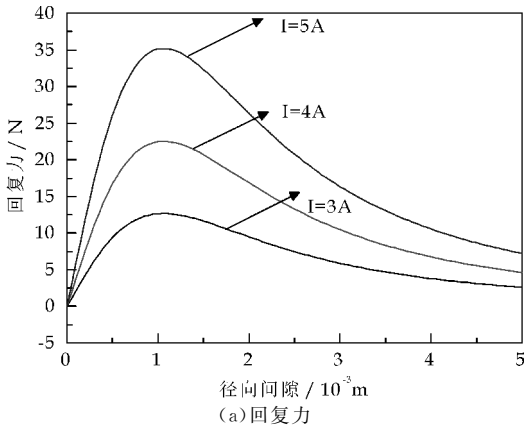


(b)回复刚度

图 3 回复力及回复刚度随间隙变化趋势

根据式(2)和式(3)得到该电磁轴承的轴向受力曲线图和轴向刚度曲线随电流变化趋势图.从图 4(a)可以看出轴向力(回复力)在相同的间隙下随电流增大而增大,回复力刚度在超过一定间隙后,随电流增大会产生负刚度,此时需要控制系统的干预才能使系统处于稳定工作状态.

对最大回复力进行仿真分析,结果如图 5 所示.图 5(a)可以看出当电流一定时,最大回复力随间隙增大而迅速减小;从图 5(b)可以看出在一定的间隙下最大回复力随电流增大而增大,但是当间隙增大到一定程度时,如本文的间隙达到 1.5 mm 后,最大回复力随电流的变化并不明显.因此在选



(a)回复力

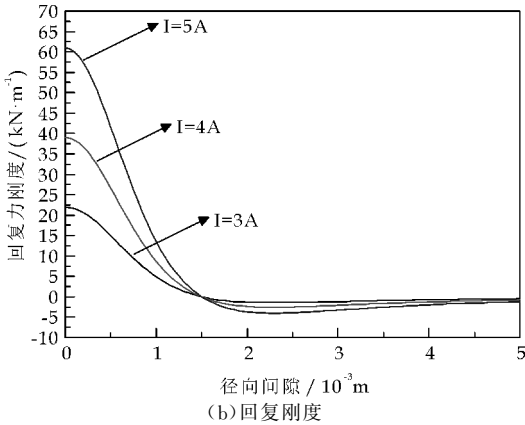


图 4 回复力和回复力刚度随电流变化趋势

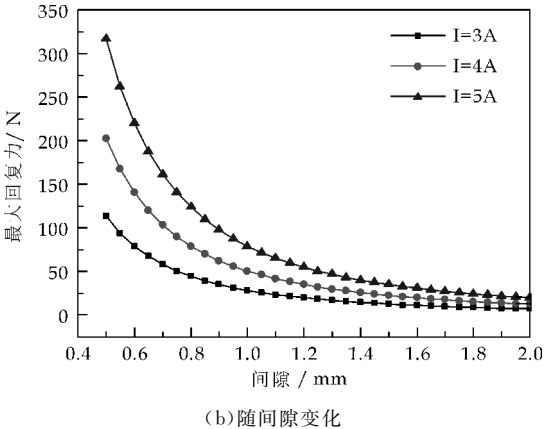
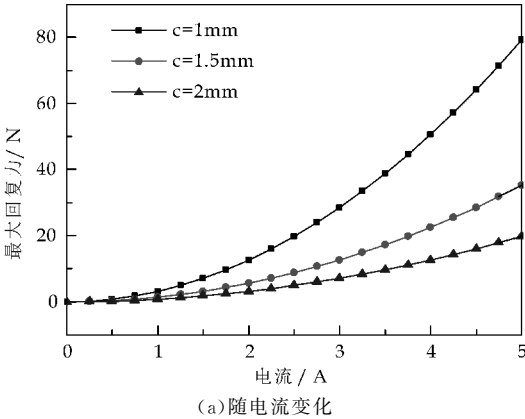


图 5 最大回复力随间隙和电流的变化趋势

择工作电流和工作间隙时应彼此兼顾才能使回复力的特性体现得更好。



$$M = 2M_1 + 4M_2 =$$

$$2 \left(\frac{\mu_0 \pi N^2 I^2 D^2 b \sin \theta}{256 \left[\left(\frac{D^2}{2} + Dc \right) (1 - \cos \theta) + c^2 \right]} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{D \sin \theta}{2 \sqrt{c^2 + \left(\frac{D^2}{2} + Dc \right) (1 - \cos \theta)}} \right)^2} + \frac{\mu_0 \pi N^2 I^2 D^3 b \sin \theta \cos \theta}{512 \left[\left(\frac{D^2}{2} + Dc \right) (1 - \cos \theta) + c^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \right) + 4 \left(\frac{\mu_0 N^2 I^2 D \pi b}{128 e^3} \cdot \left(-A + \frac{AD \cos \theta}{2 \sqrt{A^2 + G^2 \sec^2 \theta}} \right) \cdot (-x_T \tan \theta) + \frac{\mu_0 N^2 I^2 D \pi b}{128 e^3} \cdot \frac{AD \sin \theta}{2 \sqrt{A^2 + G^2 \sec^2 \theta}} \cdot (-x_T) \right) \quad (4)$$

式(4)中：

$$A = \left(\frac{D}{2} + c \right) \cos \frac{\pi}{4},$$

$$G = \left(\frac{D}{2} + c \right) \sin \frac{\pi}{4},$$

$$x_T = - \frac{AD \cos \theta}{2 \sqrt{A^2 + G^2 \sec^2 \theta}},$$

$$e = \sqrt{\left(- \frac{AD \cos \theta}{2 \sqrt{A^2 + G^2 \sec^2 \theta}} + A \right)^2 + \left(\frac{GD \sec \theta}{2 \sqrt{A^2 + G^2 \sec^2 \theta}} - G \right)^2 + \left(\frac{AD \sin \theta}{2 \sqrt{A^2 + G^2 \sec^2 \theta}} + A \right)^2}.$$

采用与计算轴向偏移相同的参数,可以得到如图 6 所示该电磁轴承的回复力矩和回复力矩刚度的曲线图。从图 6(a)可以看出,回复力矩的变化趋

2.2 转子绕直径偏转

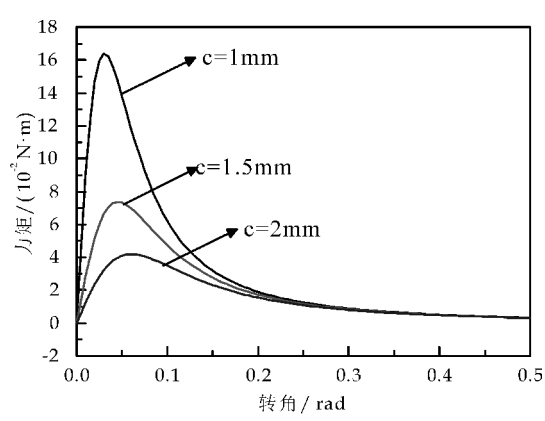
当转子发生偏转后,气隙中通过的磁力线长度(即气隙的长度)会发生变化,且不是处处相等。但由于气隙本身就很小,因此以转子中截面圆周上所产生的气隙长度来作近似计算。

对于图 1 所示的 8 级电磁轴承,当转子绕 y 轴偏转,磁极 1、5 产生的力矩应相等,设为 M_1 ,磁极 2、4、6、8 产生的力矩应相等,设为 M_2 ,磁极 3、6 产生的力矩为零。则总的力矩：

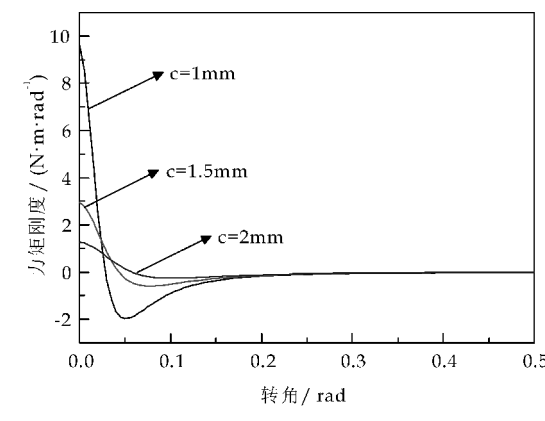
$$M = 2M_1 + 4M_2$$

通过计算可以得出：

势与回复力相似,在开始阶段随着转动角度的增大而增大,随后达到一个最大值,之后回复力矩随着转动角度的增大而减小。在偏转角度比较小时,回



(a)回复力矩



(b)回复力矩刚度

图 6 电磁轴承回复力矩和回复力矩刚度随间隙变化趋势

复力矩能使转子回到平衡位置.但从图 6(b)可以得到,转角为 0.05 弧度左右时力矩刚度变成零,并继而出现负值,这说明角度增大到一定程度后转子在该方向是不稳定的,与控制回复力刚度一样,需要通过输入控制电流来使转子处于稳定状态.

3 结论

本文以圆盘转子径向电磁轴承为研究对象,分析计算了在转子偏离平衡位置后回复力和回复力矩及其刚度特性,主要结论如下:

- (1)圆盘转子径向电磁轴承,转动部分较薄,与磁极的厚度相当,这种结构使转子具有一定的自动回复特性.
- (2)对于扰动位移和转角,在开始阶段回复力和回复力矩随着扰动的增大而增大,随后达到一个最大值,之后回复力和回复力矩随着扰动的增大而减小;当扰动较小时,能够产生大的刚度,但是过了某一点后,刚度变成了负值,进入不稳定域.
- (3)小范围内(偏移 1 mm、转角 0.05 弧度),该电磁轴承具有良好的自动回复特性,超过一定的范围,就必须通过一定的控制方法来使系统稳定.

参考文献

[1] 张孝春. 磁力泵磁力驱动仿真系统的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2009.

[2] Twyford D. 英国 HMD 公司无泄漏磁力驱动泵的开发和研制[J]. 化工装备技术, 1997, 18(3): 50-51.

[3] 陈 刚. 高速磁力驱动离心泵设计与研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2005.

[4] 李金蔚. 磁力驱动离心泵理论分析和优化设计[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.

[5] 刘恒拓. 大间隙磁力驱动血泵调速控制及在线检测系统研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.

[6] 刘志坚. 大间隙磁力驱动血泵动力学特性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.

[7] Carpi F, Galbiati S, Carpi A. Magnetic shells for gastrointestinal endoscopic capsules as a means to control their motion[J]. Biomedicine & Amp Pharmacotherapy, 2006, 60(8): 370-374.

[8] 胡程志. 微型胶囊内窥镜电磁驱动设计与主动控制研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.

[9] 李德广, 刘淑琴, 卞 斌. 磁悬浮轴承感应电机转子拍振机理及其抑制方法[J]. 电机与控制学报, 2012, 16(2): 1-6.

[10] 张 钢, 虞 烈, 谢友柏. 电磁轴承的发展与研究[J]. 轴承, 1997(10): 13-17.

[11] Yohji Okada, Kenzo Nonami. Research trends on magnetic bearings, Jsme international journal, series C: Mechanical systems[J]. Machine Elements and Manufacturing, 2003, 46(2): 341-342.

[12] 雷世东, 袁小阳. 人工心脏电磁轴承概念设计的知识基础[J]. 机械科学与技术, 2004, 23(3): 293-296.

[13] 董 鹏. 磁悬浮人工心脏的设计及原理样机研制[D]. 西安: 西安交通大学, 2005.

[14] 董 鹏, 雷世东, 袁小阳. 一种应用于人工心脏的特殊电磁轴承的性能分析[J]. 机械科学与技术, 2005, 24(3): 276-278, 318.

[15] 祝长生. 一种用于电磁轴承特性可控的弹性备用轴承[J]. 航空学报, 2010, 31(10): 2 087-2 092.

[16] 方家荣. 高温超导混合磁悬浮轴承系统的研究与实验[D]. 北京: 中国科学院电工研究所, 2001.

[17] Fan C C, Pan M C. Experimental study on the whip elimination of rotor-bearing systems with electromagnetic exciters[J]. Mechanism and Machine Theory, 2011, 46(3): 290-304.

[18] Kim J H, Kim J H, Jeong S H, et al. Design and experiment of an electromagnetic vibration exciter for the rapping of an electrostatic precipitator[J]. Journal of Magnetism, 2012, 17(1): 61-67.

[19] Takahashi N, Magara Y, Narita M, et al. Rotordynamic evaluation of centrifugal compressor using electromagnetic exciter[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2012, 134(3): 505-507.

[20] 邓自刚, 王家素, 王素玉, 等. 高温超导磁悬浮轴承研发现状[J]. 电工技术学报, 2009, 24(9): 1-8.

[21] 赵志明. 转子平衡与定位的机理及应用研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2012.

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0154-06

感应电动机离散变频快速软起动研究

孟彦京, 陈 君, 高泽宇, 吴 辉, 蒋 超

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对传统三相反并联晶闸管调压软启动器只能减小初始涌流而不能增大初始起动转矩的缺点,本文深入研究离散变频,利用空间电压矢量分析了不同触发角下离散频率定子电压作用过程,明确了离散变频的实质是两相到三相相间导通和插入零电压矢量的过程,还利用磁链证明了定转子磁链接近似圆形旋转,并结合电动机磁链旋转规律提出了一种离散变频快速软起动方法,从而增加了离散变频电磁转矩的平滑性、改善了电机起动性能.将该控制方法与传统调压软起动进行比较,仿真和实验表明本文所提方法可以有效地改善电动机起动性能,在相同负载率下起动较快且起动电流较小.

关键词:离散变频; 感应电动机; 定、转子磁链; 快速软起动

中图分类号:TM301.2 **文献标志码:** A

Research on soft starting of discrete variable frequency conversion of induction motor

MENG Yan-jing, CHEN Jun, GAO Ze-yu, WU Hui, JIANG Chao

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

Abstract: According to the shortage of traditional three-phase anti parallel thyristor tube AC buck of soft starter, which can only reduce the initial flow and can not increase the initial starting torque. Through deep research on discrete variable frequency, the paper uses space voltage vector to analyze the action function of discrete frequency 4 frequency stator voltage under different trigger angles, proves the essence of discrete frequency conversion is the process of two phase to three phase conduction and insertion zero voltage vector, uses flux linkage to prove that stator and rotor flux linkage rotate approximately circular, presents a fast starting method for discrete variable frequency initial 4 frequency division combined with the rotation of the motor flux law, increases the smoothness of discrete frequency conversion 4 frequency electromagnetic torque and its starting performance is improved. Compared with the traditional soft start, the simulation and experiments show that the proposed method can effectively improve the starting performance of the motor, the starting speed of the motor is faster and the starting current is small under same load rate.

Key words: discrete variable frequency; induction motor; flux linkage of stator and rotor; rapid soft start

* 收稿日期:2015-12-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51577110)

作者简介:孟彦京(1956—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:电力电子与电力传动、电机控制与变频调速

0 引言

在现代自动化、智能化的工业生产中,三相感应电动机因其具有简单易用、安全可靠等优越性能而成为主要动力来源.然而,工业中的感应电动机通常都是带着一定负载的,当停车后再起动时,传统降压软起动虽能减小初始冲击电流,但只有当电压增大到一定时才能有效起动感应电机,此时依然存在较大的起动涌流.

矢量变频控制技术能有效改善感应电动机的起动性能,但其坐标变换过程繁琐、控制算法复杂、硬件成本较高.为得到精确、快速的控制算法还需要辨识出感应电动机的参数,而电动机参数受温度及集肤效应影响较大,辨识不准极易引起感应电动机的转矩振荡而严重降低起动性能.

基于三相反并联晶闸管的离散变频控制方法理论上可以有效增加电动机起动转矩,降低起动电流从而改善起动性能^[1-4].该离散变频的原理是在工频正弦波的基础上连续导通若干周期正半波,接着导通相同的若干周期负半波而从整体上形成新的脉动式交变频率,再根据对称分量法选择正序或相对正序的相位组合得到多级频率^[3,4].根据空间矢量理论^[5,6],感应电动机电磁转矩是电机磁链和电流的叉积,只有控制好电流和磁链的幅值与相角才能得到准确的转矩.

文献[3]提出了离散变频原理,但仅从仿真上分析了感应电动机的起动转矩和起动电流;文献[7,8]在转矩公式的基础上分析了离散变频后转矩的提升,然而离散频率为非标准正弦电压;文献[9,10]提出了离散变频等效正弦控制和功率因数角与触发角的协同触发,其本质是对触发角的补偿,而对转矩脉动的抑制作用有限.上述分析都是以从整体上输出正弦化的离散频率为目的,但真正作用到感应电动机形成电磁转矩的是定子磁链和电流的矢量积.而离散变频下的磁链和电流又是脉冲式的,需依靠连续的脉冲电磁转矩才能形成较大的平均转矩而带动感应电动机.

基于以上分析,本文在研究感应电动机磁链轨迹的基础上^[11,12],利用空间电压矢量分析了离散变频磁链和转矩形成过程,提出了一种基于 4-3-2-1 分频的感应电动机离散变频快速软起动控制方法.首先,利用空间电压矢量分析了离散变频 4 分频工作原理;然后,从定子旋转磁链说明选择合适的触发角能有效减小离散变频的脉动转矩,从而整体上输出较平滑的电磁转矩;其次,在 4 分频旋转

磁链的基础上,按对称分量法选择产生最大电磁转矩的 3、2 分频作为过渡频率,使感应电动机无扰切换到工频 50 Hz;最后,通过仿真和实验验证了该方法在电机起动控制中能有效地降低起动电流,同时维持较高的起动转矩.

1 离散变频过程分析

1.1 基于晶闸管的离散变频主电路

基于晶闸管离散变频软起动控制的主电路与传统交流调压软起动主电路一致,如图 1 所示.电路控制主要由主控制器检测电压同步信号,根据控制程序输出触发信号驱动晶闸管,同时通过遥控器设置软起动参数并在液晶上显示,电流检测可实现限流和故障监测的目的.

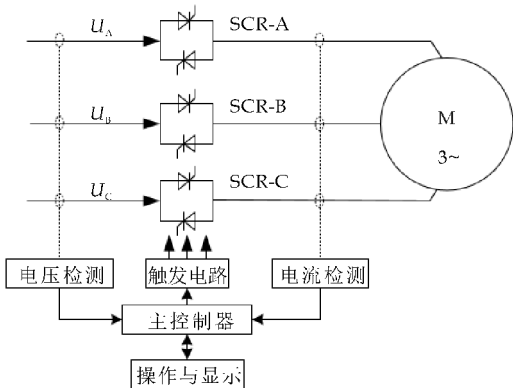


图 1 晶闸管离散变频主控制原理图

1.2 4 分频工作原理

离散变频通过晶闸管的开关作用有选择地连续导通工频电网的若干正半周波,再连续关断相同数量的负半周波,而从整体上输出 50/n Hz (n=1, 2, 3, ...) 的离散频率.因为 n=4 分频后的三相电压属于正相序^[7,8],以相电压过零点为基准计算触发角 α ,不考虑续流角情况下 $\alpha=60^\circ$ 时三相电压导通波形,如图 2 所示.从空间电压矢量分析定子导通过程,称两相导通的线电压为空间电压矢量,如称线电压 U_{AB} 为空间电压矢量 u_{AB} .

由图 2 可知,离散变频输出电压整体上近似正弦波,对于电机定子绕组,只有形成回路的电压才能形成磁链产生电磁转矩.离散变频 4 分频下的 A、B、C 三相电压导通顺序在定子绕组的作用如图 2 中下方所示.把 4 分频分为 3 个电压导通区间,区间 1 首先以触发角 $\alpha=60^\circ$ 触发 B 相负半周,但直到 A 相正半周触发时才能形成 u_{AB} 导通回路,接着在 u_{AB} 未关断前触发 C 相负半周形成 $u_{AB}+u_{AC}$ 三相导通的情况,随着 B 相负向晶闸管电流过零

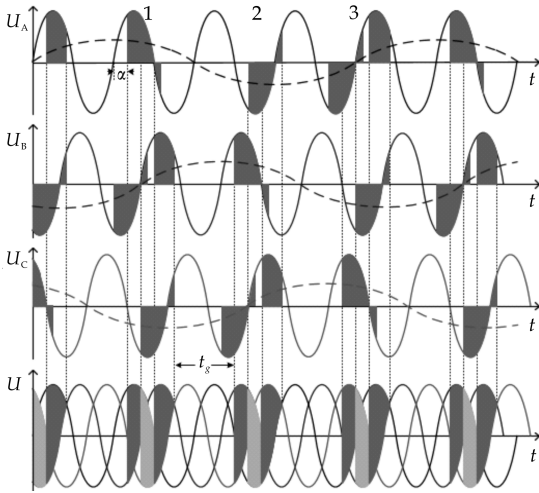


图 2 离散变频 4 分频 $\alpha=60^\circ$ 时
导通相电压波形

自然关断之后,定子绕组进入 u_{AC} 导通过程,在 u_{AC} 未关断前触发 B 相正半周形成 $u_{AC}+u_{BC}$ 三相导通过程,然后 A 相正向晶闸管电流也过零自然关断后,定子绕组进入 u_{BC} 两相导通过程,在 u_{BC} 导通结束后电机进入零电压矢量状态,定子绕组开路,转子磁链则在其闭合回路内按电路时间常数自由衰减。

同理,在区间 2、3 中的电压导通顺序也是两相到三相相间导通的过程.各区间相电压导通顺序如表 1 所示。

表 1 离散频率 4 分频导通电压矢量顺序

区间	导通类型	导通电压矢量及顺序
1	两相-三相-两相	$u_{AB}-(u_{AB}+u_{AC})-u_{AC}-$ $(u_{AC}+u_{BC})+u_{BC}$
2	两相-三相-两相	$u_{BC}-(u_{BC}+u_{BA})-u_{BA}-$ $(u_{BA}+u_{CA})+u_{CA}$
3	两相-三相-两相	$u_{CA}-(u_{CA}+u_{CB})-u_{CB}-$ $(u_{CB}+u_{AB})+u_{AB}$

其中,三相导通等于两个两相导通的矢量和.从表 1 中可见,每个区间的第一个两相导通电压为上一个区间的最后一个两相电压.每个区间结束后,插入一个开路零电压矢量,其作用时间 $t_g = (5\pi/6 + \alpha)/\omega_1$,其中 $\omega_1 = 100\pi$ 。

1.3 离散变频旋转磁链分析

定义定子绕组方向上相电压 U_{A0} 、 U_{B0} 和 U_{C0} ,其在空间上互差 $2\pi/3$ 且合成矢量 $u_s = 2(1U_{A0} + aU_{B0} + a^2U_{C0})/3$,1、a 和 a^2 分别为 A、B 和 C 相绕组轴线上的单位空间向量.考虑到电路三相对称,忽略定子电阻压降不影响磁链方向和运行轨迹^[13,14],所以定转子磁链矢量 ψ_s 和 ψ_r 分别为:

$$\begin{cases} \psi_s = \frac{2}{3}(1\psi_A + a\psi_B + a^2\psi_C) = \int u_s dt \\ \psi_r = \frac{2}{3}(1\psi_a + a\psi_b + a^2\psi_c) = \int u_r dt \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: $a = e^{j2\pi/3}$.以电压矢量顺时针旋转角度为正,逆时针旋转角度为负,设 u_{AC} 矢量的初始角度为 0,则空间电压矢量磁链可以表示如下:

(1) 区间 1

该区间内有 u_{AB} 、 $(u_{AB}+u_{AC})$ 、 u_{AC} 、 $(u_{AC}+u_{BC})$ 、 u_{BC} 等七个电压矢量依次连续导通.其中, $(u_{AB}+u_{AC})$ 和 $(u_{AC}+u_{BC})$ 表示三相导通过程,可以分解为两个矢量的合成,则其电压综合矢量和磁链为:

$$u_{AB} = 2(U_{A0} + aU_{B0})/3 = 2U_m[(1/2)\cos\omega t - (a/2)\cos\omega t + (\sqrt{3}a/2)\sin\omega t]/3 \quad (2)$$

$$\psi_{AB} = \int u_{AB} dt = U_m e^{j0}/(\sqrt{3}\omega) = \psi_0 + \Delta\psi_{AB} e^{j0} \quad (3)$$

$$u_{AC} = 2(1U_{A0} + a^2U_{C0})/3 = 2U_m[\cos\omega t - (a^2/2)\cos\omega t + (\sqrt{3}a^2/2)\sin\omega t]/3 \quad (4)$$

$$\psi_{AB+AC} = \int (u_{AB} + u_{AC}) dt = U_m e^{j(0+\pi/6)}/(\sqrt{3}\omega) = \psi_{AB} + \Delta\psi_{AB+AC} e^{j\pi/6} \quad (5)$$

$$\psi_{AC} = \int u_{AC} dt = U_m e^{j(\pi/6+\pi/6)}/(\sqrt{3}\omega) = \psi_{AB+AC} + \Delta\psi_{AC} e^{j\pi/3} \quad (6)$$

$$u_{BC} = 2(aU_{B0} + a^2U_{C0})/3 = 2U_m[(1/2)\cos\omega t + (3/2)j\sin\omega t]/3 \quad (7)$$

$$\psi_{AC+BC} = \int (u_{AC} + u_{BC}) dt = U_m e^{j(\pi/3+\pi/6)}/(\sqrt{3}\omega) = \psi_{AC} + \Delta\psi_{AC+BC} e^{j\pi/2} \quad (8)$$

$$\psi_{BC} = \int u_{BC} dt = U_m e^{j(\pi/2+\pi/6)}/(\sqrt{3}\omega) = \psi_{AC+BC} + \Delta\psi_{BC} e^{j2\pi/3} \quad (9)$$

式(3)中: ψ_0 为定子初始磁链.上述式子表明定子磁链矢量 ψ_{AB} 、 ψ_{AB+AC} 、 ψ_{AC} 、 ψ_{AC+BC} 、 ψ_{BC} 等都是正向旋转,总共转过 $2\pi/3$ 角度.随后定子电流为 0,插入零电压矢量 u_0 ,只剩转子磁链在其回路内按转子时间常数衰减,并通过激磁电感在定子绕组中感应出电压。

(2) 区间 2

该区间内有 u_{BC} 、 $(u_{BC}+u_{BA})$ 、 u_{BA} 、 $(u_{BA}+u_{CA})$ 、 u_{CA} 等七个电压矢量依次连续导通.其中, $(u_{BC}+u_{BA})$ 和 $(u_{BA}+u_{CA})$ 表示三相导通过程,可以分解为两个矢量的合成,则其电压综合矢量和磁链为:

$$\psi_{BC} = \int u_{BC} dt = U_m e^{j(\pi/2+\pi/6)}/(\sqrt{3}\omega) = \psi_{BC} + \Delta\psi_{AC} e^{j2\pi/3} \quad (10)$$

$$u_{BA} = 2(1U_{A0} + aU_{B0})/3 = 2U_m[\cos\omega t - (a/2)\cos\omega t + (\sqrt{3}a/2)\sin\omega t]/3 \quad (11)$$

$$\psi_{BC+BA} = \int (u_{BC} + u_{BA}) dt = U_m e^{j(2\pi/3+\pi/6)}/(\sqrt{3}\omega) = \psi_{BC} + \Delta\psi_{BC+BA} e^{j5\pi/6} \quad (12)$$

$$\psi_{BA} = \int u_{BA} dt = U_m e^{j(5\pi/6+\pi/6)} / (\sqrt{3}\omega) = \psi_{BC+BA} + \Delta\psi_{BA} e^{j\pi} \quad (13)$$

$$u_{CA} = 2(1U_{A0} + a^2 U_{C0})/3 = 2U_m [\cos\omega t - (a^2/2)\cos\omega t - (\sqrt{3}a^2/2)\sin\omega t]/3 \quad (14)$$

$$\psi_{BA+CA} = \int (u_{BA} + u_{CA}) dt = U_m e^{j(\pi+\pi/6)} / (\sqrt{3}\omega) = \psi_{BA} + \Delta\psi_{BA+CA} e^{j7\pi/6} \quad (15)$$

$$\psi_{CA} = \int u_{CA} dt = U_m e^{j(7\pi/6+\pi/6)} / (\sqrt{3}\omega) = \psi_{BA+CA} + \Delta\psi_{CA} e^{j4\pi/3} \quad (16)$$

上述式子表明定子磁链矢量 ψ_{BC} 、 ψ_{BC+BA} 、 ψ_{CA} 、 ψ_{BA+CA} 、 ψ_{CA} 等都是正向旋转, 总共转过 $2\pi/3$ 角度, 之后插入零电压矢量 u_0 。

(3) 区间 3

该区间内有 u_{CA} 、 $(u_{CA} + u_{CB})$ 、 u_{CB} 、 $(u_{CB} + u_{AB})$ 、 u_{AB} 等七个电压矢量依次连续导通。其中, $(u_{CA} + u_{CB})$ 和 $(u_{CB} + u_{AB})$ 表示三相导通过程, 可以分解为两个矢量的合成, 则其电压综合矢量和磁链为:

$$\psi_{CA} = \int u_{CA} dt = U_m e^{j(7\pi/6+\pi/6)} / (\sqrt{3}\omega) = \psi_{CA} + \Delta\psi_{CA} e^{j4\pi/3} \quad (17)$$

$$u_{CB} = 2(aU_{B0} + a^2 U_{C0})/3 = 2U_m [(1/2)\cos\omega t + (3/2)j\sin\omega t]/3 \quad (18)$$

$$\psi_{CA+CB} = \int (u_{CA} + u_{CB}) dt = U_m e^{j(4\pi/3+\pi/6)} / (\sqrt{3}\omega) = \psi_{CA} + \Delta\psi_{BC+BA} e^{j3\pi/2} \quad (19)$$

$$\psi_{CB} = \int u_{CB} dt = U_m e^{j(3\pi/2+\pi/6)} / (\sqrt{3}\omega) = \psi_{CA+CB} + \Delta\psi_{AC} e^{j10\pi/6} \quad (20)$$

$$\psi_{CB+AB} = \int (u_{CB} + u_{AB}) dt = U_m e^{j(10\pi/6+\pi/6)} / (\sqrt{3}\omega) = \psi_{CB} + \Delta\psi_{CB+AB} e^{j11\pi/6} \quad (21)$$

$$\psi_{AB} = \int u_{AB} dt = U_m e^{j(11\pi/6+\pi/6)} / (\sqrt{3}\omega) = \psi_{CB+AB} + \Delta\psi_{CA} e^{j2\pi} \quad (22)$$

上述式子表明定子磁链矢量 ψ_{CA} 、 ψ_{CA+CB} 、 ψ_{CB} 、 ψ_{CB+AB} 、 ψ_{AB} 等都是正向旋转, 总共转过 $2\pi/3$ 角度, 之后插入零电压矢量 u_0 。

由此可见, 离散频率 4 分频实则为两相-三相-两相磁链相间连接, 然后插入零电压矢量让转子磁链自由衰减, 接着下一区间再导通一次电压矢量补偿零矢量磁链衰减的旋转过程。其不同触发角下的空间电压矢量如图 3 所示。

对于功率大于 15 kW 的异步电机^[15], 其转子时间常数远大于 t_g , 所以转子磁链在零电压矢量内的衰减可以忽略不计, 故在图 3(a) 中, $\alpha = 90^\circ$ 时,

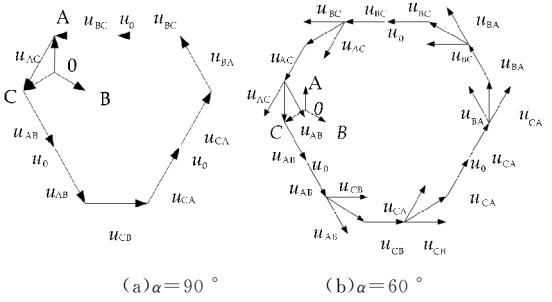


图 3 离散变频 4 分频在不同 α 下的空间电压矢量

每个电压导通区间只存在两相导通, 亦只存在两相磁链的情况; 当 $\alpha = 60^\circ$ 时, 各导通区间为两相-三相-两相相间导通, 三相导通可视为两个两相导通的叠加, 各空间电压矢量的作用情况如图 3(b) 所示。即随着触发角的减小, 定子导通电压从两相过渡到三相, 空间电压矢量边长增多, 由此产生的转子磁链也更趋近于圆形。

2 感应电动机离散变频快速软起动

感应电动机能否稳定运行取决于转子磁链是否为圆形磁链。由前面分析可知, 离散变频 4 分频下定子磁链是按近似六边形旋转的, 磁链在零电压矢量 u_0 内自由衰减。感应电动机在 80% 负载率下起动及稳态运行过程的磁链轨迹如图 4 所示。

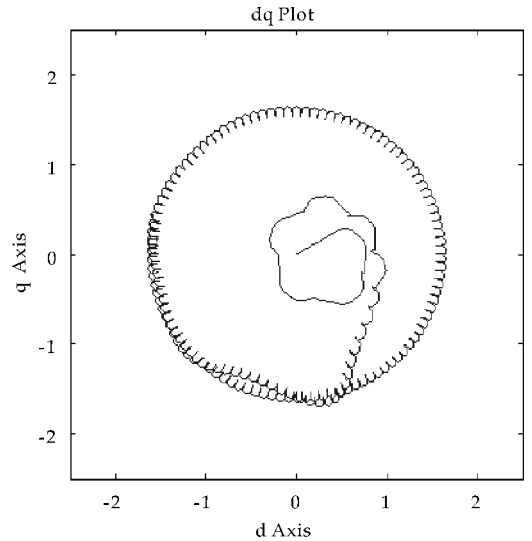


图 4 离散频率 4 分频下转子的磁链轨迹

由图 4 可知, 初始感应电动机转速为零时, 电压主要加载在定子绕组产生较大的磁链, 磁链按图 3 所示的电压矢量方向旋转, 随着转速的增加、电动机反电势的增强, 转子磁链逐渐趋近圆形。其中, 磁链在折线收缩的一小段为零电压矢量 u_0 内的自由衰减过程, 在实际运行中表现为电动机的连续转矩脉动, 对于转子时间常数较大或带较大惯性负载的电动机影响较小, 甚至可以忽略不计。

图 4 表明离散变频 4 分频能稳定运行,但由于其变频后电源为非标准正弦电压,致使电动机存在较大谐波而不宜运行时间过长.所以,4 分频启动后快速切换到工频电网,能有效减小转矩脉动和避免产生过多的谐波.但是,4 分频后直接切换到工频 50 Hz,会由于频率变换过大而导致电动机气隙磁场不足而出现电磁转矩的瞬间下降甚至使电动机停转^[16].在 4 分频原理基础上,把 u_{AC} 、 u_{BC} 、 u_{BA} 在一个工频周期内连续触发导通,同理, u_{CA} 、 u_{CB} 、 u_{AB} 在一个工频周期内连续触发导通形成 3 分频;在 3 分频基础上,把 u_{AC} 、 u_{BC} 、 u_{BA} 、 u_{CA} 、 u_{CB} 、 u_{AB} 连续触发,间隔一个周期后再循环触发得到 2 分频.离散变频 4 分频启动后,插入几个周期的过渡频率 16.7 Hz 和 25 Hz,并适当改变触发角以维持气隙磁场基本恒定,以实现感应电机快速无扰过渡到工频电网.同时,切换到工频 50 Hz 之后加一段斜坡升压过程,使电机电压由某一个值线性增加到额定电压,能有效减小冲击电流.当触发角 $\alpha=60^\circ$ 角时,16.7 Hz 和 25 Hz 及其切换如图 5 所示.

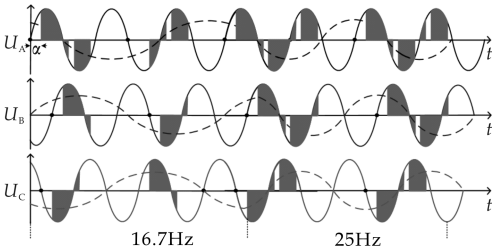


图 5 离散变频过渡频率 16.7 Hz、25 Hz

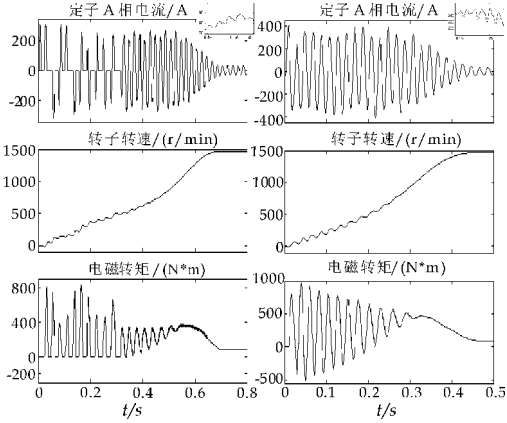
3 仿真与实验结果对比

3.1 系统仿真

建立基于 Matlab/Simulink 的感应电机离散变频控制仿真模型,其选用电机具体参数为: $P=15\text{ kW}$ 、 $U_e=380\text{ V}$ 、 $n_e=1\,460\text{ r/min}$ 、 $i_e=29.5\text{ A}$ 、 $f_e=50\text{ Hz}$ 、 $L_m=64.19\text{ mH}$ 、 $L_\sigma=L_r=0.991\text{ mH}$ 、 $R_r=0.220\,5\,\Omega(20^\circ\text{C})$ 、 $R_s=0.214\,7\,\Omega(20^\circ\text{C})$ 、 $J=0.602\text{ kg}\cdot\text{m}^2$.为缩短电动机启动过程,4 分频运行 $[0,0.16]\text{ s}$,3 分频运行 $[0.16,0.28]\text{ s}$,2 分频运行 $[0.28,0.32]\text{ s}$,之后切换到工频加 0.4 s 的斜坡升压.电动机负载率为 80% 时的系统仿真如图 6 所示.

由图 6(a)可知,感应电动机在离散变频启动过程中的初始转矩较大,启动过程无负转矩,转矩、转速波动较小,瞬态电流也较小,因分频后周期变长而有效值更小,如图右上角为电流有效值,电动机加速启动也较为平滑.在启动过程中,电动机从离散变频切换到 50 Hz 斜坡升压启动之后电流较

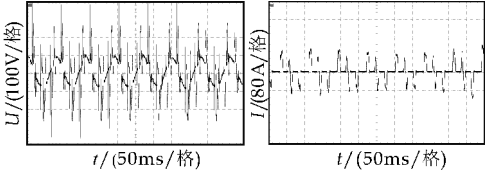
大,最大有效值为 195 A;相比图 6(b),工频 50 Hz 斜坡升压启动,电动机启动正负转矩脉动较大,启动电流较大且维持时间长,低速下转速波动明显,该过程最大电流有效值为 255 A,如图右上角所示.



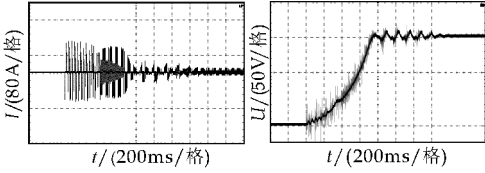
(a) 初始 4 分频离散变频软启动 (b) 斜坡升压软启动
图 6 离散变频和斜坡升压软启动过程

3.2 实验结果

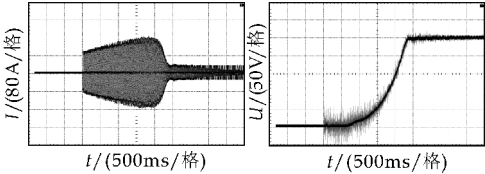
设计基于所分析内容的离散变频软启动控制方法的实现算法,其实验电机为角接 22 kW 的异步电机,额定电流为 42.5 A,使用磁粉制动器模拟负载,直流发电机测速.实验测试过程异步电动机负载率为 80%,其电机启动过程测试波形如图 7 所示.



(a) 4 分频稳态运行电压波形 (b) 4 分频稳态运行电流波形



(c) 4-3-2-1 分频启动电流波形 (d) 4-3-2-1 分频启动速度波形



(e) 斜坡升压启动电流波形 (f) 斜坡升压启动速度波形

图 7 离散变频与斜坡升压软启动实验对比

异步电动机在离散变频 4 分频稳态运行的电压、电流波形分别如图 7(a)、(b)所示.图 7(c)、(d)为离散变频 4-3-2-1 分频后斜坡升压快速启动过程

的电流和速度曲线波形.由此可见,离散变频4分频初始起动转矩较大,初始起动电流有效值较小.在80%负载下,离散频率4分频起动运行过程最大电流有效值约为2倍额定值,4、3分频过渡到2分频之后迅速切换到工频斜坡升压过程.该过程中,电机转速快速上升的同时,电流也会上升到额定值的4.2倍.在电动机惯性较小的情况下,转速上升到额定值附近会出现短暂的振荡过程.对比工频斜坡升压的图7(e)、(f),由于初始电压过小,电动机相当于堵转,随着触发角的减小、电压的快速增加,使得异步电动机转速快速达到额定值,但整个起动过程电流一直较大,最大电流高达5倍额定值,且起动时间较长.

4 结论

本文主要研究了感应电动机离散变频软起动过程,从定子空间电压矢量详细分析了离散变频电压作用过程,说明在一定的触发角下,电动机转子旋转磁链趋近于圆形,并从仿真和实验得出:缩短起动过程、适当地改变触发角能改善电动机的起动性能.其主要结论如下:

(1)离散变频4分频为定子两相-三相-两相导通和插入零电压矢量的过程,每一个零电压矢量之后都会再次触发零矢量之前的最后一个两相电压矢量做一次磁链补偿.

(2)通过仿真和实验验证了离散变频4-3-2分频快速起动方法能有效增大起动转矩,同时降低起动电流,具备良好的应用前景,特别是对惯性较大的电动机起动效果较好.

参考文献

- [1] Ginart A, Esteller R, Maduro A, et al. High starting torque for AC SCR controller[J]. IEEE Transactions on Energy Control, 1999, 14(3): 553-559.
- [2] Gorbunov R L, Poskonnyy G I. Symmetrical discrete frequency control for AC-chopper with mutual switching

function[C]//Micro/nanotechnologies and Electron Devices, 2014 15th International Conference of Young Specialists on. Altai, Russia; IEEE, 2014: 353-358.

- [3] 赵凯岐,王毅,徐殿国,等.晶闸管控制的感应电机中提高起动电磁转矩的一种新策略[J].中国电机工程学报, 2004, 24(3): 145-150.
- [4] Donghui L, Xiaobin D. Research on discrete variable frequency soft starting and electricity-economizing control system of induction motor[C]//International Conference on Electric Information and Control Engineering. Wuhan, China: IEEE, 2011: 4 391-4 394.
- [5] Nied A, De Oliveira J, De F C R, et al. Soft starting of induction motor with torque control[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2010, 46(3): 1 002-1 010.
- [6] 冯惕,王俭.基于定子电压空间矢量感应电动机的转速控制[J].电工技术学报, 2014, 29(1): 123-130.
- [7] 胡红明,袁佑新,毛承雄.分级变频的转矩平滑上升软起动器[J].华中科技大学学报(自然科学版), 2011, 39(9): 62-65.
- [8] 张臻,童军,韩海伦,等.基于分级变频的高转矩软起动器[J].电机与控制应用, 2015, 42(3): 76-81.
- [9] 李长乐,张扬,宫玉晓,等.基于等效正弦变频过调制策略的感应电机软起动控制系统[J].电机与控制应用, 2013, 40(11): 46-49.
- [10] 孙津济,房建成,王建民.异步电动机软起动过程中的振荡[J].电工技术学报, 2007, 22(2): 15-21.
- [11] 孟彦京,张陈斌,陈君,等.一种用于软起动的电压空间矢量控制装置及其控制方法[P].中国:CN103633910A, 2014-03-12.
- [12] 孟彦京,张陈斌,陈君,等.一种基于正弦波电压空间矢量的新型软起动器[J].电力电子技术, 2014, 48(7): 28-35.
- [13] 崔学深,张自力,李和明,等.感应电机电源切换中残压和电压差的研究及最优切换策略[J].电工技术学报, 2015, 30(2): 162-171.
- [14] 王成元,夏加宽,孙宜标.现代电机控制技术[M].北京:机械工业出版社, 2014.
- [15] 赵云,刘世琦,李晓明,等.考虑电磁暂态过程的大功率异步电机全压起动方法[J].高电压技术, 2013, 39(2): 464-473.
- [16] 汤蕴璆,张奕黄,范瑜.交流电机动态分析[M].北京:机械工业出版社, 2008.

【责任编辑:晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0160-05

非线性 LED 负载的 DC-DC 恒流源设计

谢仕宏, 郝鹏飞, 陈景文, 李秦君

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:基于斩波技术原理,采用 Buck 降压变换方案,设计一种强非线性负载的恒流电源.系统由 Buck 主电路,辅助电源电路,输出电流信号采集电路和控制电路四部分组成.整个系统由一路交流电源经降压后供电.辅助电源采用宽范围输入的 LM2576 芯片和三个 WRB1215 芯片组成;控制电路控制器采用增强型 51 芯片 STC15W4K56S4;电流信号采集电路由 0.2 欧姆功率电阻取样,经 TL082 两级运放后以电压信号输入到单片机.针对 LED 的非线性特性,采用参数自调整 PID 进行恒流控制.经实际测试,系统输入交流电压可在 32~40 V 范围内变化,输出电流可在 150~350 mA 步进调整,稳态电流误差小于 1%,最大动态偏差小于 10%.

关键词:Buck 电路;非线性负载;LED;恒流源;参数自调整 PID

中图分类号:TM923 **文献标志码:**A

Design of DC-DC constant current source used for nonlinear LED load

XIE Shi-hong, HAO Peng-fei, CHEN Jing-wen, LI qin-jun

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

Abstract:One constant current source used for strong nonlinear load was designed;it's based on the Buck Chopper. The system mainly consists of four parts:buck circuit,auxiliary power circuit,output current sampling and amplifying circuit and control circuit. LM2576 and WRB1215 chip are used in auxiliary power circuit. LM2576 chip's input voltage can change in large range. Control circuit was designed using STC15W4K56S4 chip. Current source is sampling by 0.2 ohm resistance and then it is amplified by two stage amplifier circuit. One parameter self-adjust PID control algorithm is used in control circuit. Testing results shows:input voltage's change range is form 32 volts to 40 volts;output current can be adjusted from 150 mA to 350 mA,constant error is under one percent,the largest dynamic error is under ten percent.

Key words:Buck circuit; nonlinear load; LED; constant current source; parameter self-adjust PID

* 收稿日期:2016-02-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51577110)

作者简介:谢仕宏(1977—),男,河南光山人,讲师,研究方向:电力电子技术与电力传动控制

0 引言

发光二极管(LED)因发光效率高、使用寿命长、体积小等诸多优点在照明领域使用越来越广泛.但是 LED 灯是一种强非线性元件,在导通状态下,一个 1 W 的 LED 灯两端电压约 3 V 左右,而电流可以从几毫安到几百毫安范围内变化,而且受温度影响严重,其伏安特性呈现一种强非线性^[1].对 LED 恒流源的设计有学者提出了针对负载的滑模变结构的控制方法^[2-4],也有学者提出了针对 Buck 电路本身的非线性分析、建模的控制方法^[5-10].这些方法在实际使用中都具有算法复杂、不易普及的特点.本系统提出一种简易的参数自调整 PID 控制方法,实现 LED 灯串联负载的恒流输出,输出电流能在 150 mA 到 350 mA 范围内步进可调,同时具有承受输入电压变化范围大、输出电流稳态误差小、动态最大偏差小的特点,具体软硬件设计如下.

1 系统硬件电路设计

1.1 主电路设计

系统输入为 32 V 到 40 V 范围内可变的交流电压,经桥式不可控整流和滤波后,输出直流电压大约在 38 V 到 48 V 范围内(根据滤波电容不同,输出电压会略有不同).而十个 LED 负载额定状态下端电压在 30 V 左右,因此需要采用降压电路,这里采用 Buck 降压 DC-DC 变换电路,如图 1 所示.为了最大限度降低电压纹波,整流侧滤波电容选择 2 200 μF /100 V 电解电容.开关器件选择为 CSD19535,CSD19535 持续漏极电流可达 150 A ,漏源电压可达 100 V,可确保开关器件的安全.续流二极管选择正向导通压降低、具有快速恢复性能的肖特基二极管 MRB20100. Buck 降压电路主电感的选择,在坚持电感电流连续以及最小电感条件下^[11,12],综合多种电感选择方法^[13,14],最终选择如下公式^[15,16]:

$$L = \frac{U_d T D (1 - D)}{2 I_{\alpha}} \quad (1)$$

式(1)中: U_d 为整流侧直流平均电压; T 为 PWM 控制周期; D 为占空比; I_{α} 为临界连续电流.

单片机系统输出的 PWM 波频率为 50 kHz,对应控制周期为 20 μs . LED 导通状态下两端电压变化不大,十个 LED 灯两端电压约 30 V 左右,输入直流电压在 38~48 V 范围内变化时,所需占空比在 0.625~0.789 范围内变化.临界连续电流可取最小负载电流 150 mA.以最小占空比计算输入

电压在 38~48 V 时主电路电感在 594~750 μH 范围内.考虑留有一定余量并结合实际测试,最终选择 Buck 主电路储能电感为 880 μH .

输出滤波电容选择可依据公式 2 计算^[6].

$$C = \frac{U_d T^2}{8 L \Delta U} \quad (2)$$

式(2)中: U_d 为整流侧直流平均电压; T 为 PWM 控制周期; L 为 Buck 主电路电感; ΔU 为输出纹波电压.

根据公式 1 确定的电感 L 值为 880 μH ,以及纹波电压 $\Delta U=1$ V 可计算出输出滤波电容大小.结合实际测试,为使得输出纹波电压较小,输出滤波电容尽可能取大一些,本系统取 2 200 μF /100 V 电解电容.

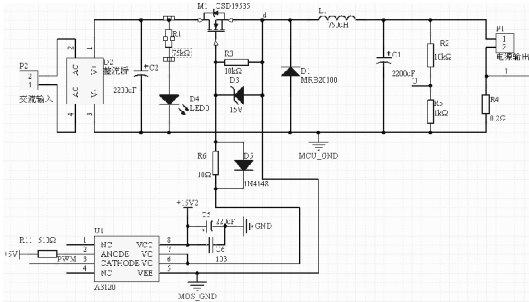


图 1 DC-DC 主电路及驱动电路

开关器件 CSD19535 驱动电路选择 A3120 光耦驱动,A3120 是一个常用的 MOS 管光电隔离驱动芯片,输出 15 V 电压由辅助电源单独的一个 WRB1215 提供,以此解决驱动地与电源地的地电势不同.同时单片机以低电平输出有效 PWM 波,降低单片机端口负载.为保护开关元件 CSD19535,在其栅源极并联有 15 V 的稳压二极管,稳压二极管及 R3、R6、D5 一起可提高 MOS 管的关断速度.

1.2 信号采集电路

因 LED 灯工作电流较小(低于 350 mA),使得常用的电流检测元件(如霍尔电流传感器 TBC05SY 等)难以有效的测量,为此本系统设计使用 0.2 欧姆的功率电阻进行电流检测,功率电阻输出的电压经过 50 倍的两级放大后,以电压信号输入到单片机. LED 灯工作电流在 150 mA 至 350 mA,经 0.2 欧姆电阻取样后,电压为 0.03~0.07 V,再经过 50 倍的电压放大,送入到单片机的模拟电压为 1.5~3.5 V,满足单片机 A/D 转换通道输入电压 0~5 V 的要求.电压信号放大电路如图 2 所示.

需要注意的是,因 LED 负载在电压较小时不导通,而在电压达到一定数值时突然开启导通,系

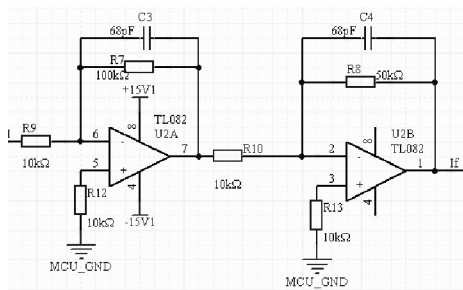


图 2 信号放大处理电路

系统将产生较大的冲击电压,实际使用时常常造成放大器饱和和输出甚至损坏元器件,为此可在放大器输入端加一个 15 V 稳压二极管.电压信号输入到控制系统后,还需要一个输入信号调理电路.调理电路以电压跟随形式,增大输入阻抗,同时对输入信号进行滤波处理.经调理后的模拟电压信号,最终输入到单片机的模拟量输入通道.

1.3 控制电路

目前 DC-DC 变换器的开关频率都在 30 kHz

以上,普通的 51 单片机难以输出如此高频率的 PWM 波,而更高级别的控制器又显得大材小用,故此本系统采用增强型 51 单片机 STC15W4K56S4^[17],该芯片主频 30 MHz,有 8 路 10 位高速的 AD 转换输入通道,6 路 15 位专门的高精度 PWM(带死区控制)波输出通道,2 路捕获比较 PWM(CCP)波输出通道(利用它的高速脉冲输出功能可实现 11~16 位 PWM 波),以及众多的 I/O 端口,同时该芯片完全继承了 51 单片机的编程方法,完全满足本系统的使用要求.

1.4 辅助电源电路

辅助电源是本系统的关键之一,因本系统只有一路交流输入,输入交流电源电压在 32~40 V 大范围内变化,Buck 电路开关器件的驱动地又与电源地不同,故此需要一个单独的 15 V 驱动电源.由此选择辅助电源电路为一个宽范围输入的 DC-DC 芯片 LM2576 和 3 个普通的 DC-DC 芯片 WRB1215 组成,如图 3 和图 4 所示.

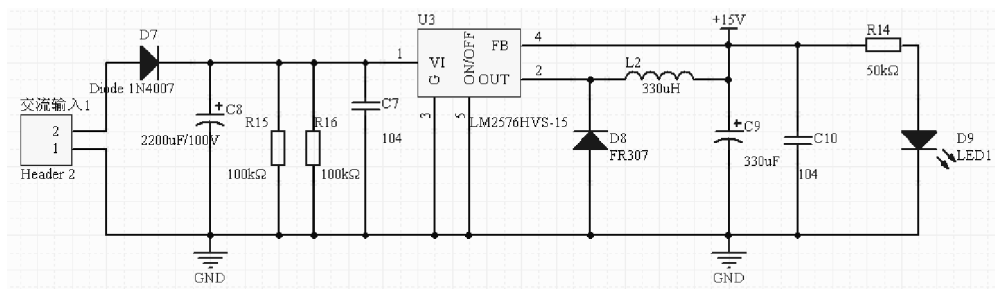


图 3 AC-DC 变换电路

图 3 为辅助电源的 AC-DC 变换电路,图 4 为辅助电源的 DC-DC 变换电路.辅助电源首先由二极管半波整流并滤波后输入到 LM2576,LM2576 输出经 LC 滤波后输出 15 V 直流电源.经过两个 WRB1215 的 DC-DC 变换后,输出与输入电压隔离的正负 15 V 直流电源,为控制器和放大电路供电,该路电源的地可称之为 MCU_GND,即电源地. LM2576 输出 15 V 电源经过一个 WRB1215 后输出隔离的 15 V 电源为 CSD19535 供电,该路电源地可称之为 MOS_GND,即 MOS 管的驱动地.驱动地与电源地不同,严禁两者共地,否则 MOS 管不能正常工作,甚至损坏器件.

2 软件设计

2.1 主程序流程及参数设置

LED 灯 DC-DC 变换恒流源控制系统的主要任务是通过控制开关器件 CSD19535 的通断,即输出占空比 D ,来调节输出电压 U_o 的大小,从而控

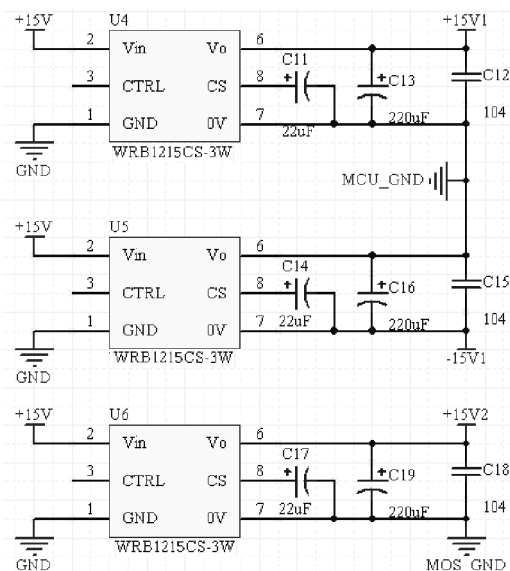


图 4 DC-DC 变换电路

制输出电流 I_o .主程序流程图如图 5 所示.

单片机上电后,首先对端口进行配置,STC15

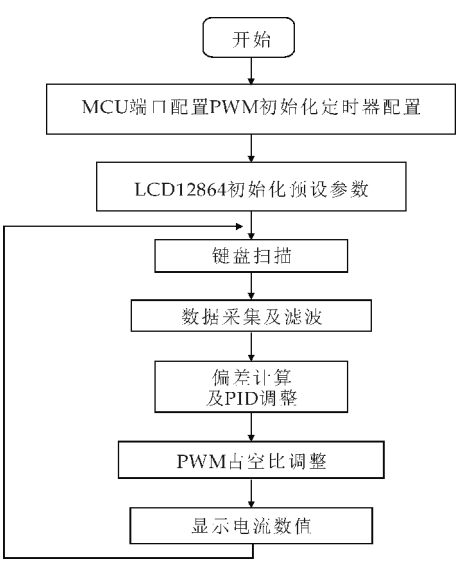


图 5 主程序流程图

系列单片机通用端口可以配置为四种工作模式:准双向口(弱上拉)、强推挽(强上拉)、仅为输入(高阻)、开漏. 上电复位后为准双向口模式. 本系统设置为准双向口模式. PWM 初始化设置主要完成每个通道 PWM 的死区大小、初始电平、第一个翻转电平时刻、第二个翻转电平时刻以及 PWM 周期的设置,并可根据需要将两个单通道 PWM 输出设置为互补输出. 本系统 PWM 输出采用单通道低电平有效输出,通道选择为 PWM2,对应端口 P3. 7. 初始电平设置为高电平,死区大小为 12 个时钟周期(这个对互补输出时防止上下两个桥臂同时导通特别重要),第一个翻转时刻为 16 个时钟周期,第二个翻转时刻定义为全局变量 t ,对其初始化为 100 个时钟周期,以后由 PID 输出调整 t 的大小,即可完成对输出电压的调整. PWM 周期设置为 600 个时钟周期,STC15W4 系列单片机主频为 30 MHz, 600 个时钟周期为 $20\ \mu\text{s}$,对应 PWM 波输出频率为 50 kHz. 为了获得更好的显示效果,调整液晶显示周期约 2 s, PID 控制周期 0.85 s.

2.2 非线性 LED 的 PID 控制方法

经过实际测试,LED 灯在导通电流为 150~350 mA 时,负载电压变化幅度只有 2.6 V,如此小范围强非线性区域,给 PID 控制带来了困难. 为此本系统采用参数自调整 PID 控制,参数自调整 PID 控制简单实用,编程方便,容易理解,具体控制流程图如图 6 所示.

PID 参数调整基本原则是:首先手动整定出在 150 mA、250 mA 及 350 mA 这三个工作点上 PID 控制参数,然后以 250 mA 工作点参数作为 PID 控

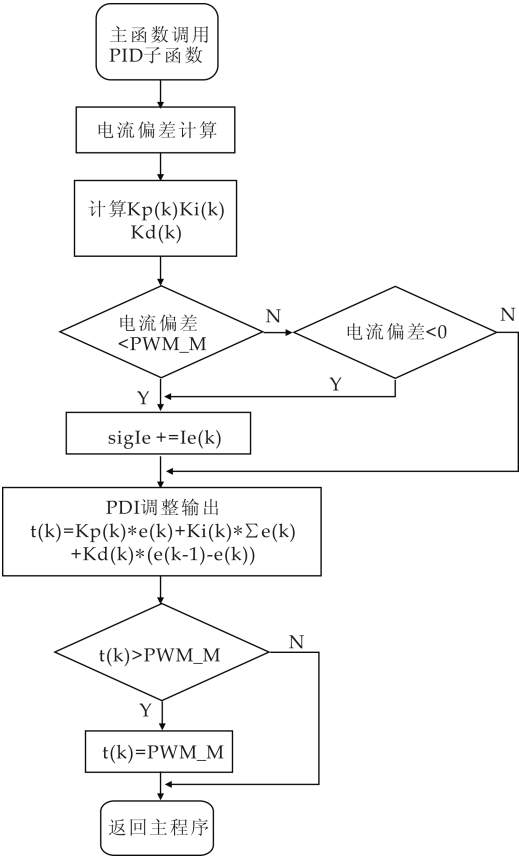


图 6 PID 控制子程序流程图

制器的初始化参数,依据实时偏差对 PID 参数做局部小范围线性修正. 根据手动整定的各工作点 PID 参数如表 1 所示.

表 1 手动整定 PID 参数

工作点	Kp	Ki	Kd
150 mA	0.18	1.0	0.01
250 mA	0.10	0.5	0.01
350 mA	0.07	0.35	0.005

3 实验测试

根据上述设计方案,对非线性 LED 负载的 DC-DC 恒流源进行设计、调试,并进行物理测试,设计测试方案为:第一步,在 150~350 mA 范围内观测系统恒流效果;第二步,从 150~350 mA 以 50 mA 大小进行阶跃变化时观测动态最大偏差电流. 经过测试,数据如表 2 和表 3 所示.

表 2 所测数据显示,在 120~350 mA 范围内,系统显示稳态误差在 $\pm 1\%$ 以内,用万用表实测稳态误差在 $\pm 1.7\%$ 以内. 表 3 所测数据显示,在 150~350 mA 以 50 mA 步距进行阶跃变化时,最大动态超调量为 10.5%,在 350~150 mA 以 -50 mA 步距进行阶跃变化时,最大动态超调量为 10.7%. 经过测量,动态调节过程持续约两到三个 PID 控制周期,大约 1.7~2.5 s.

表 2 DC-DC 恒流源稳态性能测试数据

		测量值								
设定电流 I_s/mA	120	150	170	200	220	250	270	300	320	350
系统显示电流 I_f/mA	120	151	169	202	220	248	271	302	319	351
万用表测电流 I_o/mA	118	149	168	201	219	246	269	305	322	353
系统显示误差百分比/%	0	0.7	−0.6	1.0	0	−0.8	0.4	0.7	−0.3	0.3
万用表测误差百分比/%	−1.7	−0.7	−1.2	0.5	−0.5	−1.6	−0.4	1.7	0.6	0.9

表 3 DC-DC 恒流源动态性能测试数据

		测量值							
给定电流阶跃变化/ mA	150→200	200→250	250→300	300→350	350→300	300→250	250→200	200→150	
动态最大偏差电流/ mA	+21	+20	+26	+16	−32	−18	−18	−16	
动态最大超调量/%	10.5	8	8.7	4.6	−10.7	−7.2	−9	−10.7	

4 结论

宽范围输入电压(32~40 V)、小信号检测及非线性负载特性是本系统设计的难点。实际使用中发现,非线性 LED 负载的开关冲击对小信号检测放大电路产生了较大的影响,负载电流的非线性给常规 PID 控制带来了困难,负载电流在较大范围波动时对电流采样电路也会产生破坏性影响. 本文通过选择合适的 DC-DC 芯片、合理的电流采样放大电路以及参数自调整 PID 控制方法能较好的解决上述问题. 经过反复实验依然存在一个问题,在电流波动范围较大以及长时间测试时,采样电阻的阻值会减小很多(既不是过载断路,也不是短路,更换采样电阻电路恢复正常),对采样电阻正常工作产生严重影响,具体原因有待进一步分析研究.

参考文献

[1] 李大伟,邓 翔,杨善水. 用于大功率 LED 驱动的单端反激恒流源设计[J]. 电力电子技术,2009,43(7):84-86.

[2] 冯 博,赵争鸣,张颖超,等. 基于滑模控制的 LED 恒流电源研究[J]. 电工电能新技术,2008,27(4):9-13.

[3] 倪 雨,许建平,于海坤,等. 控制受限滑模控制 Buck 变换器设计[J]. 中国电机工程学报,2010,30(18):26-32.

[4] 倪 雨,许建平,王金平,等. 滞环调制全局滑模控制 Buck 变换器设计[J]. 中国电机工程学报,2010,30(21):1-6.

[5] 杨国超. Buck 变换器建模与非线性控制方法研究[D]. 无

锡:江南大学,2008.

[6] 付贤松,李圆圆,孔旭东,等. 高精度可调光 DC-DC 恒流源的设计[J]. 电工技术学报,2015,30(增刊 1):69-74.

[7] 李 渊,李宝营,穆 艳. LED 可调光自动控制系统设计[J]. 液晶与显示,2011,26(2):96-99.

[8] 王金平,许建平,徐杨军. 恒定导通时间控制 buck 变换器多开关周期振荡现象分析[J]. 物理学报,2011,60(5):058401-1-7.

[9] 帅定新,谢运祥,王晓刚. 基于状态反馈精确线性化 Buck 变换器的最优控制[J]. 中国电机工程学报,2008,28(33):1-5.

[10] 周维维,杜 雄,付志宏,等. 双频 Buck 变换器[J]. 中国电机工程学报,2006,26(6):68-72.

[11] Keith Billings, Taylor Morey. 开关电源手册[M]. 张占松,汪仁煌,谢丽萍. 北京:人民邮电出版社,2012.

[12] 刘树林,刘 健,寇 蕾,等. Buck DC/DC 变换器的输出纹波电压分析及其应用[J]. 电工技术学报,2007,22(2):91-97.

[13] 贺益康,潘再平. 电力电子技术[M]. 北京:科学出版社,2010:151-152

[14] 王水平,孙 柯,王 禾,等. 开关电源原理与应用设计[M]. 北京:人民邮电出版社,2012:21-23.

[15] 林渭勋. 现代电力电子技术[M]. 杭州:浙江大学出版社,2002:101-103.

[16] 王兆安,黄 俊. 电力电子技术[M]. 4 版. 北京:机械工业出版社,2009.

[17] 宏晶科技. STC15 系列单片机器件手册[EB/OL]. <http://www.stcmcu.com>,2015-06-29.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0165-04

单晶硅电池对不同波长色光响应程度的研究

刘建科, 王 浩, 李冠强

(陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以氙灯为光源,经五种不同的滤色片进行滤光并对每一种光用光谱仪进行测定并与标准谱比对,然后分别照射在太阳能电池片上,通过调节氙灯的电源及光源与电池片之间的距离控制不同的光照强度,测量其开路电压、短路电流及最大输出功率.通过这些数据来计算太阳能电池的其他参数,并以波长为基础对每一种参数进行分析对比,得出了太阳能电池对这五种不同波长单色光的光电响应情况.结果表明波长为 577 nm 的单色光响应情况最为显著,并且伴随着光强的增加,其效率增长速度也随之增加.

关键词:单晶硅电池;单色光波长;光强特性曲线;光生伏特效应

中图分类号:TM914.4⁺1 **文献标志码:**A

Research on optoelectric response of monocrystalline silicon solar cells under different strength of incident light

LIU Jian-ke, WANG Hao, LI Guan-qiang

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

Abstract: This study used xenon lamp as the light source, filtered through five different light filters and each of the light is measured by spectrometer and compared with the standard spectrum, then irradiated on the solar cells respectively. By adjusting power supply of xenon lights and the distance between the light source and the battery slice to control different light intensity, measured open-circuit voltage, short-circuit current and the maximum output power. Used these data to calculate other parameters of the solar cells as well as analyzed and compared each parameter on the basis of wavelength to obtain the optical responsiveness of solar batteries to these five different wavelength monochromatic light. The results show that the wavelength of 577 nm had the most significant monochromatic light response, and the efficiency growth increased with the improvement of the light intensity.

Key words: monocrystalline silicon cells; monochromatic wavelength; light intensity characteristic curve; photovoltaic effect

* 收稿日期:2016-02-10
基金项目:国家自然科学基金项目(51272145); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-25)
作者简介:刘建科(1966—),男,陕西周至人,教授,研究方向:新能源材料

0 引言

太阳是整个太阳系中最大的天体,它所释放的能量是维系地球生命的主要能量来源^[1]. 继 1839 年法国科学家 A. E. Becquerel 发现了光生伏特效应以来,太阳能电池经过了长达 175 年的发展^[2]. 无论从材料的多样性还是工艺的完整性来看,都有了十足的飞跃,对人类的生活也产生了巨大的影响^[3]. 太阳能电池(solar cell)在太空中及地球上的应用都非常广泛. 人类对太阳能的利用方法主要包括:太阳能电池、太阳能热水器、利用太阳能与化学能之间的相互转换将水分解再利用氢能来发电等等^[4-6].

太阳能电池的研究随着科技的发展日趋成熟,如何提高其转换效率目前已成为了广大科学工作者研究的重心^[7]. 2014 年,美国国家可再生能源实验室(NREL)权威认证的单晶硅电池效率达到了 27.6%,同最初的 4.5% 相比,足足提升了 6 倍多^[8].

本文通过对太阳能电池搭载不同的滤色片,从而筛选出 5 种不同波长的单色光,通过万用表对电量参数进行测量、计算,得到不同光强下各种单色光的功率-光强特性曲线,从曲线可以对比出不同光强下,单晶硅太阳能电池在特定光强下对何种波长的光响应最好^[9].

1 实验仪器及原理

1.1 光源与太阳能电池

文章使用氙灯作为光源,因为其纹波小,稳定度高,电源实物图如图 1 所示^[10]. 光源标称功率为 150 W,出射光孔径为 50 mm. 太阳能电池采用单晶硅太阳能电池,其受光面积大,输出功率大,信噪比大,测试误差小,标称开路电压 4.5 V,闭路电流不小于 15 mA,受光面积 43 mm×43 mm,有效面积可达 500 mm².



图 1 电源实物图

1.2 实验原理

理想的半导体在吸收足够能量的光子时,越过禁带跃迁进入空的导带,而在价带中留下了一个空

穴,形成了电子-空穴对. 电子在带与带之间跃迁所形成的吸收称为本征吸收. 要发生本征吸收光子能量必须等于或大于禁带的宽度,即

$$h\omega \geq h\omega_0 = E_g \tag{1}$$

其中 $h\omega_0$ 是能够引起本征吸收的最低限度光子能量. 对应于本征吸收光谱,在低频方面必然存在一个频率界限 ω_0 ^[11]. 当角频率低于 ω_0 时就不可能产生本征吸收. 再根据公式 $\omega = 2\pi c/\lambda$ 可以得出本征吸收波长限的公式为

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{E_g(\text{eV})}(\mu\text{m}) \tag{2}$$

根据半导体不同的禁带宽度,可以计算出相应的本征吸收波长限^[12]. 本次实验用的单晶硅太阳能电池,硅材料的禁带宽度 $E_g = 1.12 \text{ eV}$,因此 $\lambda_0 \approx 1.1 \mu\text{m}$. 本次试验所选波长全部小于波长限,即所有波长都在硅材料的响应波长范围内.

实验设计结构图如图 2 所示. 光源发出的光通过滤色片后照射到太阳能电池片上,再通过两个 4 位半数字万用表来测量太阳能电池开路电压 U_{oc} ,短路电流 I_{sc} 及不同负载下的电流和电压. 考虑到需要计算太阳能电池的转换效率,所以对光强度选择太阳能辐射表进行测量,其测量数值可以转换为瓦每平方米. 有利于后期对转换效率和填充因子等的计算.

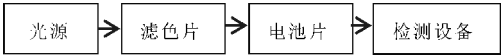


图 2 实验设计结构图

1.3 辐射总表与太阳能辐射电流表

采用锦州阳光气象科技有限公司生产的 TBQ-2A 太阳能辐射总表、TBQ-DL 太阳能辐射电流表. 相关参数如表 1 和表 2 所示.

表 1 辐射总表参数

名称	技术范围	名称	技术范围
灵敏度	11.014 $\mu\text{V} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	温度特性	$\pm 2\%$ ($-20\text{ }^\circ\text{C} \sim +40\text{ }^\circ\text{C}$)
时间常数	$\leq 15 \text{ s}(99\%)$	非线性	$\pm 2\%$
内阻	约 80 Ω	重量	2.5 kg
跟踪精度	$< 168 \text{ h} \pm 1^\circ$	测试范围	0~2 000 W/m^2
敞开角	4°	测试精度	$< 5\%$
年稳定性	$\pm 1\%$	测量波长范围	280~3 000 nm
环境温度	$\pm 45\text{ }^\circ\text{C}$	余弦响应	$\leq \pm 5\%$

表 2 太阳能辐射电流表参数

名称	技术精度范围
测试范围	0~2 000 W/m^2
检测精度	$< \pm 1 \text{ W}/\text{m}^2$
显示数值	$< 200 \text{ mV}$ (液晶显示)
使用温度	$-20 \sim +50\text{ }^\circ\text{C}$
相对湿度	80%

1.4 滤色片

由有效通光孔径 Φ56 mm 的组合式滤色片组成. 光强度的分布通过调节氙灯电压以及氙灯与太阳能电池片之间的距离来实现,通过波长分别为 365 nm、405 nm、436 nm、546 nm、577 nm 的滤色片产生近似的单色光来研究太阳能电池的光谱响应特性以及单色光在不同光强下的响应特性. 各部分均可以调节至实验所需要的最佳位置.

2 不同色光响应程度

2.1 电池片暗光特性的测定

太阳能电池在没有光照的情况下相当于一个 PN 结,其暗光特性的测试是非常必要的^[13]. 通过对文章实验中所用的太阳能电池片进行暗光特性测定,得到的 U-I 特性曲线如图 3 所示.

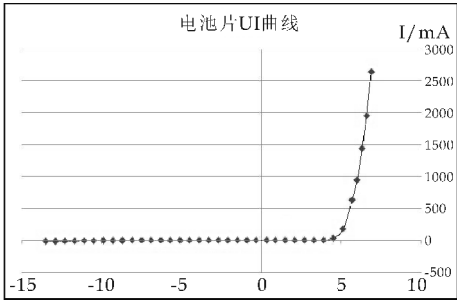


图 3 电池片暗光 U-I 特性曲线

由上图和已有标准图形比对可知此太阳能电池的暗光特性正常,试验选用的太阳能电池片可以正常使用.

2.2 各个波长单色光特性数据处理

通过加载滤色片得到不同波长的单色光,并且通过对单色光进行测定,得到如下各个色光功率与光强度的特性曲线. 其中波长为 546 nm 的单色光以及波长为 365 nm 的单色光的光电响应程度非常低,故忽略不予研究.

图 4 到图 7 分别为复色光、波长为 577 nm、436 nm 和 405 nm 等单色光的功率与光强特性曲线.

从上面 4 个图可以看出,伴随着光强的增加,复色光及各种单色光的功率也都在增加,但是增长幅度是各不相同的,波长较短的单色光总体趋势平稳,而复色光和波长较长的单色光功率在光强较强时伴随光强的增加而显著增加.

2.3 各个波长综合结果分析

通过上面各个波长最大功率的特性曲线可以得到功率与波长的对应关系,然后通过曲线拟合可

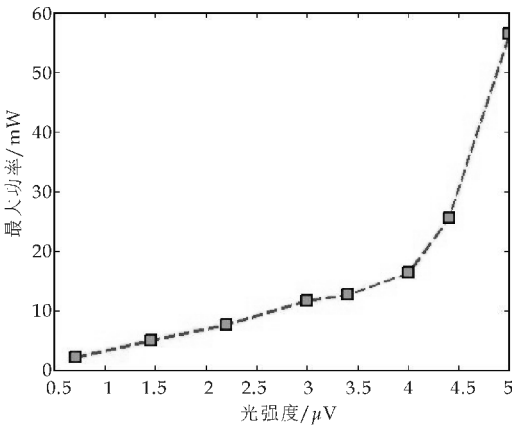


图 4 复色光功率与光强特性曲线

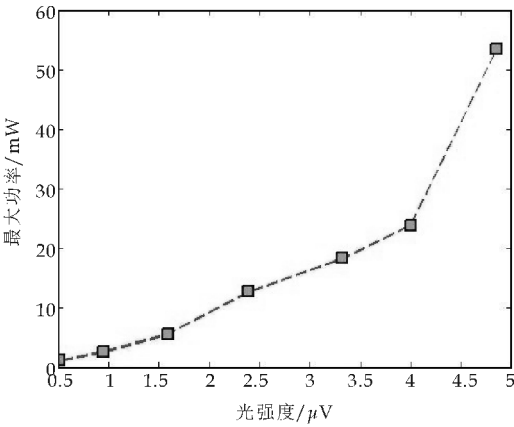


图 5 577 nm 单色光功率与光强特性曲线

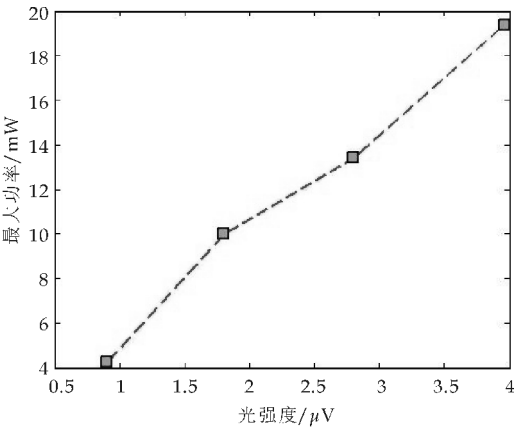


图 6 436 nm 单色光功率与光强特性曲线

得到图 8 所示不同波长在各个光强下功率变化对比图. 其中复色光的拟合函数为

$$y_1 = 0.3062x^5 - 3.292x^4 + 13.18x^3 - 24.1x^2 + 23.57x - 6.263 \tag{3}$$

波长为 577 nm 单色光拟合函数为

$$y_2 = 0.3122x^5 - 3.151x^4 + 10.92x^3 - 14.32x^2 + 10.59x - 1.789 \tag{4}$$

波长为 436 nm 单色光拟合函数为

$$y_3 = 0.7744x^3 - 5.828x^2 + 17.74x - 7.578 \tag{5}$$

以及波长为 405 nm 单色光拟合函数为

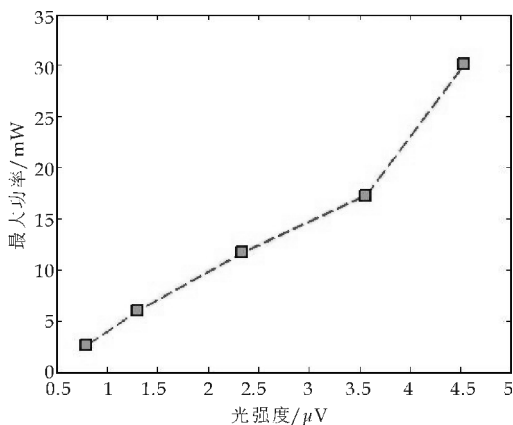


图 7 405 nm 单色光功率与光强特性曲线

$$y_4 = 0.980 3x^3 - 6.742x^2 + 19.04x - 9.018 \quad (6)$$

对比 4 种光随着光强变化功率响应的变化,我们可以看出,在光强为 $0 \sim 4 \mu\text{V}$ 之间时,577 nm 单色光响应要比复色光好,并且在光强为 $2.5 \sim 3.5 \mu\text{V}$ 时,有一个非线性增长,而复色光在光强为 $0 \sim 4 \mu\text{V}$ 时,基本以线性增长,而在光强大于 $4 \mu\text{V}$ 时,复色光和 577 nm 单色光几乎以一致的幅度快速增长,436 nm 单色光则一直呈现近似线性增长,405 nm 单色光在 $4 \mu\text{V}$ 以后反有小幅增长。

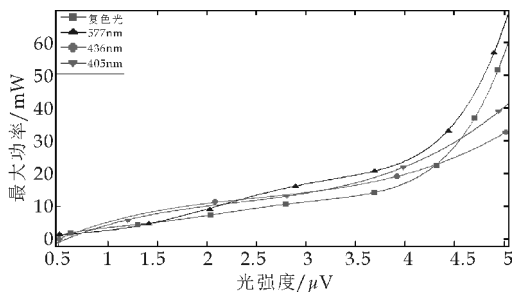


图 8 不同波长色光功率光强响应关系图

3 结论

文章研究了不同波长单色光的光强-功率响应特性,通过以上各个图表可以看出,辐射值在 $0 \sim 2 \mu\text{V}$ 时,436 nm 单色光产生的响应最高,而复色光和波长较长的单色光响应较低。当辐射值大于 2.5

μV 以后,577 nm 单色光产生的功率始终保持最高,并且在 $3 \mu\text{V}$ 时有一个小峰值。当辐射值大于 $4 \mu\text{V}$ 时复色光和 577 nm 的单色光几乎同时上升,太阳能电池功率升高的很快,而其他单色光保持平稳上升。546 nm 和 365 nm 的单色光功率响应太低,主要是由于短波长每一个光子能量较大而总强度与其他光一样,当光子将电子从价带激发到导带后多余的能量不能再次产生电子-空穴对,而是以热量的形式散失,导致光电转换效率较低。

参考文献

- [1] 熊绍珍,朱美芳. 太阳能电池基础与应用[M]. 北京:科学技术出版社,2009:18-32.
- [2] Gratzel M, Grätzel M. Photoelectrochemical cells[J]. Nature, 2001, 414: 338-344.
- [3] 成志秀,王晓丽. 太阳能光伏电池综述[J]. 信息记录材料, 2007, 8(2): 41-47.
- [4] 刘恩科,朱秉升,罗晋生. 半导体物理学[M]. 北京:电子工业出版社,2010:331-333.
- [5] 赵富鑫,魏彦章. 太阳能电池及其应用[M]. 北京:国防工业出版社,1985:6-13.
- [6] 王 远. 太阳能电池及其应用技术研究[D]. 武汉:华中科技大学,2006.
- [7] 黎立桂,鲁广昊,杨小牛,等. 聚合物太阳能电池研究进展[J]. 科学通报,2006, 51(21): 2 457-2 468.
- [8] 缪晨阳,徐 伟,张紫仪,等. 液浸式冷却硅基聚光光伏研究综述[J]. 电力与能源进展, 2013, 1: 109-115.
- [9] 张明杰,李继东,陈建设. 太阳能电池及多晶硅的生产[J]. 材料与冶金学报, 2007, 6(1): 33-38.
- [10] 曾广宇,张志伟,张存林. 光电检测技术[M]. 北京:清华大学出版社,2005:1-50.
- [11] 房文健,刘永生,杨晶晶,等. 薄膜光伏材料铜钢镓硒的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(3): 473-478.
- [12] 耿新华,葛惠春,薛俊明,等. a-Si/poly-Si 薄膜叠层太阳能电池结构的优化设计[C]//中国第六届光伏会议论文集. 昆明:云南师范大学太阳能研究所,2000:134-138.
- [13] 茅倾青,潘立栋,陈骏逸,等. 太阳能电池基本特性测定实验[J]. 物理实验, 2004, 24(11): 6-11.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:1000-5811(2016)02-0169-05

一类 $(n+1)$ 次多项式系统极限环的存在性与唯一性

曹 明

(陕西学前师范学院 数学系, 陕西 西安 710100)

摘 要:基于 *Liapunov* 级数理论对一类 $(n+1)$ 次多项式系统在原点的焦点量和极限环问题进行了研究,得到了原点是该系统的焦点或中心的一个充分条件和该系统依赖于参数 δ 的 *Hopf* 分支问题,且分析了当参数满足 $\delta ma=0$ 时系统极限环的存在性与唯一性.

关键词:多项式系统; *Liapunov* 级数; 分支; 极限环

中图分类号:O175.14

文献标志码:A

The $(n+1)$ polynomial systems in the existence and uniqueness of limit cycles

CAO Ming

(Department of Mathematics, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an 710100, China)

Abstract: The current essay tries to investigate the focus at the origin and limit cycles of the kind of $(n+1)$ -th polynomial system based on the *Liapunov* series theory. We can conclude the origin is a sufficient condition of the focus or center in the system and the *Hopf* branch problem of the system relies on the parameter δ , and analysis when the parameters meet $\delta ma=0$ the system the existence and uniqueness of limit cycles.

Key words: polynomial system; *Liapunov* series; branch; limit cycles

0 引言

在文献[1-3]中,作者提出了相伴系统的概念,并详细研究了二次系统的相伴系统的极限环问题.基于文献[4,5]的启发,本文讨论的是另一类 $(n+1)$ 次多项式系统

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -y + \delta x + lx^2 + mx^2y + ax^3 \\ \frac{dy}{dt} = x(1 + b_1y + b_2y^2 + \cdots + b_ny^n) \end{cases} \quad (1)$$

(方程均为实系数多项式,且 $b_n \neq 0$).

系统(1)是在三次系统(2)

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -y + \delta x + lx^2 + mx^2y + ax^3 \\ \frac{dy}{dt} = x \end{cases} \quad (2)$$

基础上添加一些实或虚的不变直线 $y=y_i$ 得到的,其中 y_i 是方程 $\varphi(y)=1+b_1y+b_2y^2+\cdots+b_ny^n=0$ ($b_n \neq 0$)的根,所以称系统(1)和(2)为一对相伴系统.令方程 $\phi(y)=0$ 的最大负实根为 A (若 A 不存在,则记 $A=-\infty$),最小正实根为 B (若 B 不存在,则记 $B=-\infty$).

$$\text{令 } E(x) = mx^2 - 1 = 0, \text{ 得 } x = \pm \sqrt{\frac{1}{m}} \quad (m > 0).$$

* 收稿日期:2016-01-04

基金项目:陕西省教育科学“十二五”规划项目(SGH140708);陕西学前师范学院科研基金重点项目(2014ZDKJ010)

作者简介:曹 明(1986—),女,陕西咸阳人,讲师,研究方向:微分方程与动力系统

当 $l^2 - 4a\delta < 0$, $\frac{dx}{dt} \Big|_{x=\pm\sqrt{\frac{l}{m}}} = x(\delta + lx + ax^2)$ 定号,

故直线 $x = \pm\sqrt{\frac{l}{m}}$, ($m > 0$) 是无切直线, 由文献 [4] 得: 系统 (1) 若存在极限环, 一定围绕 $O(0, 0)$ 且位于区域 $\{(x, y) | 1 - mx^2 > 0, A < y < B\}$ 内.

首先将系统 (1) 化为广义 Lienard 系统. 令 $dt = -\frac{d\tau}{1 - mx^2}$, 则系统 (1) 化为

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = y - \frac{\delta x + lx^2 + ax^3}{1 - mx^2} \\ \frac{dy}{d\tau} = -\frac{x\phi(y)}{1 - mx^2} \end{cases} \quad (3)$$

令 $H(y) = \int_0^y \frac{ds}{\phi(s)}$, $A < y < B$. 因为 $H(0) = 0$, $H'(y) = \frac{1}{\phi(y)} > 0$, $A < y < B$, 记 $u = H(y)$, 可得 $y = H^{-1}(u)$.

取新的变换 $x = x$, $y = H^{-1}(u)$, 系统 (3) 进一步可化为广义 Lienard 系统 (4)

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = H^{-1}(u) - \frac{\delta x + lx^2 + ax^3}{1 - mx^2} = \varphi(u) - F(x) \\ \frac{du}{d\tau} = -\frac{x}{1 - mx^2} \equiv -g(x) \end{cases} \quad (4)$$

其中 $H(A) < u < H(B)$, $mx^2 < 1$.

1 中心和焦点问题

为了详细地研究系统 (1) 的拓扑结构, 首先考察系统 (1) 对应线性系统

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -y + \delta x \\ \frac{dy}{dt} = x \end{cases} \quad (5)$$

易知系统 (5) 有唯一的奇点 $O(0, 0)$. 若给系统 (5) 附加非线性项 $lx^2 + mx^2y + ax^3$ 和 $b_1xy + b_2xy^2 + \dots + b_nxy^n$, ($b_n \neq 0$), 就得到系统 (1). 应用文献 [5] 的定理 4.7, 我们有如下引理:

引理 1 对于自治微分系统 (1), 我们有 (I) 若 $|\delta| \geq 2$, 则 $O(0, 0)$ 为结点; (II) 若 $0 < |\delta| < 2$, 则 $O(0, 0)$ 为(粗)焦点. 在系统 (1) 中, 当 $|\delta| \geq 2$ 时 $O(0, 0)$ 为结点, 当 $0 < |\delta| < 2$ 时属于中心焦点判定问题.

引理 2 对于系统 (1), $O(0, 0)$ 的焦点量是: $\omega_0 = \delta$; 若 $\omega_0 = 0$, 则 $\omega_1 = a$; 若 $\omega_0 = \omega_1 = 0$, 则 $\omega_2 = ma$; 若 $\omega_0 = \omega_1 = \omega_2 = 0$, 则 $O(0, 0)$ 是中心. 若 $\omega_i > 0$ (< 0), $\omega_0 = \omega_1 = \omega_2 = \dots = \omega_{i-1} = 0$, 那么 $O(0, 0)$ 是不稳定(稳定)细焦点(其中 ω_i 是 O 的第 i 阶焦点量).

证明: 为了获得 O 的焦点量, 我们采用文献

[2] 和 [6] 的方法和记号. 在系统 (4) 中令 $\delta = 0$, $F(x)$, $g(x)$ 按幂级数展开如下列形式:

$$\begin{aligned} F(x) &= lx^2 + ax^3 + lm x^4 + am x^5 + lm^2 x^6 + ax^7 + lm^3 x^8 + \dots \\ f(x) &= F'(x) = 2lx^1 + 3ax^2 + 4lm x^3 + 5am x^4 + \dots \\ &\equiv a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots + \\ g(x) &= x + mx^3 + m^2 x^5 + m^3 x^7 + \dots + m^n x^{2n+1} + \dots \\ &\equiv C_0 x + C_1 x^2 + C_2 x^3 + \dots + \\ \text{令 } c_{n-2} &= \frac{C_{n-2}}{nC_0}, n = 3, 4, \dots, \end{aligned}$$

$$\beta_k = \frac{a_{k+1}}{k+2} - c_k b_1, k = 1, 2, 3, \dots,$$

$$g_3 = 2\beta_1, g_5 = 2(-4c_1\beta_2 + \beta_3),$$

通过计算可得, $g_3 = 2a$, $g_5 = 2am$. 由文献 [6] 定理 5 知, 如果 $\omega_0 = \delta$, $g_3 = 2\beta_1 = 2a > 0$ (< 0) 则 $O(0, 0)$ 是一阶不稳定(稳定)的细焦点; $\delta = g_3 = a = 0$, $g_5 = 0$, 则 $O(0, 0)$ 是中心. 记 O 的第 i 阶焦点量为 ω_i , 由于系统 (1) 化为系统 (4) 时 O 的稳定性改变了, 因此有 $\omega_0 = \delta$; 若 $\omega_0 = 0$, 则 $\omega_1 = a$; 若 $\omega_0 = \omega_1 = 0$, 则 $\omega_2 = ma$; 若 $\omega_0 = \omega_1 = \omega_2 = 0$, 则 $O(0, 0)$ 是中心.

如果 $\omega_i > 0$ (< 0), $\omega_0 = \omega_1 = \omega_2 = \dots = \omega_{i-1} = 0$, 那么 $O(0, 0)$ 是不稳定(稳定)细焦点(其中 ω_i 是 O 的第 i 阶焦点量).

若 $\omega_0 = \omega_1 = \omega_2 = 0$,

即 $\delta = a = ma = 0$ 时, 系统 (1) 可化为

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -y + lx^2 + mx^2y \equiv X(x, y) \\ \frac{dy}{dt} = x\phi(y) \equiv Y(x, y) \end{cases} \quad (6)$$

因为 $X(-x, y) = X(x, y)$, $Y(-x, y) = -Y(x, y)$, 系统 (6) 的向量场是关于 y 轴对称的, 由平面系统的对称原理可得 $O(0, 0)$ 是中心.

2 系统的极限环

不失一般性, 我们不妨假设 $l \geq 0$ (否则可通过变换 $(x, y, t) \rightarrow (x, -y, -t)$ 来改变符号), $a \geq 0$ (否则可通过变换 $(x, y, t) \rightarrow (-x, y, -t)$ 来改变符号). 同时在系统 (4) 中我们仍以 (x, y, t) 记 (x, μ, τ) .

考虑 $l = 0$ 和 $l \neq 0$ 两种情形下系统 (1) 的极限环.

定理 1 当 $l = 0$ 时, 考虑一类自治微分系统 (1) 有:

(I) 若 $a > 0$, 则原点 O 为一阶稳定细焦点, 则当 $0 < \delta \ll 1$, 在原点 O 的外围至少存在 (1) 的一个不稳定极限环.

(II) $a < 0$, 则原点 O 为一阶不稳定细焦点, 则当 $-1 < \delta \ll 0$, 在原点 O 的外围至少存在 (1) 的一

个稳定极限环.

证明: 首先基于 *Liapunov* 形式级数法理论, 得到了 O 是系统(1)的焦点或中心的一个充分条件.

假设形式级数

$$F(x,y)=x^2+y^2+\sum_{k=3}^{+\infty}F_k(x,y),$$

其中 $F_k(x,y)$ 是 x,y 的 k 次其次式, $k=3,4,5\cdots$, 于是

$$\begin{aligned} \left.\frac{dF}{dt}\right|_{(1)} &= (2x+\frac{\partial F_3}{\partial x}+\frac{\partial F_4}{\partial x}+\cdots)\frac{\partial x}{\partial t}+ \\ & (2y+\frac{\partial F_3}{\partial y}+\frac{\partial F_4}{\partial y}+\cdots)\frac{\partial y}{\partial t}= \\ & (2x+\frac{\partial F_3}{\partial x}+\frac{\partial F_4}{\partial x}+\cdots)(-y+mx^2y+ax^3)+ \\ & (2y+\frac{\partial F_3}{\partial y}+\frac{\partial F_4}{\partial y}+\cdots)(x+b_1xy+b_2xy^2+\cdots+ \\ & b_nxy^n) \end{aligned}$$

令 $\frac{dF}{dt}\equiv 0$, 先考察 3 次齐次多项式有

$$x\frac{\partial F_3}{\partial y}-y\frac{\partial F_3}{\partial x}=-2b_1xy^2$$

引入极坐标变换 $x=r\cos\theta, y=r\sin\theta$ 后, 经计算得

$$\text{结果 } F_3(x,y)=-\frac{2b_1}{3}y^3;$$

令 $\frac{dF}{dt}\equiv 0$, 其次考察 4 次齐次多项式有

$$x\frac{\partial F_4}{\partial y}-y\frac{\partial F_4}{\partial x}=-2mx^3y-2ax^4-$$

$$2b_2xy^3-b_1xy\frac{\partial F_3}{\partial y}$$

$$\text{记 } H_4=\frac{dF_4(\cos\theta,\sin\theta)}{d\theta}=$$

$$-2m\cos^3\theta\sin\theta-2a\cos^4\theta+2(b_1^2-b_2)\cos\theta\sin^3\theta$$

自然地, 可以得到如下结论:

(1) 当 $a\neq 0$ 时, $\int_0^{2\pi}H_4d\theta=-\frac{3}{2}\pi a\neq 0$, 于是改

写 F_4 , 使得 $\frac{dF_4(\cos\theta,\sin\theta)}{d\theta}=H_4-c_0, c_0=-\frac{a}{\pi}$

$$\int_0^{2\pi}\cos^4\theta d\theta=-\frac{3}{4}a, \text{ 显然 } c_0 \text{ 同参数 } a \text{ 的符号相反.}$$

综上所述, $\left.\frac{dF}{dt}\right|_{(1)}=-\frac{3}{4}a(x^2+y^2)^2+o(r^4)$, 由文献[7]的定理 4.4 有: 当 $a>0$ 时, 则原点 O 为一阶稳定细焦点; 当 $a<0$ 时, 则原点 O 为一阶不稳定细焦点.

$$(2) \text{ 当 } a=0 \text{ 时, } F_4(x,y)=\frac{2m}{4}x^4+\frac{2(b_1^2-b_2)}{4}y^4$$

令 $\frac{dF}{dt}\equiv 0$, 接着考察 5 次齐次多项有

$$x\frac{\partial F_5}{\partial y}-y\frac{\partial F_5}{\partial x}=$$

$$-mx^2y\frac{\partial F_3}{\partial x}-b_1xy\frac{\partial F_4}{\partial y}-b_2xy^2\frac{\partial F_3}{\partial y}-2b_3xy^4$$

引入极坐标变换 $x=r\cos\theta, y=r\sin\theta$ 后, 经计算得结果

$$F_5(x,y)=\frac{-2b_1^3+4b_1b_2-2b_3}{5}y^5,$$

不失一般性, 令 $\alpha=-2b_1^3+4b_1b_2-2b_3$,

$$\text{易知 } F_5(x,y)=\frac{\alpha}{5}y^5.$$

令 $\frac{dF}{dt}=0$, 再接着考察 6 次齐次多项式有

$$x\frac{\partial F_6}{\partial y}-y\frac{\partial F_6}{\partial x}=$$

$$-mx^2y\frac{\partial F_4}{\partial x}-b_1xy\frac{\partial F_5}{\partial y}-b_2xy^2\frac{\partial F_4}{\partial y}-b_3xy^3\frac{\partial F_3}{\partial y}$$

引入极坐标变换 $x=r\cos\theta, y=r\sin\theta$ 后, 经计算得结果

$$\begin{aligned} F_6(x,y)= \\ \frac{-2m^2-b_1\alpha-2(b_1^2b_2-b_2^2)+2b_1b_3-2b_4}{6} \end{aligned}$$

不失一般性, 令 $\beta=-2m^2-b_1\alpha-2(b_1^2b_2-b_2^2)+2b_1b_3-2b_4$ 易知 $F_6(x,y)=\frac{\beta}{6}y^6$.

基于 *Liapunov* 形式级数法理论自然得到当 $a=0$ 时, 原点 O 是系统(1)的中心.

注: 当 $\delta=0$ 且 $l=0$ 时, 一类多项式系统(1)在有限远奇点 $O(0,0)$ 处的拓扑结构完全取决于参数 α 的符号.

继续证明定理 1 的后半部分, 只证明情形 (I), 情形 (II) 类似可得.

显然 $O(0,0)$ 是系统(1) $|_{-2<\delta<0}$ 稳定(粗)焦点, 当 $l=0, a<0$, 且参数 δ 从 -1 增大到 0 时, $O(0,0)$ 是系统(1) $|_{\delta=l=0}$ 的不稳定细焦点. 根据 *Hopf* 分支理论, 在原点 $O(0,0)$ 的外围至少存在(1)的一个不稳定极限环.

定理 2 如果 $\delta ma=0$, 则系统(1)或(4)至多有一个极限环. 具体内容是:

(1) 如果 $a=0$, 则当系统(1)或(4)满足条件 $\delta m\neq 0$ 时没有极限环.

(2) 如果 $m=0$, 则当 $\delta\geq 0$ 时, 系统(1)或系统(4)没有极限环; 当 $\delta<0$ 时, 系统至多有一个极限环, 若存在, 必稳定.

(3) 如果 $\delta=0$ 时, 则当系统满足 $ml\neq 0$ 时系统(1)或(4)没有极限环.

此定理可分为三个部分来证明:

第一部分, 可视为命题 1: 如果 $a=0$, 则当系统(1)或(4)满足条件 $\delta m\neq 0$ 时没有极限环.

证明: 当 $a=0$ 时, 则在系统(4)中

$$F(x)=\frac{\delta x+lx^2}{1-mx^2}$$

$$f(x) = F'(x) = \frac{\delta + 2lx + m\delta x^2}{(1 - mx^2)^2}$$

$$g(x) = \frac{x}{1 - mx^2}$$

$$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{\delta + 2lx + m\delta x^2}{x(1 - mx^2)}$$

我们定义曲线 L 和 H 如下

$$L: F(u) = F(v), H: \frac{f(u)}{g(u)} = \frac{f(v)}{g(v)},$$

$$(u, v) \in D = \{(u, v: v < 0 < u, mv^2 < 1, mu^2 < 1)\}$$

由 $F(u) = F(v)$ 得:

$$(u - v)[\delta + \delta muv + l(u + v)] = 0$$

$$\text{即 } [\delta + \delta muv + l(u + v)] = 0 \quad (7)$$

由 $\frac{f(u)}{g(u)} = \frac{f(v)}{g(v)}$ 得:

$$(u - v)[- \delta + m\delta(u + v)^2 + 2lm(u + v) + m^2\delta u^2 v^2] = 0$$

即

$$[- \delta + m\delta(u + v)^2 + 2lmuv(u + v) + m^2\delta u^2 v^2] = 0 \quad (8)$$

假设曲线 L 和 H 在区域 D 内相交, 交点 (u, v) , 即联立(7)、(8)可得:

$$\delta(1 + 2m^2 u^2 v^2 - mu^2 - mv^2) = 0 \quad (9)$$

当 $\delta \neq 0$ 且 $m \neq 0$ 时, (9)等价于下面两式

$$mu^2 v^2 = \frac{1 + mu^2 + mv^2}{2}$$

$$m(u^2 + v^2) = 1 + 2m^2 u^2 v^2 \quad (10)$$

如果 L 和 H 相交, 则由(10)可知 mu^2 和 mv^2 一定满足一元二次方程

$$z^2 - (1 + 2m^2 u^2 v^2)z + m^2 u^2 v^2 = 0 \quad (11)$$

可是由(10)、(11)知:

$$mu^2 v^2 = \frac{1 + mu^2 + mv^2}{2} = \frac{1 + 1 + 2m^2 u^2 v^2}{2} =$$

$$1 + m^2 u^2 v^2$$

当 $\delta \neq 0$ 且 $m \neq 0$ 时,

显然 $mu^2 v^2 \neq 1 + m^2 u^2 v^2$, 故 L 和 H 在区域内 D 没有交点, 从而由文献[8]知系统(1)_{a=0} 或(4)_{a=0} 没有极限环.

第二部分可视为命题 2: 如果 $m=0$, 则当 $\delta \geq 0$ 时, 系统(1)或(4)没有极限环; 当 $\delta < 0$ 时, 系统至多有一个极限环, 若存在, 必稳定.

证明: 记系统(1)的右边分别 $P(x, y)$ 为 $Q(x, y)$ 和则有

$$P \frac{\partial Q}{\partial \delta} - Q \frac{\partial P}{\partial \delta} = -x^2 \varphi(y)$$

$$P \frac{\partial Q}{\partial a} - Q \frac{\partial P}{\partial a} = -x^4 \varphi(y)$$

所以当 $A < y < B$ 时, 系统(1)关于参数 δ 和 a 形成旋转向量场($\varphi(y)$ 当 $A < y < B$ 时定号). 因为

$\delta = a = ma = 0$ 时 O 是中心, 故当 $a > 0$ 时系统(1) _{$\delta=m=a$} 没有极限环, 此时 O 为一阶不稳定焦点. 再根据旋转向量场理论知, 如果 $\delta > 0$, O 仍然不稳定, 故系统(1) _{$m=0$} 或(4) _{$m=0$} 没有极限环.

如果 $\delta < 0$, 则在系统(4) _{$m=0$} 中

$$F(x) = \delta x + lx^2 + ax^3$$

$$f(x) = F'(x) = \delta + 2lx + 3ax^2$$

$$g(x) = x$$

$$G(x) = \int_0^x g(t)dt = \frac{1}{2}x^2$$

易于验证满足下列条件

$$(a) \varphi(0) = 0, \varphi'(y) > 0;$$

$$(b) xg(x) > 0, x \neq 0, G(\pm\infty) = +\infty;$$

$$(c) f(0) < 0, \frac{d}{dx} \left(\frac{f(x)}{g(x)} \right) = \frac{3ax^2 - \delta}{x^2} \geq 0, \text{ 且当 } 0$$

$$< |x| \ll 1 \text{ 时, } \frac{f(x)}{g(x)} \neq \text{Const.}$$

由文献[8]的定理 5.9 可知系统(4) _{$m=0$} 至多存在一个极限环; 若存在, 必稳定. 在下面讨论系统(1)或(4)的极限环时, 不妨令 $a > 0, m \neq 0$.

如果 $\delta = 0$ 则系统(4)中

$$F(x) = \frac{lx^2 + ax^3}{1 - mx^2}$$

$$f(x) = F'(x) = \frac{2lx + 3ax^2 - amx^4}{(1 - mx^2)^2}$$

$$g(x) = \frac{x}{1 - mx^2}$$

$$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{2l + 3ax - amx^3}{1 - m^2}.$$

同理定义曲线 L 和 H 如下

$$L: F(u) = F(v), H: \frac{f(u)}{g(u)} = \frac{f(v)}{g(v)}$$

$$(u, v) \in D = \{(u, v: v < 0 < u, mv^2 < 1, mu^2 < 1)\}$$

由 $F(u) = F(v)$, 得:

$$(u - v)[l(u + v) + a(u^2 + uv + v^2) - am u^2 v^2] = 0$$

$$[l(u + v) + a(u^2 + uv + v^2) - am u^2 v^2] = 0 \quad (12)$$

由 $\frac{f(u)}{g(u)} = \frac{f(v)}{g(v)}$ 得

$$(u - v)[3a - am(u^2 + uv + v^2) + 2lm(u + v) + 3amuv + am^2 u^2 v^2] = 0,$$

即

$$[3a - am(u^2 + uv + v^2) + 2lm(u + v) + 3amuv + am^2 u^2 v^2] = 0 \quad (13)$$

假设曲线 L 和 H 在区域 D 内相交, 交点 (u, v) , 即联立(12)、(13)可得:

$$a + ml(u + v) + amuv = 0 \quad (14)$$

第三部分可视为命题 3: 如果 $\delta = 0$ 时, 则当系统满足 $ml \neq 0$ 时, 系统(1)或(4)没有极限环.

证明:因为当 $\delta=0$ 且 $m\neq 0$ 时,(14)等价于下面两式

$$\begin{aligned} m^2 uv &= -m\left(1 + \frac{ml(u+v)}{a}\right) \\ m(u+v) &= -\frac{a(1+muv)}{1} \end{aligned} \tag{15}$$

如果 L 和 H 相交,则由(10)可知 mu 和 mv 一定满足一元二次方程

$$z^2 + \frac{a(1+muv)}{l}z + m^2 uv = 0 \tag{16}$$

可是由(15)、(16)知:

$$mu v = -1 \tag{17}$$

不妨取 $m>0$,故对于 $\forall (u,v)\in D=\{(u,v:0<u,mv^2<1,mu^2<1)\}$ 有 $-1<\sqrt{m}v<0,0<\sqrt{m}u<1$,所以 $mu v = \sqrt{m}u \cdot \sqrt{m}v < -1$,与(17)矛盾.显然 L 和 H 在 D 内没有交点,故系统(1) $_{\delta=0}$ 或(4) $_{\delta=0}$ 没有极限环.

综上三个命题的证明,定理 2 得证.

参考文献

[1] 谢向东,张剑峰.平面多项式系统及其相伴系统[J].数学研究,2004,37(2):161-166.
[2] Xie Xiangdong,Chen Fengde. The uniqueness of limit cycle and the structure of critical point at infinity for a class of cubic system[J]. Ann of Diff Eqs, 2005, 21(3): 474-479.
[3] 谢向东,陈凤德.一类具有两虚不变直线的三次系统的极限环与分支[J].数学物理学报,2005,25(4):538-545.
[4] 金 山,鲁世平.一类多项式系统极限环的唯一性与分支[J].数学物理学报,2011,31(6):1 669-1 673.
[5] Du Jia,Xao Jian. Existence of limit cycles for a class of (n+1)-th polynomial systems[J]. Chinese Journal of Engineering Mathematics, 2014, 31(2): 274-285.
[6] 杜 佳,肖 箭.一类多项式系统中心焦点及 Hopf 分支问题[J].合肥师范学院学报,2012,30(6):14-16.
[7] 蔡健林,马 晖.广义方程的奇点的中心焦点判定问题[J].浙江大学学报,1991,25(5):562-569.
[8] 张芷芬,丁同仁.微分方程定性理论[M].北京:科学出版社,1985.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 148 页)

(2)建立了双曲线插孔的有限元接触模型并利用 ANSYS Workbench 对接触件的插拔过程进行了仿真,得到最大应力点发生在线簧丝的端部, $\sigma_{\max}=419.38\text{ MPa}$;插入力基本稳定在 $F=0.24\text{ N}$.

(3)对接触件进行了插拔试验得出了接触件分离力值,并与理论分析和仿真结果进行了对比分析,验证了提出的理论分析及仿真计算方法的可行性.为设计高可靠性的电连接器接触件提供了理论依据.

参考文献

[1] 杨奋为.高可靠电连接器件接触件材料的联合创新研讨[J].机电元件,2014,34(1):40-48.
[2] 杨奋为.电连接器的共性技术研究[J].质量与可靠性,2012(3):38-42.
[3] 彭战良.电连接器用集束式多弹性接点接触件的设计[J].机电元件,2005,25(1):19-22.
[4] 潘 骏,靳方建,陈文华,等.电连接器接触件结构分析与插拔试验[J].中国机械工程,2013,24(12):1 636-1 641.
[5] 刘新建.电连接器电接触可靠性分析研究[D].武汉:华中科技大学,2006.
[6] 刘洪滔.双曲面线簧插孔的可靠性设计研究[D].武汉:华中科技大学,2006.
[7] 付 哲.电连接器可靠性研究[D].武汉:华中科技大学,2006.

[8] 王静宇,韩二丽.同轴连接器插孔弹簧箍的力学计算[J].北京邮电学院学报,1979(1):119-124.
[9] Hsu Yeh Liang, Hsu Yuan Chan, Hsu Ming Sho. Shape optimal design of contact springs of electronic connectors[J]. Journal of Electronic Packaging, 2002, 124(3): 178-183.
[10] 吕 斌,唐 敏,周升俊.电连接器接触件优化设计研究[J].电子产品可靠性与环境试验,2006,24(3):54-57.
[11] Horn J, Egenilf B. Shape optimization of connector contacts for reduced wear and reduced insertion force[J]. AMP Journal of Technology, 1992, 2: 42-46.
[12] 卢明胜,李 强.线簧插孔的力学模型分析[J].机电元件,2013,33(5):13-17.
[13] 汪日超,陈仲海,张 波.基于近似模型的电连接器接触件分离力计算[J].机电元件,2015,35(1):11-15.
[14] 张彩丽.压力容器的有限元分析及优化设计[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2012,30(6):93-96.
[15] 樊爱珍.基于有限元法的玻璃啤酒瓶应力分析[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2010,28(2):114-117.
[16] 高金龙.高可靠线簧式电连接器[J].电子机械工程,2000(1):38-41.
[17] 徐芝纶.弹性力学简明教程[M].3版.北京:高等教育出版社,2002.
[18] 黄志新,刘成柱. ANSYS Workbench14.0 超级学习手册[M].1版.北京:人民邮电出版社,2015.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)02-0174-05

基于结构性双标图的城市废水污染物排放分析

马艳芳, 张晓琴

(山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006)

摘 要:双标图是一种基于主成分分析原理,将多维数据可视化在一张图中的有效方法.传统的双标图根据奇异值的分配分为协变性双标图、结构性双标图、对称双标图三种.文章主要针对结构性双标图适合分析样本点之间相似性的特点,对全国主要城市的废水污染物排放情况做了双标图分析,并且和最长距离聚类法相比较,结果表明结构性双标图不仅可以得到相应的类别,而且可以得到相应类别中的显著性变量,为废水处理工程提供了有力帮助.

关键词:结构性双标图; 聚类分析; 废水污染物

中图分类号:O212.4 **文献标志码:**A

The form biplot analysis of main pollutant emission in waste water in part urban cities

MA Yan-fang, ZHANG Xiao-qin

(School of Mathematical Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract:Biplot analysis is an useful graphical representation of multivariate date, which is based on the principal component. Traditional biplot can be divided into three kinds according to the distri-bution of the singular values, respectively, covariance biplot, form biplot, symmetric scaling biplot. This paper aim to analyze main pollutant emission in waste water in part urban cities of China by form biplot and get the clustering results. Compared to complete linkage method, we can conclude that the form biplot not only get the coresponding clusters, but also can get significant variable in these categories. It provide the strong help for wastewater treatment projects.

Key words:form biplot; clustering analysis; main pollutant in waste water

0 引言

随着近年来我国人口的增长,以及工业化、城镇化发展和经济的迅速增长,我国的用水量也日趋增多,城市中产生的废水也随之增加.我国是一个水资源比较缺乏的国家,淡水资源只占全球的6%,同时水污染也严重威胁着城市居民的饮水安全,所以污水处理是水治理中不可缺的一部分,从而分析废水中的污染物排放情况具有重大意义.已有许多学者对废水中污染物处理做了分析与研究,例如,周为华等^[1]对扬州市废水中的氨氮做了分析;蒋琴^[2]对陕西省工业废水及其主要污染物排放

* 收稿日期:2015-11-21

基金项目:山西科技厅自然科学基金项目(2015011044);山西省国际合作计划项目(2015081020)

作者简介:马艳芳(1989—),女,山西岚县人,在读硕士研究生,研究方向:统计机器学习

量进行了预测;梁淑轩、孙汉文等^[3]对中国工业废水污染状况以及影响因素做出分析;陈明等^[4]对北京市的工业废水状况做了调查;王洪波等^[5]对东北三省工业废水排放中典型污染物进行了行业分析.

本文将用一种多元统计分析方法中的可视化方法——双标图来分析全国各个城市中主要污染物的排放情况,此方法不同于传统的多元统计分析方法^[6],如主成分分析、对应分析^[7]、相关分析,期待能更加直观地反映出样本集的信息.

双标图于 1971 年由 Gabriel^[8]首次提出,最初来分析农作物品种和环境的双向数据^[9];而后, Gower 和 Hand^[10]于 1996 年将其与数据分析结合起来,在传统双标图的基础上进行了改进,提出基于多种距离的双标图,同时给出不同双标图的统一理论,将双标图看作是类似传统散点图的多元散点图;Yan W^[11]在 2000 年首次提出了 GGE 双标图,主要用于分析农作品种和环境的关系;Aitchison 和 Greenacre^[12]在 2002 年将双标图应用于成分数据的分析中;Niel J. le Roux 和 Sugnet Gardner^[13]将双标图作为分析多元数据的一种工具.由于双标图分析能够直观反映指标变量和样本以及它们之间的关系,受到许多学者的推崇,已在不同的科学领域得到广泛应用,如农业、医学^[14]、旅游^[15]等.

本文第 1 节主要介绍双标图理论知识;第 2 节利用结构性双标图对 2013 年全国各个城市废水中主要污染物排放情况做了分析,并且和传统的聚类分析做了比较分析;最后给出相应的结论.

1 双标图理论

设所研究的原始数据有 n 个观测样本, p 个指标变量,记为 $X_{n \times p} = (x_{ij})_{n \times p} = (X_1, X_2, \dots, X_p)$, 其中 x_{ij} ($i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, p$) 表示矩阵 $X_{n \times p}$ 中第 i 行第 j 列的元素; $X_j = (x_{1j}, x_{2j}, \dots, x_{nj})^T$ 表示第 j 个指标变量的观测值; $x_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip})$ 表示第 i 个样本的观测值. 双标图分析希望在最小化信息损失的前提下,把矩阵 $X_{n \times p}$ 中的 n 个观测样本 x_i 和 p 个指标变量 X_j 表示在同一张低维图上,可以直观分析矩阵中行、列以及他们之间的交互关系.

下面给出双标图的构造步骤:

步骤 1: 对矩阵 $X_{n \times p}$ 进行标准化得到矩阵 $Z_{n \times p}$, 且

$$Z_{n \times p} = (z_{ij})_{n \times p} = (Z_1, Z_2, \dots, Z_p) \tag{1}$$

其中

$$Z_j = (z_{1j}, z_{2j}, \dots, z_{nj})^T, z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sqrt{s_j}},$$

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij}, s_j = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2,$$

$$i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, p.$$

步骤 2: 对 $Z_{n \times p}$ 进行奇异值分解(singular value decomposition, 缩写为 SVD): 设 $rank(Z_{n \times p}) = r$, ZZ^T 和 Z^TZ 有相同的非零特征值: $\lambda_1^2 \geq \lambda_2^2 \geq \dots \geq \lambda_r^2$, $Z_{n \times p}$ 的奇异值分解式如下:

$$Z = UVV^T \tag{2}$$

其中 $U = (u_{ij})_{n \times r} = (U_1, U_2, \dots, U_r)$ 为 $n \times r$ 阶矩阵, $U_j = (u_{1j}, u_{2j}, \dots, u_{nj})^T$ ($j = 1, 2, \dots, r$) 是 ZZ^T 的非零特征值所对应的单位正交特征向量; $V = (v_{ij})_{p \times r} = (V_1, V_2, \dots, V_r)$ 为 $p \times r$ 阶矩阵, $V_j = (v_{1j}, v_{2j}, \dots, v_{pj})^T$ ($j = 1, 2, \dots, r$) 是 Z^TZ 的非零特征值所对应的单位正交特征向量; $\Gamma = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r)$ 为 $r \times r$ 阶对角矩阵, 且 $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_r > 0$.

步骤 3: 令

$$Z = FG^T \tag{3}$$

其中 $F = U\Gamma^\alpha = (\lambda_1^\alpha U_1, \lambda_2^\alpha U_2, \dots, \lambda_r^\alpha U_r)$, $\alpha \in [0, 1]$ 是 $n \times r$ 阶矩阵, 存储了矩阵 Z 的行信息, 若把 F 投影到一个 r 维空间中, 通常用 n 个点表示, 且第 i 个点的坐标为 $(\lambda_1^\alpha u_{i1}, \lambda_2^\alpha u_{i2}, \dots, \lambda_r^\alpha u_{ir})$, $i = 1, 2, \dots, n$; $G = V\Gamma^{1-\alpha} = (V_1 \lambda_1^{1-\alpha}, V_2 \lambda_2^{1-\alpha}, \dots, V_r \lambda_r^{1-\alpha})$ 是 $p \times r$ 阶矩阵, 存储了矩阵 Z 的列信息, 通常在一个 r 维空间中用 p 个从原点出发的向量表示, 第 j 个向量的坐标为 $(\lambda_1^{1-\alpha} v_{j1}, \lambda_2^{1-\alpha} v_{j2}, \dots, \lambda_r^{1-\alpha} v_{jr})$, $j = 1, 2, \dots, p$.

当 α 取不同的值时, 所对应双标图中点和向量的坐标是不一样的, 得到的双标图也不同. 通常选取 $\alpha = 0, 0.5, 1$ 这三个值, 并且可以相应得到三种不同的双标图. 下面具体介绍这三种不同的双标图.

(1) $\alpha = 0$ 时, 称为协变性双标图 (Covariance biplot), 此时 $F = U, G = VT$, 由于 $GG^T = VT^2V^T = Z^TZ = (n-1)S_Z$, S_Z 是矩阵 Z 的协方差矩阵, GG^T 中对角线上的第 j 个元素为 $(\lambda_1 v_{j1})^2 + (\lambda_2 v_{j2})^2 + \dots + (\lambda_r v_{jr})^2$, S_Z 中对角线上的第 j 个元素为 s_j^2 , 若第 j 个向量的长度为 d_j , 则

$$d_j^2 = (\lambda_1 v_{j1})^2 + (\lambda_2 v_{j2})^2 + \dots + (\lambda_r v_{jr})^2 \tag{4}$$

从而 $d_j = \sqrt{n-1} s_j$, 即向量的长度近似反映列指标的标准差; 若第 i 个向量与第 j 个向量之间的夹角为 θ , 则

$$\cos\theta = \frac{\sum_{m=1}^r (\lambda_m v_{im}) \cdot (\lambda_m v_{jm})}{\sqrt{\sum_{m=1}^r (\lambda_m v_{im})^2} \cdot \sqrt{\sum_{m=1}^r (\lambda_m v_{jm})^2}} = r_{ij},$$

$i, j = 1, 2, \dots, p$ (5)

r_{ij} 表示第 i 个向量与第 j 个向量之间的简单相关系数,即两向量之间的夹角余弦值近似两列指标的相关性.因此,这种双标图适合分析列指标之间的关系.

(2) $\alpha = 1$ 时,称为结构性双标图(Form biplot),此时 $F = U\Gamma G = V, FF^T = ZZ^T$,双标图中两点之间的距离近似于两个观测样本之间的相似性,适合分析观测样本及其之间的关系.

(3) $\alpha = 0.5$ 时,称为对称双标图(Symmetric scaling biplot),此时 $F = UT^{1/2}, G = VT^{1/2}$,这种 α 的分配介于上述两者之间,此种双标图适合均衡的分析行列之间的关系.

上述所提到的双标图点、向量、夹角等元素可在一张二维图中表示,即 $r = 2$,如图 1 展现了双标图中的元素,其中:点近似表示矩阵 $X_{n \times p}$ 的行信息即样本;向量近似表示矩阵 $X_{n \times p}$ 的列信息即列指标;两点之间的距离近似表示两样本的相似性;向量的长度近似表示列指标的标准差;两向量之间的

夹角的余弦值近似表示两列指标之间的相关性;点到向量的距离近似表示标准化矩阵中该样本点在其列指标下的值.

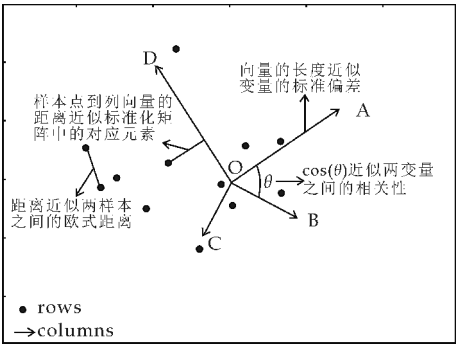


图 1 二维双标图中的元素

2 实例分析

废水是指居民活动过程中排出的水及径流雨水的总称,一般指没有利用或没利用价值的水.目前,我国水资源情况不容乐观,是一个缺水比较严重的国家,全国许多城市的地下水均受到不同程度的污染,并且威胁到了城市居民的饮水安全,废水处理也成为我国城市发展不可或缺的一部分.本文对全国主要城市废水中的主要污染物排放情况进行研究分析,数据来源于 2014 年中国统计年鉴^[16],如表 1 所示.

表 1 全国主要城市废水中主要污染物排放情况

编号	城 市	工业废水 排放量(V1) /万吨	工业化学需氧 量排放量(V2) /吨	工业氨氮 排放量(V3) /吨	城镇生活污水 排放量(V4) /万吨	生活化学需氧 量排放量(V5) /吨	生活氨氮 排放量(V6) /吨
1	北 京	9 486	6 055	330	134 991	89 868	14 189
2	天 津	18 692	26 215	3 339	65 469	84 886	15 671
3	石 家 庄	25 753	39 802	5 702	34 769	6 831	2 364
4	太 原	4 085	4 089	294	18 315	11 333	3 244
5	呼和浩特	2 082	10 543	631	11 931	17 957	2 834
6	沈 阳	8 533	9 159	809	34 711	25 895	14 027
7	长 春	5 482	11 670	1 384	20 797	32 006	6 970
8	哈尔滨	4 487	6 914	1 055	33 636	86 227	14 093
9	上 海	45 426	25 503	1 934	177 210	173 181	40 322
10	南 京	25 291	21 697	1 283	52 336	62 535	13 337
11	杭 州	39 186	31 947	1 373	53 902	39 650	8 060
12	合 肥	6 018	7 898	387	42 108	47 131	6 342
13	福 州	4 682	5 190	405	32 268	67 654	9 509
14	南 昌	10 602	11 479	1 596	33 466	37 879	6 060
15	济 南	8 596	5 413	380	29 788	30 317	4 982
16	郑 州	11 835	11 978	562	48 646	26 947	8 477
17	武 汉	18 814	15 163	1 402	66 521	90 092	12 733
18	长 沙	4 049	13 499	456	43 000	59 931	8 656
19	广 州	21 391	22 664	1 389	135 179	106 077	17 442
20	南 宁	9 752	23 954	1 298	26 696	62 244	7 944
21	海 口	825	858	51	11 120	6 341	3 799

续表 1

编号	城 市	工业废水 排放量(V1) /万吨	工业化学需氧 量排放量(V2) /吨	工业氨氮 排放量(V3) /吨	城镇生活污水 排放量(V4) /万吨	生活化学需氧 量排放量(V5) /吨	生活氨氮 排放量(V6) /吨
22	重 庆	33 451	51 534	3 266	108 937	218 601	36 211
23	成 都	10 524	12 321	801	99 860	102 595	13 144
24	贵 阳	2 262	6 993	293	21 774	26 324	4 490
25	昆 明	4 808	8 115	266	48 882	4 840	4 543
26	拉 萨	378	312	27	2 114	7 927	994
27	西 安	7 771	21 615	1 632	32 672	62 906	10 675
28	兰 州	4 909	4 446	2 723	14 043	32 806	4 977
29	西 宁	2 798	15 759	591	7 660	16 332	3 496
30	银 川	6 194	16 726	2 741	13 922	3 026	2 618
31	乌鲁木齐	4 889	5 950	666	18 816	13 709	4 613

2.1 城市废水主要污染物的双标图分析

结构性双标图中两点之间的距离近似两样本点之间的相似性,根据这一特点,本文对表 1 中的数据做出结构性双标图,见图 2 所示。根据样本到中心的距离由远到近,以及样本点在向量上的投影可以将所有样本大致分为 6 类,可得到以下分析结果。

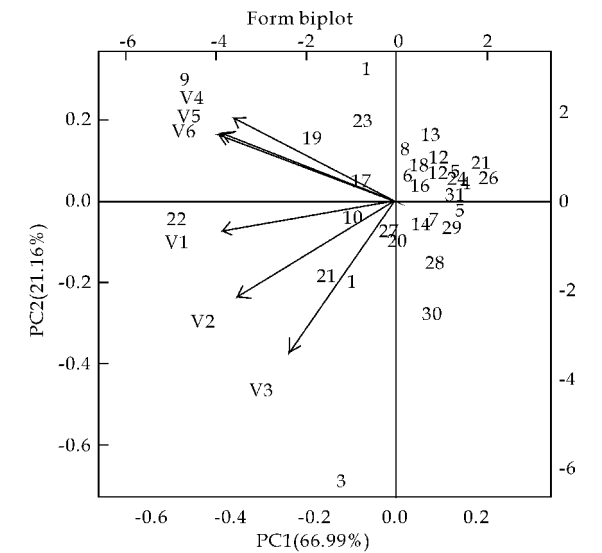


图 2 全国主要城市废水污染物排放的结构性双标图

第 1 类:石家庄(3)离中心最远,可以自成一类,并且它在工业氨氮、工业废水、工业化学这三个指标变量上的值都很高。事实上,石家庄是全国重点污染城市,部分企业污水的排放是导致石家庄废水污染物中上述指标高的一个重要原因,居民饮用水也令人堪忧。

第 2 类:上海(9)、重庆(22)是一类,因为这两点离样本中心的距离较远,并且这两个城市在城镇生活污水、生活氨氮、生活化学、工业废水这 4 个指标上的值很高,说明这两个城市的废水污染物主要

是这 4 种污染物。近年来,重庆市的餐饮业的迅速壮大,带动了重庆的经济发展,但与此同时,餐饮废水成为重庆市污水的主要来源,废水中的污染物大多是人们日常生活中排放出的。上海作为一个国际化的大都市,人口密集,生活污水排放量较大,工业主要集中在乡镇,乡镇工业水污染日趋严重,导致上海、重庆这两个城市在上述 4 个指标上的值很高。

第 3 类:北京(1)、广州(23)、成都(19)是一类,这些城市的污染物主要来自于生活污水、生活氨氮、生活化学,在这 3 个指标上的值较高。北京、广州、成都是我国人口较密集的城市,均排在城市人口排名前六,人们日常生活产生的废水成为这些城市水污染的主要来源。

第 4 类:天津(2)、杭州(11)是一类,在工业化学、工业氨氮这两个指标上的值都较高。化工、冶金、医药产业是天津市的支柱产业,在杭州,医药化学、纺织服装处于全国领先地位,产业发展带动经济的增长,同时也带来了工业污染,废水中工业化学、氨氮的排放量较高。

第 5 类:武汉(17)、南京(10)、西安(27)、南宁(20)这些城市是一类,由于其距离中心位置比较近,其污染物的指标值较低。这些城市的工业相对不发达,并且旅游业也比较突出,水污染相对较轻,废水中的污染物排放量相比上述所提到的城市较少。

第 6 类:其余城市是一类,这些城市离样本中心最近,并且在各个污染物指标上的值都很低,甚至为负,说明这些城市相比以上城市而言,废水污染物排放量比较低,水污染较轻。相比前 5 类中所提到的城市,这些城市的经济相对不发达,人口密集度较低,生态环境污染相对较轻。

2.2 城市废水主要污染物的聚类分析

利用最长距离法聚类,得到的 5 类结果如图 3 所示. 具体为:

- 第 1 类:石家庄.
- 第 2 类:上海、重庆.
- 第 3 类:北京、成都、广州.
- 第 4 类:杭州、天津、南宁、西安、武汉、南京.
- 第 5 类:兰州、银川、海口、拉萨、哈尔滨、福州、长沙、长春、南昌、沈阳、郑州、呼和浩特、西宁、合肥、济南、昆明、贵阳、太原、乌鲁木齐.

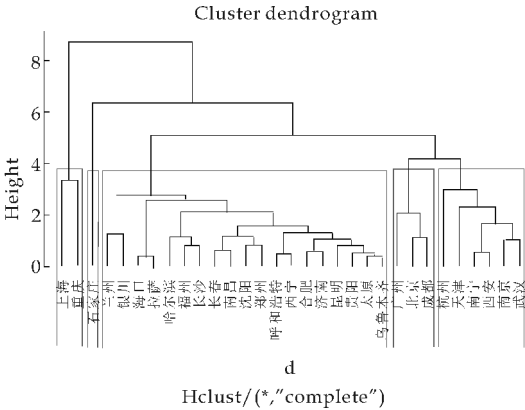


图 3 全国主要城市废水污染物排放的最长距离聚类

2.3 结构性双标图和最长距离聚类法的比较

从以上分析可以看出,结构性双标图把数据分为 6 类,而最长距离法把数据分为 5 类,但两种方法得到的类大部分是相同的,只有个别有些差异,结构性双标图中的第 4 类和第 5 类在最长距离聚类法中合并为一类,其他类都是一样的,说明结构性双标图的聚类效果是不错的,并且在图中可以得到每一类的成因;而对于最长距离聚类法得到的 5 类,我们只知聚类的结果,但是每一类的显著指标变量是不知道的,这也是聚类法的一个弊端.

3 结论

基于结构性双标图的特点,本文将该方法应用于全国主要城市废水污染物排放情况的数据,通过双标图分析将全国主要城市分为 6 类,并且指出每一类中显著的废水污染物,为各个城市废水分类处理提供了帮助. 城市的发展需要经济的带动,在发展经济的同时需要保护生态环境,水,作为生命的摇篮,更需要我们共同保护.

参考文献

[1] 周为华,盛海君,朱新开. 扬州市城市废水中主要污染物调查和分析[J]. 化学工程与装备,2010(8):200-205.

[2] 蒋 琴. 陕西省工业废水及其主要污染物排放量预测[D]. 西安:西安建筑科技大学,2012.

[3] 梁淑轩,孙汉文. 中国工业废水污染状况及影响因素分析[J]. 环境科学与技术,2007,30(5):43-48.

[4] 陈 明,任 仁,王子健,等. 北京工业废水和城市污水环境激素污染状况调查[J]. 环境科学研究,2007,20(6):1-7.

[5] 王洪波,王 鑫,薛南冬,等. 东北三省工业废水排放中典型污染物的行业分布特征[J]. 农业环境科学学报,2006,25(6):1 685-1 690.

[6] 陆 璇,叶 俊. 实用多元统计分析[M]. 北京:清华大学出版社,2013.

[7] 王育鸿,梁满发,张逸进. 对应分析模型在电视剧市场评估中的应用[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2011,29(12):126-130.

[8] Gabriel K. R. The biplot graphical display of matrices with application to principal component analysis[J]. Biometrika,1971,58(3):453-467.

[9] Bradu D,Gabriel K R. The biplot as a diagnostic tool for models of two-way tables[J]. Technometrics,1978,20:47-68.

[10] Gower J. C, Hand D. J. Biplot[M]. London: Chapman & Hall,1996.

[11] Yan W, Hunt L A, Sheng Q L, et al. Cultivar evaluation and mega-environment investigation based on GGE biplot[J]. Crop Sci,2000,40:596-605.

[12] Aitchison J, Greenacre M. Biplots of compositional data [J]. Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics),2002,51(4):375-392.

[13] Niel J. le Roux, Sugnet Gardner. Analysing your multivariate data as a pictorial: A case for applying biplot methodology[J]. International Statistical Institute, 2005, 73(3):365-387.

[14] Wouters L., Gohlmann H. W., Bijmens L., et al. Graphical exploration of gene expression data: A comparative study of three multivariate methods [J]. Biometrics, 2003,59(4):1 131-1 139.

[15] Pan S., Chon K., Song H. Y. Visualizing tourism trends: A combination of ATLAS, ti and Biplot[J]. Journal of Travel Research,2008,46(3):339-348.

[16] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社,2014.

【责任编辑:蒋亚儒】