

乙醇为溶剂超临界干燥法制备纳米 Al_2O_3

高 希 王际东* 屈一新 李 涛
(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 以硝酸铝为原料, 柠檬酸为分散剂, 无水乙醇为溶剂, 采用溶胶-凝胶结合超临界干燥的方法制备了纳米 AlOOH 。经过 $500\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后得到纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。考察了溶液 pH 值、硝酸铝与柠檬酸物质的量比对 AlOOH 粉体, 以及焙烧温度对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两者形貌和尺寸的影响。采用 TEM、XRD、IR 对超细粒子的粒径、形貌进行了表征。结果表明, 制备溶胶时的 pH 值和柠檬酸的加入对经超临界干燥所得的 AlOOH 的形貌和尺寸有明显影响。在 $\text{pH}=3, n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)=1:2$ 的条件下可得到纤维状纳米 AlOOH (直径为 $1\sim 10\text{ nm}$, 长为 $30\sim 40\text{ nm}$)。该 AlOOH 经 $500\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后可得纤维状纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其直径为 $1\sim 10\text{ nm}$, 长为 $30\sim 70\text{ nm}$ 。

关键词: 氧化铝; 柠檬酸; 溶胶-凝胶; 超临界干燥

中图分类号: TB383

引 言

纳米粉体材料是指粒径为纳米量级的超细粒子材料^[1]。纳米 Al_2O_3 作为一种良好的催化剂载体, 具有比表面大、强度高、制备工艺简单等优点^[2]。不仅如此, 纳米 Al_2O_3 在滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等领域都有广阔的应用前景^[3]。

高纯纳米 Al_2O_3 粉体的制备方法有很多, 如机械化学法, 等离子体法, 溶胶-凝胶法, 沉淀法, 硫酸铝铵热解法, 碳酸铝铵热解法, 醇盐水解法等^[4-10]。目前溶胶-凝胶法与超临界干燥相结合制备纳米 Al_2O_3 取得了很好的效果。该法通常先在水介质中制备凝胶, 然后用乙醇置换凝胶中的水, 再在乙醇的超临界条件下进行干燥得到超细粉体, 最后经过高温焙烧得到超细 Al_2O_3 粉体, 此法获得的 Al_2O_3 超细粉体的形貌为纤维状粒子^[11]。以水为介质获得的凝胶在进行超临界干燥之前要用无水乙醇置换其中的水, 这个过程不仅操作繁琐而且过滤困难。为了克服此缺点, 在开始时使用乙醇取代水做溶剂制备凝胶以避免超临界干燥的过滤过程。在此过程中, 使用水合硝酸铝作原料, 通过滴加氨水获得凝胶。显然水的引入可能导致体系偏离乙醇的超临

界条件。但文献报道对于水含量为 11.5% 的乙醇-水体系其临界温度为 $248\text{ }^\circ\text{C}$, 临界压力为 6.3 MPa ^[12]。因此通过水量的控制仍然可以满足上述的临界条件。另外, 在凝胶的制备过程中还需要加入分散剂如柠檬酸更有利于超细粒子的形成^[13]。

本文使用无水乙醇为溶剂, 通过滴加氨水获得不同 pH 的溶胶, 老化后将其在接近乙醇的超临界条件下进行干燥获得了 AlOOH 粉体, 再高温焙烧后可获得超细 Al_2O_3 。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津市光复科技发展有限公司; 浓氨水, 分析纯, 北京世纪红星化工有限责任公司; 无水乙醇, 分析纯, 北京化工厂北京华腾化工有限公司。

GL-3250 型磁力搅拌器, 巩义市峪予华仪器厂; W201D 型恒温水浴, 上海申顺生物科技有限公司; FYX 型高压反应釜, 大连第四仪表厂; KSW-S-12 型马弗炉, 天津市中环实验电炉有限公司。

1.2 纳米 Al_2O_3 的制备

1.2.1 溶胶-凝胶制备

将硝酸铝和柠檬酸溶于无水乙醇中, 磁力搅拌使其完全溶解制成 0.4 mol/L 溶液。搅拌下缓慢滴加浓氨水调节 pH。将生成的 AlOOH 溶胶转移至恒温水浴中老化, 控制水浴温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 老化 2 h, 使其

收稿日期: 2007-12-19

第一作者: 女, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: jidongwang@yahoo.com.cn

生成凝胶。

1.2.2 超临界干燥

将 AlOOH 凝胶转移至高压反应釜中,用氮气吹扫除去反应釜中的空气。然后缓慢加热使温度升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。此时反应釜中的压力为 7.5 MPa ,高于乙醇的临界温度 $243\text{ }^\circ\text{C}$ 和临界压力 6.38 MPa 。物料在超临界状态下恒温恒压 1 h 后缓慢放出乙醇气体。卸压速度控制在 0.04 MPa/min 。当压力降至常压后,通入低压氮气吹扫釜内残余乙醇蒸汽。待高压釜自然冷却至室温后取出产物。

1.2.3 焙烧

将 AlOOH 粉体在马弗炉中进行焙烧,焙烧温度分别为 $500, 700, 900, 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 分析方法

用日本 Hitachi H-800 型电子显微镜观察颗粒形貌和大小,放大倍数 10 万倍 。用日本 Shimadzu 公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射分析仪对颗粒物相进行分析,管电压 40 kV ,管电流 30 mA ,扫描速度为 $8\sim 10\text{ (}^\circ\text{)/min}$,扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。用美国 Nicolet 公司的 Vector22 型傅立叶变换红外光谱仪观察颗粒组成和结构,溴化钾压片制样。

2 结果与讨论

2.1 pH 对纳米 AlOOH 粉体生成的影响

在固定 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)=1:2$ 的条件下,加入氨水调节溶液 $\text{pH}=1, 3, 7$,经老化和超临界干燥后所得粉体的 TEM 图片如图 1 所示。因为在超临界干燥过程中加热速率对纳米粉体的结构有影响^[14],因此升温过程要控制在 2.5 h 。由图 1 可看出不同 pH 下得到的粉体的微观结构不同。

在 pH 为 $1, 3, 7$ 时加入氨水分别为 $1.5, 6.5, 15\text{ mL}$,形成质量分数分别为 $5.9\%, 7.9\%, 11.1\%$ 的乙醇-水体系(包括原料所含结晶水和氨水中的水)。 $\text{pH}=1$ 时,老化前溶液透明,老化过程中也没白色凝胶生成,在此条件下生成的粉体呈絮状如图 1(a)。 $\text{pH}=3$ 时,老化前有少量白色凝胶生成,老化后生成大量白色凝胶。在此条件下得到的粉体如图 1(b)呈纤维状,其直径约为 $1\sim 10\text{ nm}$,长约为 $30\sim 40\text{ nm}$ 。 $\text{pH}=7$ 时,老化前有较多的白色凝胶,老化后生成的白色凝胶比 $\text{pH}=3$ 时多,并且流动性较差,在此条件下得到的粉体图 1(c)仍为纤维状,直径约为 $5\sim 15\text{ nm}$,长约为 $60\sim 70\text{ nm}$,其尺寸比 $\text{pH}=3$ 时大。

溶胶-凝胶的形成过程包括水解-缩聚两个反应

步骤。溶液的 pH 值对反应的速率有明显的影
响^[15]。当低 $\text{pH}=1$ 时水解缩聚的速度慢,故在本文所用的实验条件下老化过程中没有观察到白色凝胶析出,表明老化过程中没有完整的凝胶网络形成。这与超临界干燥后所得粉体的形貌图 1(a)是一致的。随着 pH 的升高,老化后有白色凝胶形成,表明完整凝胶网络的形成。经超临界干燥后所得粉体的形貌为完整的纤维状。

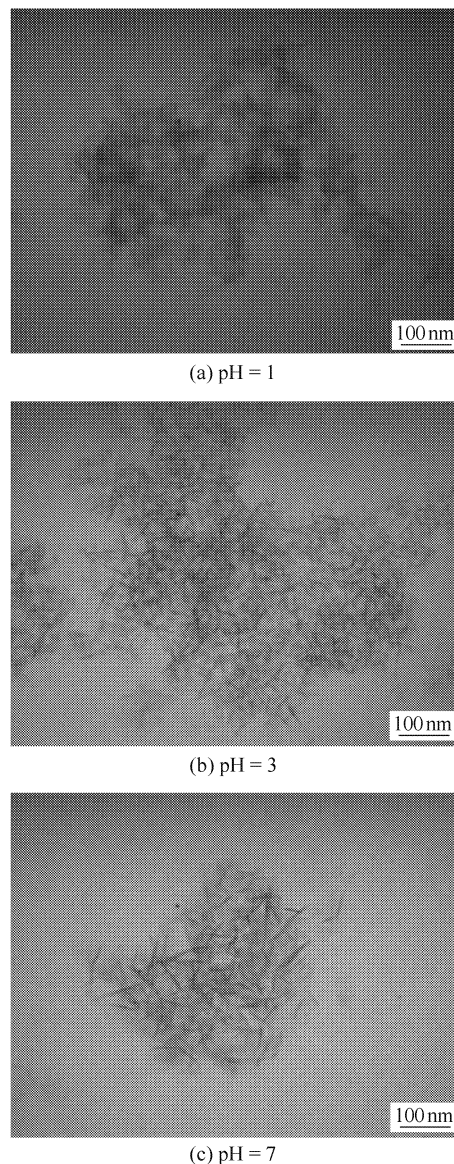


图 1 不同 pH 条件下生成 AlOOH 粒子的电镜照片

Fig. 1 TEM micrographs of AlOOH particles prepared at different pH values

2.2 柠檬酸加入量对 AlOOH 形貌的影响

为了研究柠檬酸的作用,考察了柠檬酸加入量不同条件下所获得的粉体的形貌。在不加入柠檬酸, $\text{pH}=3$ 的条件下粉体的 TEM 图片如图 2 所示。

此条件下得到的粉体仍然为纤维状,其直径约为5~10 nm,长约为70~110 nm。与图1(b)相比可知,不加柠檬酸所形成的粉体的颗粒尺寸较大并且分布不均。相应的也做了改变柠檬酸加入量对粒子形状的影响,得到最佳配比为 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 1:2$ 。

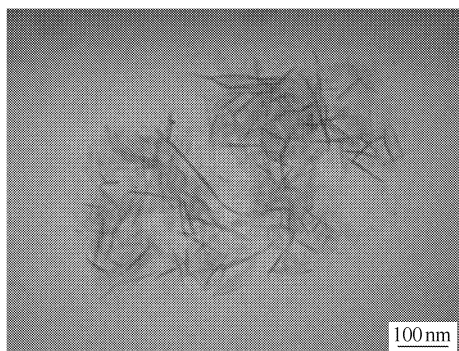


图2 不加柠檬酸条件下 AlOOH 粒子的电镜照片

Fig.2 TEM micrographs of AlOOH particles prepared without adding citric acid

柠檬酸是一种多羧基酸,在溶液中可与离子发生络合。在溶胶向凝胶转化的过程中,柠檬酸形成不断生长的刚性有机聚合网络,限制了铝离子在溶液中的移动,防止铝粒子析出,从而提高了凝胶的稳定性。另外,柠檬酸羧基官能团能与 AlOOH 表面上的羟基成键使柠檬酸均匀分散到 AlOOH 表面上,因而在形成溶胶和老化过程中可使胶体颗粒间彼此分离^[16]。

将 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 1:2$, pH=3 条件下经超临界干燥后所得粉体用 IR 和 XRD 表征。图3为粉体的红外光谱图。1386 cm^{-1} 处无吸收峰说明硝酸根已经完全分解。样品的谱图上 1070, 739, 631, 492 cm^{-1} 处的吸收峰与 AlOOH 的特征吸收峰相对应。表明经超临界干燥获得的纳米粉体为

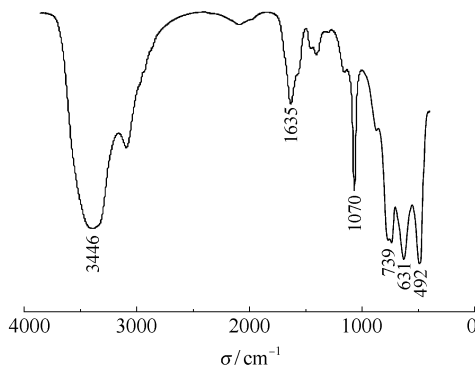
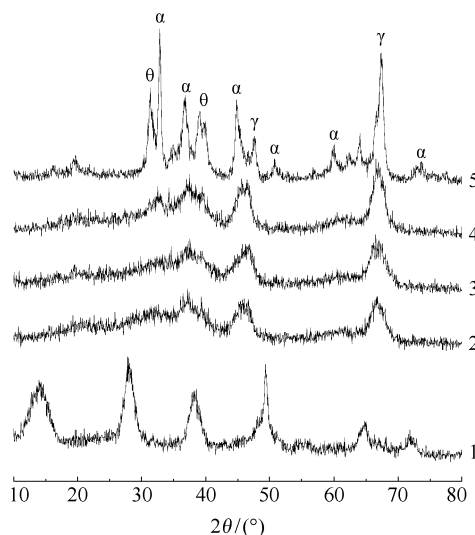


图3 AlOOH 粉体的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectrum of the AlOOH powder

AlOOH。

AlOOH 的 XRD 谱图如图4中谱线1所示,曲线与文献^[17]中 AlOOH 的 XRD 图一致,也说明经超临界干燥所得粉体为 AlOOH。



1—AlOOH 粉体;2—500 °C;3—700 °C;4—900 °C;5—1100 °C

图4 不同温度处理后 Al₂O₃ 粉体的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Al₂O₃ powders obtained by calcination at different temperatures

2.3 焙烧温度对 Al₂O₃ 结构的影响

将 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 1:2$, pH=3 条件下经超临界干燥后所得 AlOOH 粉体在不同温度焙烧 2 h 后所得粉体的 XRD 图谱如图4曲线2~5所示,TEM 照片如图5所示。超细微粉 AlOOH 在 500, 700, 900 °C 下焙烧后粒子不团聚也未发生变形,仍然呈直径约 1~10 nm,长约 30~40 nm 的纤维状。在经 1100 °C 焙烧后,粒子发生明显团聚,并且粒子形状也发生严重变形,粒径尺寸变大。pH=1 条件下经超临界干燥未经焙烧的粉体呈絮状,在 500, 700, 900 °C 下焙烧后仍呈絮状,但当焙烧温度到达 1100 °C 时也发生团聚。pH=7 时当温度到达 1100 °C 时也发生团聚。因此要得到纤维状不团聚的 Al₂O₃ 焙烧温度不能超过 900 °C。

经 500~900 °C 焙烧之后,粉体 XRD 图谱上均出现了 γ -Al₂O₃ 的特征衍射峰。经 500~900 °C 焙烧的 Al₂O₃ 衍射峰较弱,结晶度较低。经 1100 °C 焙烧后,所得粉体为一含有多种晶型的混合物。由图5(c)可知经 1100 °C 焙烧后粒径明显增大并发生团聚。图6为经 500 °C 和 1100 °C 焙烧 2 h 后的 Al₂O₃ 的红外光谱图。图6中 450~1000 cm^{-1} 的波数范围内的吸收峰为 Al₂O₃ 的特征特征吸收峰。从图6中

可以看出经 500°C 和 1100°C 焙烧所得粉体的 IR 吸收峰明显不同, 表明两者的结构存在较大差异。

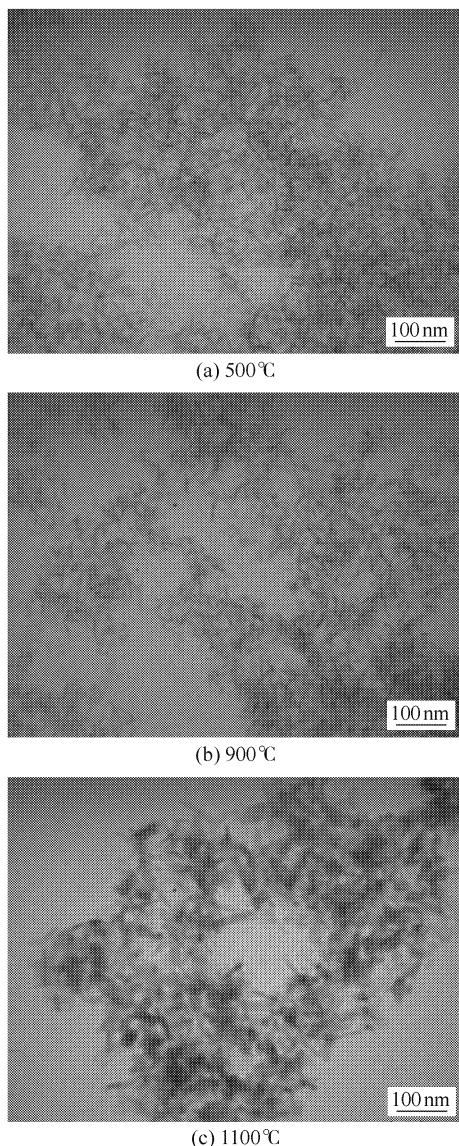


图 5 不同焙烧温度下 Al_2O_3 粒子的 TEM 照片

Fig. 5 TEM micrographs of Al_2O_3 particles obtained at different calcination temperatures

3 结论

(1) 以硝酸铝为原料, 柠檬酸为分散剂, 无水乙醇为溶剂, 采用溶胶-凝胶和超临界干燥相结合的方法可以制备出纳米 AlOOH 。pH 为 3 时得到粒径较小的纤维状 AlOOH 。

(2) pH 为 3 条件下, 所得粉体经 $500\sim 900^\circ\text{C}$ 焙烧后得呈纤维状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。其直径约为 $1\sim 10\text{ nm}$, 长约为 $30\sim 70\text{ nm}$ 。

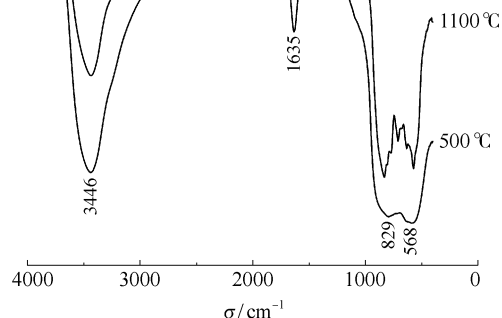


图 6 焙烧后 Al_2O_3 粉体的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of the Al_2O_3 powders obtained after calcination at different temperatures

参考文献:

- [1] 孙少学, 袁观明, 董志军, 等. 纳米氧化铜的制备研究[J]. 武汉科技大学学报, 2005, 28(3): 235-236.
- [2] 赵宏宾, 李安武, 谷景华, 等. 溶胶-凝胶制备技术与催化新材料Ⅲ. 溶胶粒子表面修饰方法制备催化膜[J]. 催化学报, 1997, 18(5): 368-372.
- [3] 何克澜, 林健, 覃爽. 纳米氧化铝粉体的制备与应用进展[J]. 玻璃与搪瓷, 2006, 34(5): 48-52.
- [4] Wu J M. Nano-sized amorphous alumina particles obtained by ball milling ZnO and Al powder mixture[J]. Materials Letters, 2001, 48: 324-330.
- [5] Ye R, Ishigaki T, Jurewicz J, et al. In-flight spheroidization of alumina powders in Ar- H_2 and Ar- N_2 induction plasmas[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2004, 24(4): 551-571.
- [6] Dumeignil F, Sato K, Imamura M, et al. Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 241: 319-329.
- [7] 卫芝贤, 胡双启, 朱敬星. 沉淀法制备纳米 γ -氧化铝前驱体洗涤分离的研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2004, 12(1): 19-23.
- [8] 顾峰, 沈悦, 徐超, 等. 分散剂聚合度对纳米氧化铝粉体特征的影响[J]. 功能材料, 2005, 36(2): 318-320.
- [9] 李江, 潘裕柏, 宁金威, 等. 均相沉淀法制备纳米 Al_2O_3 先驱体[J]. 中国陶瓷, 2002, 38(6): 13-16.
- [10] 刘卫, 吴贤熙, 陈肖虎, 等. 醇盐水解工艺制备超微细氢氧化铝的研究[J]. 轻金属, 2004(1): 11-13.
- [11] 陈海阳, 周西臣, 徐鸣, 等. 超细氧化铝的制备及表征[J]. 石油大学学报, 2005, 29(1): 116-122.

- [12] 张敬畅, 曹维良, 于定新, 等. 超临界流体干燥法制备纳米级 TiO_2 的研究[J]. 无机材料学报, 1999, 14(1): 29–35.
- [13] 李明, 沈毅, 张欣欣, 等. 柠檬酸作分散剂制备 HAP 超细粉的研究[J]. 硅酸盐通报, 2006(2): 101–104.
- [14] 张池明, 陈涌英. 超细粒子氧化铝的制备[J]. 粉体技术, 1995, 1(4): 21–25.
- [15] 毛凌波, 张任元. Al_2O_3 气凝胶制备技术研究[J]. 材料导报, 2006, 20(11): 16–18.
- [16] 张志刚, 袁媛, 刘昌胜. 溶胶-凝胶法制备纳米氧化镁[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 968–974.
- [17] 刘昌华, 廖海达, 龙翔云. Sol-Gel 水热偶合法制备纳米 AlOOH 的晶相转变[J]. 中南民族大学学报, 2004, 23(1): 18–20.

Use of anhydrous ethanol as solvent to prepare nano Al_2O_3 by a supercritical drying method

GAO Xi WANG JiDong QU YiXin LI Tao

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Nanosized AlOOH has been prepared by a combination of sol-gel and supercritical drying methods, using aluminum nitrate as the raw material, citric acid as dispersant and anhydrous ethanol as solvent. Nano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was obtained after calcination of the AlOOH at $500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$. The effects of varying the pH of the synthesis solution and the ratio of aluminium nitrate to citric acid on the particle size of AlOOH as well as the effect of varying the calcination temperature on the particle size of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were investigated. The morphology, particle size and structure of the products were characterized by TEM, IR and XRD. It was found that both the pH of the solution during the preparation of the sol-gel and addition of citric acid significantly affected the morphology and size of the AlOOH particles. At $\text{pH} = 3$ with $n(\text{citric acid}) : n(\text{aluminum nitrate}) = 1 : 2$, fibrous nano AlOOH particles (with a diameter of $1\text{--}10\text{ nm}$ and a length of $30\text{--}40\text{ nm}$) were obtained. Calcination of the resulting nano AlOOH at $500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ afforded fibrous nano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles with a diameter of $1\text{--}10\text{ nm}$ and a length of $30\text{--}70\text{ nm}$.

Key words: alumina; citric acid; sol-gel; supercritical drying

乙醇超临界技术制备疏水性白炭黑粉体

付景坤 屈一新 郭 锴* 赵光磊
(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 以硅酸钠为硅源, 浓硫酸为酸化剂, 在超重力旋转床中制备出二氧化硅, 经处理后置于高压釜内, 在分别改变溶液体积与高压釜容积比值、滤饼质量或氮气预加压条件下进行乙醇超临界干燥, 制得白炭黑粉体。用接触角测定仪、透射电镜、FT-IR 红外光谱、氮气吸附容量法、DBP 吸油值来表征所得样品。结果表明: 所得样品具有极强的疏水性, 接触角大都在 130° 以上, 当溶液体积与高压釜容积比值增大时, 接触角大体呈增大趋势; 当滤饼质量增加时, 接触角亦增大; 当氮气预加压力增大时, 接触角变化规律不明显; 所得样品除粒径变化不大外, 分散性、比表面积、吸油值等均有规律变化。

关键词: 疏水性白炭黑; 超重力旋转床; 乙醇超临界; 氮气预加压

中图分类号: TQ127.2

引 言

纳米 SiO_2 是一种性能优良的无机粉体材料, 在橡胶、涂料、油墨等领域有着广泛的用途。目前世界上生产白炭黑最主要的方法是硫酸沉淀法。超重力硫酸沉淀法是一种在超重力旋转床中采用硫酸沉淀法制备白炭黑的技术方法, 具有过程反应时间短, 工艺简单, 操作容易控制, 所制产品有粒径小、粒度均匀等优点^[1]。

超临界干燥技术是一种在高于流体介质临界温度和临界压力条件下进行的干燥方法。由于超临界流体有着无气液相界面、无表面张力、溶解能力强、扩散系数高等特殊性质^[2], 使得超临界干燥技术成为国内外一大研究热点。乙醇超临界技术干燥白炭黑粉体的研究早有文献报道, 在其过程中可使白炭黑改性也已成为不争的事实, 但是国内大部分研究只是把乙醇超临界技术作为一种干燥方式^[3-8], 所制产品经煅烧后表征, 使改性基团不复存在。目前从改性的角度研究不同条件下乙醇超临界干燥后白炭黑疏水效果的文献还尚属鲜见。

本文采用超重力硫酸沉淀法制备出二氧化硅凝胶, 然后用乙醇超临界技术进行干燥。通过改变超

临界过程中溶液体积与高压釜容积比值、滤饼质量或氮气预加压强三种因素来制备疏水性白炭黑。同时还对乙醇超临界干燥样品与烘箱干燥样品的干燥效果作了对比。

1 实验部分

1.1 实验药品

硅酸钠, 工业级, 北京红星泡花碱厂; 硫酸、氯化钠、无水乙醇, 分析纯, 北京化工厂。

1.2 样品制备

超重力硫酸沉淀法制备硅滤饼参考文献[9]。用去离子水反复洗涤滤饼 3 次, 再用适量无水乙醇洗涤 3 次, 所得湿滤饼用保鲜膜罩住以备用。

1.3 滤饼的干燥

1.3.1 烘箱干燥

取适量醇滤饼置于烘箱内, 120°C 条件下干燥 4 h, 样品记作 A。

1.3.2 乙醇超临界干燥

取质量为 m 的滤饼, 加适量无水乙醇, 设溶液体积与高压釜容积比为 F 。将溶液置于高压釜内封釜, 通 10 min N_2 排空后停止, 关闭出口阀门, 缓慢加热升温至 265°C , 此时釜内温度、压力均达到乙醇超临界状态。维持恒温 1 h, 停止加热, 缓慢释放流体, 使压力降为常压, 通 N_2 吹扫残余乙醇 30 min, 冷却至常温, 得白色超细 SiO_2 , 样品记作 B- n 。

1.3.3 氮气预加压乙醇超临界干燥

取 25 g 滤饼, 加适量无水乙醇, 使 F 值为 0.3,

收稿日期: 2008-01-09

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: guok@mail.buct.edu.cn

置于高压釜内封釜,通 10 min N_2 排空后关闭出口阀门,继续通 N_2 至压力 p 后停止。缓慢加热升温及其后面实验步骤与 1.3.2 节一致。所得样品记作 C- n 。

表 1 为乙醇超临界干燥与氮气预加压乙醇超临界干燥所得样品编号及其对应实验条件。

表 1 不同条件下超临界干燥所得样品编号及其实验条件

Table 1 Supercritical drying conditions used to prepare the different SiO_2 samples

编号	预加压强 p /MPa	F	滤饼质量 m /g
B-1	0	0.3	25
B-2	0	0.4	25
B-3	0	0.5	25
B-4	0	0.6	25
B-5	0	0.3	15
B-6	0	0.3	35
C-1	2	0.3	25
C-2	4	0.3	25
C-3	6	0.3	25

B-1、B-2、B-3、B-4 为不同 F 值, B-5、B-1、B-6 为不同滤饼质量条件下乙醇超临界干燥样品; B-1、C-1、C-2、C-3 为不同氮气预加压条件下乙醇超临界干燥样品。

1.4 样品的表征

用德国 Kruss 公司 DSA100 静态接触角测定仪测定水滴在 SiO_2 压片上的接触角; 用日本日立 H-800 型透射电子显微镜, 测定颗粒形貌、大小及分散情况; 用美国 Nicolet60-SXB FT-IR 光谱仪测定颗粒的物质组成; 用美国 Micromeritics 公司 ASAP2010 动态氮气吸附容量法在 30 $^{\circ}C$ 条件下测定 BET 比表面积; DBP 吸油值按 GB10528—89 测定。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为乙醇超临界干燥后样品的红外光谱图。1107.4 cm^{-1} 、799.9 cm^{-1} 、473.1 cm^{-1} 附近的峰是二氧化硅的特征峰, 分别代表 $Si-O-Si$ 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动。3437.7 cm^{-1} 和 1633.34 cm^{-1} 附近的吸收峰分别代表水分子(包括表面的吸附水和结构水)的 $O-H$ 和 $H-OH$ 的伸缩振动和弯曲振动, 970 cm^{-1} 附近的峰是 $Si-OH$ 的伸缩振动, 2927.5 cm^{-1} 、1396.2 cm^{-1} 、2981.5

cm^{-1} 附近的吸收峰都是烷基的 $C-H$ 吸收振动峰。

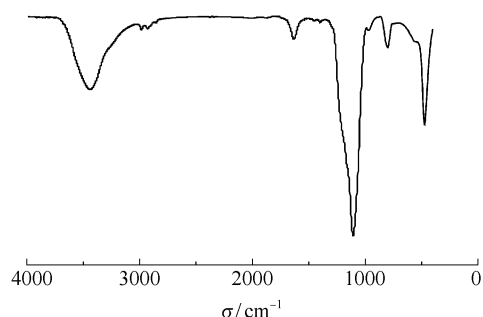
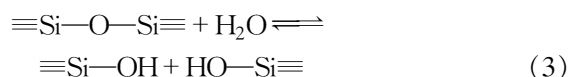
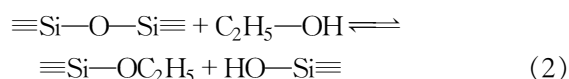
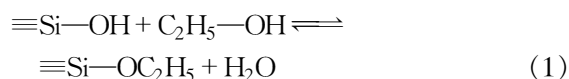


图 1 乙醇超临界干燥后样品 B-2 的红外光谱图

Fig. 1 IR Spectrum of silica sample B-2 prepared by supercritical ethanol drying

以上光谱分析说明乙醇超临界过程中发生了化学反应, 有烷基嫁接在白炭黑表面结构上。其化学反应方程式为



由于乙醇超临界过程中存在着过量的乙醇, 上述化学反应以(1)、(2)反应为主^[10]。随着化学反应的进行, 白炭黑表面部分硅羟基被烷基取代, 白炭黑由亲水性变成疏水性。

2.2 透射电镜分析

2.2.1 烘箱干燥样品电镜分析

图 2 为醇置换烘箱干燥所得样品的 TEM 照片。由图 2 可见所得超细二氧化硅粉体团聚程度较轻, 粒径分布均匀, 平均粒径为 25 nm。

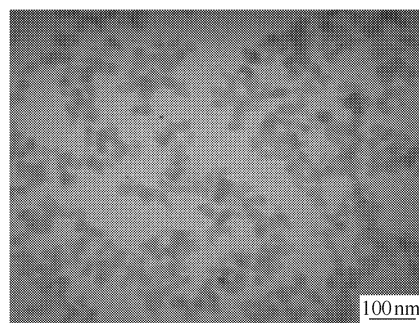


图 2 醇置换烘箱干燥所得样品 A 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photo of silica sample A dried in an oven

2.2.2 乙醇超临界样品电镜分析

图 3 为不同 F 值或不同滤饼质量条件下乙醇超临界干燥所得样品的 TEM 照片。

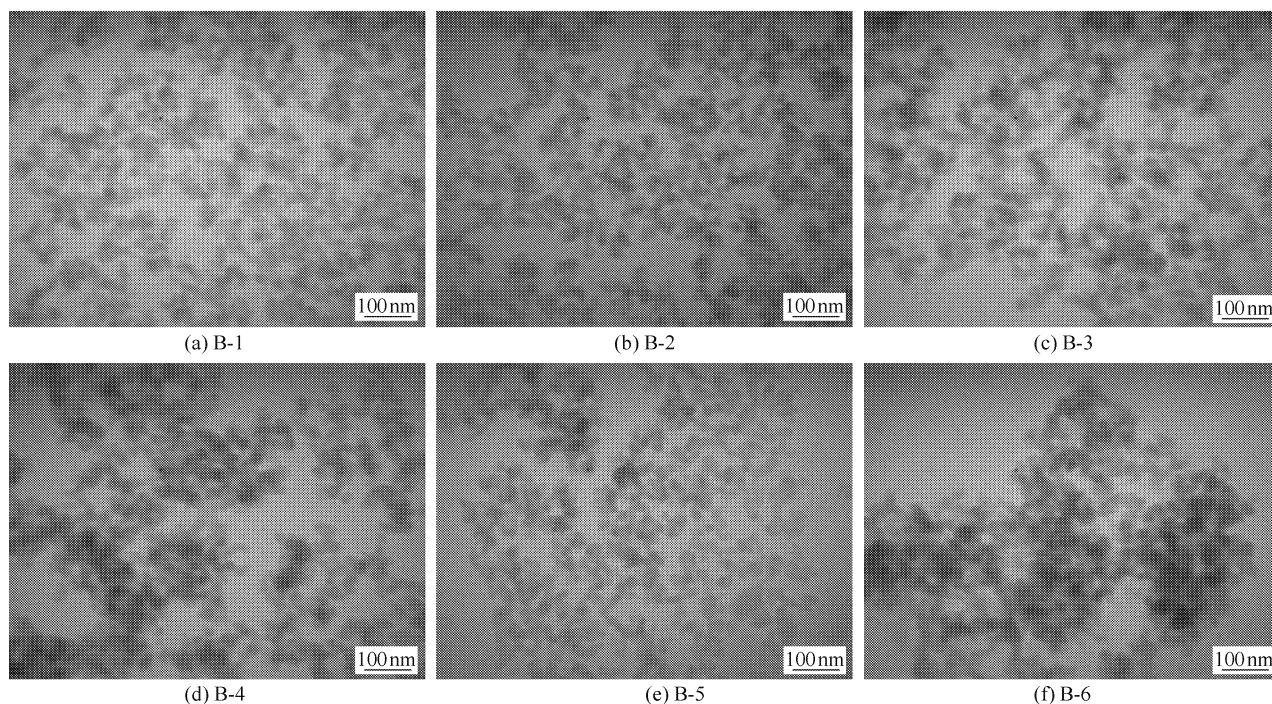


图 3 不同 F 值或不同滤饼质量条件下乙醇超临界干燥所得超细 SiO_2 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photos of SiO_2 powders prepared by supercritical ethanol drying under different conditions

从图 3 可以看出样品粒径大小均匀, 都在 25 nm 左右, 与图 2 醇置换烘箱干燥所得样品 A 的粒径相差不大, 但其团聚程度较 A 有所增加, 分散性变差。比较样品 B-1、B-2、B-3、B-4, 随着乙醇超临界过程中 F 的增大, 团聚现象依次加重; 比较 B-5、B-1、B-6, 则随滤饼质量增加团聚亦加重。

2.2.3 氮气预加压乙醇超临界样品电镜分析

图 4 为氮气预加压乙醇超临界干燥所得超细 SiO_2 的 TEM 照片。由图 4 可看出, 随着氮气预加压力的增大, 所得粉体样品粒径大小基本无变化, 但团聚程度有所减轻。

2.3 接触角分析

图 5 是水滴在 C-1 号样品压片上的接触角照片, 从图 5 可以看出, 水珠趋于圆形, 在粉体压片不润湿这说明所制得样品具有极佳的疏水性。

乙醇超临界干燥与氮气预加压乙醇超临界干燥所得样品接触角结果见表 2。

表 2 中接触角均大于 90° , 都是疏水性白炭黑。比较接触角数值可以看出, B-1、B-2、B-3、B-4 随 F 增大接触角大体呈增大趋势; B-5、B-1、B-6 随滤饼质量增加接触角亦增大。这是因为在乙醇超临界复合反应过程中, 乙醇、硅羟基为复合反应的反应物, 疏水性基团硅烷基为反应产物, 当反应物乙醇量增

加或滤饼质量增加即所含硅羟基量增加时, 复合反应向正方向移动, 反应产物硅烷基含量增大, 样品疏水性变强, 接触角增大。

表 2 中氮气预加压条件下乙醇超临界干燥所得样品接触角均在 130° 以上, 但无明显变化规律。就接触角相比较, 乙醇超临界条件下所得改性白炭黑比一定条件下用六甲基二硅氮烷、六甲基二硅氧烷或三甲基氯硅作改性剂时疏水效果更好^[11]。

2.4 比表面积分析

乙醇超临界干燥样品的比表面积都比醇置换烘箱干燥样品 A 的比表面积 $195.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 小, 即乙醇超临界干燥使样品比表面积减小。这是因为在乙醇超临界反应中存在着小颗粒二氧化硅的溶解和沉积过程。升温过程中, 大量小颗粒二氧化硅溶解在高温乙醇中后随流体流动到凝胶各个孔道沉积下来, 使原本粗糙的骨架颗粒表面变得平滑, 减小了颗粒的孔体积, 因此导致了比表面积的减小^[12]。

在乙醇超临界干燥时, 当滤饼质量不变时, 随着 F 的增大, 比表面积先减小后增大。其原因可能为: 在超临界过程中, 超临界流体的溶解能力跟流体的密度有关^[13]。实验中 F 值增大, 溶液中乙醇量增加, 超临界流体压力增大, 随之密度也增大, 相应地表现为溶解度增大, 更多的二氧化硅小颗粒溶于

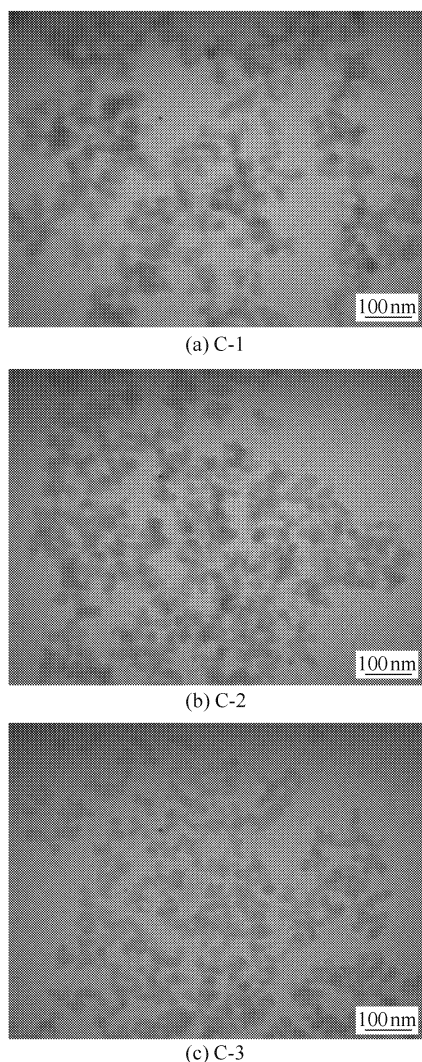


图 4 氮气预加压超临界干燥所得超细 SiO_2 的 TEM 照片

Fig.4 TEM photos of SiO_2 powder prepared by supercritical ethanol drying with pre-pressurization under an N_2 atmosphere

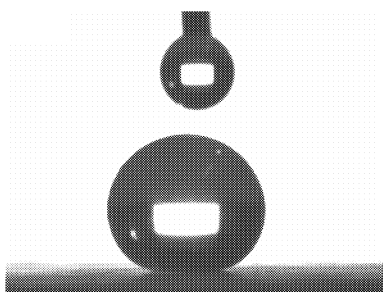


图 5 水滴在疏水 SiO_2 粉体压片表面的接触角

Fig.5 Photo of water drop on the surface of hydrophobic silica

乙醇溶剂随之流动到孔道沉积,使比表面积下降;随着 F 值增大,压力增加到一定程度后,由于高压下

超临界相密度随压力变化缓慢,溶解度也会增加缓慢,但另一方面随着 F 值增大,溶液中乙醇量增加,化学反应(2)平衡向右移动,使得二氧化硅在孔道中沉积下来的量减少,从而又导致了比表面积的增大。

当 F 不变时,随着滤饼质量的增加,比表面积逐渐减小。这是因为随着溶质二氧化硅质量的增加,表面羟基量增大,使得更多的小颗粒二氧化硅与超临界状态乙醇溶解后反应,并随之流动到孔道沉积下来,从而导致了比表面积的减小。

表 2 不同条件下超临界干燥所得样品的表征结果

Table 2 Supercritical ethanol drying conditions used to prepare the different SiO_2 samples

编号	接触角/°	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	吸油值/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
B-1	136.0	100.1	3.077
B-2	102.1	82.1	2.154
B-3	136.6	101.8	2.000
B-4	138.6	118.3	1.961
B-5	134.4	101.4	2.000
B-6	136.6	95.8	2.533
C-1	140.7	95.1	2.250
C-2	132.0	96.3	2.031
C-3	136.1	90.4	1.769

比较表 2 中 B-1、C-1、C-2、C-3 比表面积数据可以看出,随着氮气预加压力的增大,比表面积呈减小趋势。原因是随着反应釜中压力增大,流体的密度增加,引起传质速率的减慢,不利于乙醇溶剂的驱除,使干燥效率下降,比表面积下降。

2.5 DBP 吸油值分析

由表 2 吸油值结果作比较,醇置换烘箱干燥样品 A 的吸油值 1.958 mL/g 小于乙醇超临界干燥所得样品吸油值。比较 B-1、B-2、B-3、B-4 不同 F 条件下样品吸油值,则发现随着比值 F 的增大,吸油值呈减小趋势,这说明 F 越大,白炭黑空间网络结构越不发达;B-5、B-1、B-6 吸油值比较中,B-1 吸油值最大;不同预加压条件下,随着预加压力增大,吸油值减小。

3 结论

以乙醇为改性剂在超临界条件下对白炭黑改性,预加压强 2 MPa , F 值 0.3 ,滤饼质量 25 g 时所得样品的接触角最大,疏水效果最强。但从整体干燥效果来看,无预加压强, F 值 0.3 ,滤饼质量 25 g 时

所得样品最好。超临界过程中随溶液体积与高压釜容积比值 F 、滤饼质量或氮气预加压力的改变,所得样品的接触角、分散情况、比表面积和吸油值都呈规律性变化。

参考文献:

- [1] 何清玉,郭锴,王琳. 超重力反应沉淀法制备超细二氧化硅[J]. 无机盐工业,2005, 37(9): 26-28,52.
- [2] 相宏伟,钟炳,彭少逸. 超临界流体干燥理论、技术及应用[J]. 材料科学与工程,1995,13(2): 38-42,53.
- [3] 倪文,张大陆. SiO_2 气凝胶制备过程中缩裂问题的研究[J]. 河南化工,2005, 22(1):9-11.
- [4] 廖传华,柴本银,朱跃钊,等. 超临界流体干燥技术在纳米粉体制备中的应用[J]. 无机盐工业,2006, 38(10):1-4.
- [5] 刘朝辉,苏勋家,侯根良,等. 二氧化硅气凝胶的制备和表征[J]. 无机盐工业,2006, 38(7):25-27.
- [6] 李青,赵群金. 乙醇超临界干燥制备二氧化锰超细粉体[J]. 精细化工中间体,2005,35(5):43-44.
- [7] Kocon L, Despetis F, Phalippou J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,1998,225:96-100.
- [8] 郑育英,黄慧民,邓淑华,等. 超细二氧化锆干燥方式探讨[J]. 无机盐工业,2005, 37(9):15-16.
- [9] 赵柄国,郭锴,谢小平. 白炭黑制备工艺对比表面积和吸油值的影响[J]. 无机盐工业,2006, 38(5):23-26.
- [10] Yoda S, Ohshima S. Supercritical drying media modification for silica aerogel preparation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,1999,248:224-234.
- [11] 陈一民,谢凯,赵大方,等. SiO_2 气凝胶制备及疏水性研究[J]. 宇航材料工艺,2006(1):30-33.
- [12] 杨儒,张广延,李敏,等. 超临界干燥制备纳米 SiO_2 粉体及其性质[J]. 硅酸盐学报,2005,33(3):281-286.
- [13] 王国义. 超临界流体萃取技术及其应用[J]. 中国食品工业,2006(9):32-34.

Preparation of hydrophobic nano-silica powders by supercritical ethanol drying

FU JingKun QU YiXin GUO Kai ZHAO GuangLei

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: SiO_2 has been prepared in a high-gravity rotating packed bed using sodium silicate as the silica source and sulfuric acid as proton source. The silica was washed with water and ethanol, filtered, and then placed in a high-pressure autoclave. Supercritical ethanol drying was carried out under different conditions by varying the volume of ethanol in the reactor tank, the mass of filter cake, and N_2 pre-pressurization pressure. The resulting products were characterized by TEM, FT-IR, and low temperature N_2 adsorption studies, and by determination of DBP oil factor and contact angle. The contact angles of the powders obtained by supercritical ethanol drying were almost all above 130° , indicative of strong hydrophobicity. Larger volumes of ethanol or larger masses of filter cake resulted in larger contact angles whilst increasing the N_2 pre-pressurization pressure gave an irregular variation in the contact angle.

Key words: hydrophobic silica; high-gravity rotating packed bed; supercritical ethanol drying; N_2 pre-pressurization

基于动态模拟的化工管路泄漏故障诊断

田文德¹ 孙素莉² 汪海³

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042;
3. 泰山医学院化学与化学工程学院, 山东 泰安 271016)

摘要: 提出了一种基于模型的化工管路泄漏故障诊断方法。利用动态模拟来监测管路流动过程,并在流量发生异常时及时进行故障诊断。诊断过程通过动态模型的在线参数估计完成,在实现模型校正的同时可以预测流动过程的变化趋势并判断是否存在故障。流动模型基于质量衡算和机械能衡算构建,并采用递归结构实现复杂管网的模拟。文中分析了简单管路和复杂管路应用实例,并讨论了对诊断结果起重要作用的影响因素。

关键词: 故障诊断; 管路泄漏; 动态模拟; 参数估计

中图分类号: TQ018

引言

化工生产中由于不可避免的管路老化、腐蚀、焊缝缺陷及其他自然或人为损坏等原因,管路泄漏事故频频发生,造成巨大的生命财产损失和严重的环境污染问题^[1]。目前泄漏检测的方法较多,对埋地管道和外露管道都有成熟的检测方法,在实际中应用取得了较好的效果^[1-2]。本文是利用模型对化工流程进行故障诊断思路的一部分^[3],探讨根据生产中的DCS采集数据,在不增加额外仪器和仪表的情况下检测泄露的方法。基于模型的故障诊断方法^[4-6],能够深入反映系统的动态性质并能实时诊断,已经成为管路泄漏故障诊断研究的重点。王朝晖等^[7]在对输油管路沿程热量散失过程进行分析的基础上,建立了管路流动模型,提出了运用三维曲线对管路泄漏进行定位的方法。张红兵等^[8]对输气管路的气体进行了微元划分,提出了以管路沿程热力、动力平衡微分方程和气体连续性方程为检测模型的输气管路泄漏检测定位方法。以上研究的对象均为简单管路,而李锋等^[9]则讨论了油田树状管路网络中单个破裂故障的诊断问题。该方法采用剪枝法逐层去除树状管路网络中的双树梢管路和多树梢管路,直至确定故障位置为止。上述研究存在的

问题是:首先,着重于泄漏位置的确定,没有给出管路流量、压力等的跟踪模拟值,系统的故障检测能力不足;其次,需要大量的实测数据,而这在实践中是不易得到满足的;最后,为提高计算精度,模型内部含有数值积分项,故障预测速度较慢。

动态模拟采用严格的化工过程机理模型,可以较为全面真实地反映化工过程事故状态下的内部特征^[10]。如果将其用于化工管路泄漏的故障诊断,必将提高诊断结果的全面性和机理性。本文在长期化工过程模拟研究基础上^[11],提出了基于动态模拟构建管路泄漏故障诊断系统的新方法,研究了在同一动态故障机理模型下进行故障检测和诊断的具体步骤,并分析了采集数据、检测阈值、泄漏参数等因素对诊断结果的影响。

1 管路泄漏模型

管路中某处发生流体外泄,可导致进入目的设备的流量降低,也可导致管路来自源设备的流入量增加,如图1所示。该图在原有正常管路1-2-4的基础上,将泄漏等价于一个分支管路2-3。为便于处理,将分支管路2-3和2-4虚拟为管路2-3-4。后者与管路1-2串联,二者再合并为总虚拟管路1-4。

在没有泄漏(2-3管路)的情况下,根据流体流动的机械能守恒定律可得到:

$$gz_1 + \frac{u_1^2}{2} + \frac{p_1}{\rho} = gz_4 + \frac{u_4^2}{2} + \frac{p_4}{\rho} + \lambda \frac{L}{d} \frac{u^2}{2} \quad (1)$$

对于常见的水平等径直管管路, $u_1 = u_4$, $z_1 = z_4$, $u = Q/(\pi d^2/4)$, 所以式(1)可化简为:

收稿日期: 2008-02-28

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金(2005-29);
山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(2006BS05005)

第一作者: 男, 1973年生, 副教授, 工学博士

E-mail: tianwd@qust.edu.cn

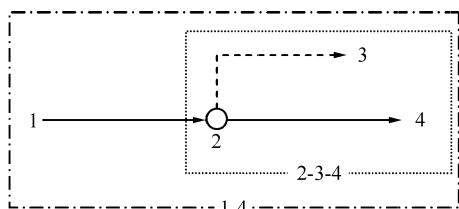


图1 管路泄漏示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the leaking pipe

$$Q = \sqrt{\frac{p_1 - p_4}{\lambda \frac{8l\rho}{\pi^2 d^5}}} = \sqrt{\frac{\Delta p}{R}} \quad (2)$$

式(2)可理解为流量的推动力/阻力计算式,其中的阻力 R 与管路尺寸和摩擦系数有关。

在有泄漏的情况下,需要考虑 2-3 管路的分流作用。将管路 2-3 和 2-4 合并为一个虚拟管路 2-3-4,则此时的流量关系为:

$$Q_{2-3} + Q_{2-4} = Q_{2-3-4} \quad (3)$$

合并管路 1-2 和 2-3-4 为虚拟管路 1-4。由于管路 1-2 和 2-3-4 为串联关系,所以二者流量相等,得到:

$$Q_2 = \frac{\Delta p_{1-4}}{R_{1-4}} = \frac{\Delta p_{1-2}}{R_{1-2}} = \frac{\Delta p_{2-3-4}}{R_{2-3-4}} \quad (4)$$

各段管路流量按照上述管路合并的逆序进行计算,并遵循由整体至局部的顺序完成。首先根据式(2)计算总管路 1-4 中的流量 Q_{1-4} 。然后,为了计算管路 2-3 和 2-4 的流量,需要计算中间节点 2 处的压力。由式(4)可知:

$$\frac{p_1 - p_2}{R_{1-2}} = \frac{p_1 - p_{3/4}}{R_{2-3-4}} \quad (5)$$

其中的 $p_{3/4}$ 为虚拟管路 2-3-4 的出口压力,为防止管路倒流,该压力取为管路 2-3 和 2-4 出口压力中的较大者,即 $p_{3/4} = \max\{p_3, p_4\}$ 。所以

$$p_2 = p_1 - (p_1 - p_{3/4}) \frac{R_{1-2}}{R_{1-4}} \quad (6)$$

最后,根据式(2)即可计算出各分支管路的流量 Q_{2-3} 和 Q_{2-4} 以及合并流量 Q_{2-3-4} 。考虑到计算误差,为了防止式(3)中的分支流量与总流量不协调,还需要对分支管路流进行校正,即

$$\begin{cases} Q_{2-3} = \frac{Q_{2-3}}{Q_{2-3-4}} Q_{1-4} \\ Q_{2-4} = Q_{1-4} - Q_{2-3} \end{cases} \quad (7)$$

2 基于参数校正的管路泄漏故障诊断

2.1 管路泄漏模拟

在利用第1部分给出的模型进行故障诊断时,需要首先决定泄漏量的内部表征参数。考虑到泄漏管路 2-3 的特殊性,其流量计算式(2)中的出口压力定为 1 atm,阻力 R_{2-3} 则用流体流经突然变大出口的局部阻力来表示,即

$$Q_{2-3} = \frac{\sqrt{p_2 - p_a}}{\sqrt{\frac{\rho}{2A_{\text{leak}}^2}}} \quad (8)$$

其中, p_a 代表常压, A_{leak} 代表泄漏面积。由于泄漏量与 A 成正比,所以可将 A 作为管路泄漏参数。此外,对于管路 1-2,其阻力计算式(2)中的长度 l 代表了泄漏点距管路入口的距离,故可以作为表征泄漏位置的内部参数。

在给定泄漏量和泄漏位置后,即可求解第1部分的泄漏模型。由于化工管路大多用于输送液体,所以可近似认为流体密度不变。如果管路输送的为气体,则在输送压力变化不大的情况下,密度也可取平均值从而保持不变。因此,第1部分在给出泄漏故障的动态模型时,并没有考虑管路中流体的累积量。从这点来看,管路流动模型也可以认为是稳态模型。但在故障诊断过程中,需要实时求解该模型,对计算速度具有较高的要求,所以该模型又具有动态求解的性质。节点压力 p_2 和摩擦系数 λ 的迭代计算是导致模型求解速度较慢的主要原因,本研究采用内圈迭代与外圈积分融合的方法来加快计算速度,如图2所示。

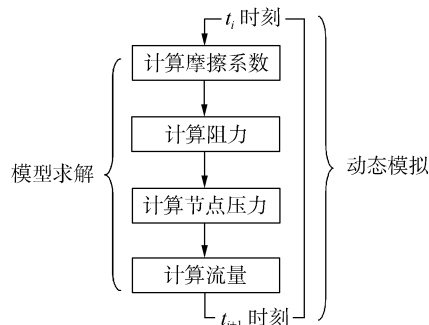


图2 管路泄漏模拟过程

Fig. 2 Simulation of pipeline leakage

在每次的模型求解中,并不要求模型完全收敛,而只需对节点压力和摩擦系数进行一次校正。前者的校正公式见式(6),后者的校正公式采用工程中较

为常用的 Colebrook 公式^[12]:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 1.74 - 2 \log \left(\frac{2\epsilon}{d} + \frac{18.7}{Re \sqrt{\lambda}} \right) \quad (9)$$

该式适用于湍流和过渡流,如果流体处于层流状态,则采用下式计算:

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad (10)$$

由于模型要多次计算,所以上述的单次校正过程在短时间内即可保证模型收敛,而这一收敛过程实际上是在图 2 中的动态模拟过程中实现的。这种方式在保证模型精度的同时,可以大大提高模拟的运算速度,从而满足管路泄漏故障诊断的实时计算速度要求。

2.2 故障诊断过程

以 2.1 节介绍的动态模拟为基础构建的故障诊断过程如图 3 所示。首先将流量的动态模拟结果与现场采集历史数据相比较,观察管路的运行情况是否与理论预测相符合,该步骤组成了故障的检测过程。如果二者相差不大,则表明管路运行正常,只需继续进行监测即可;否则表明管路发生了泄露,需要进行故障诊断以确定泄露量和泄露位置。外在的泄露量可看作是由内在的泄露面积参数的异常变化引起的,所以故障诊断可通过动态模型的在线校正完成,从而得到模型参数的变化过程。之后再根据故障参数的变化趋势,来获取当前泄露的基础原因。操作人员应根据此处得到的故障原因来采取相应的处理措施,而系统则继续监测装置的运行情况。

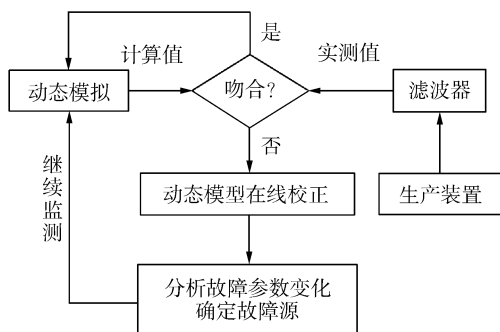


图 3 故障诊断步骤

Fig. 3 Steps involved in fault diagnosis

通过比较实测值与理论值的残差来判断故障是否存在时,为了消除实测数值过小而带来的判断误差,图 3 中的吻合程度将以相对偏差来度量:

$$\left| \frac{y - \hat{y}}{\hat{y}} \right| < \epsilon \quad (11)$$

式中的 y 和 \hat{y} 分别为模拟信号和测量信号, ϵ 为残

差阈值。由于故障诊断系统采用的是化工过程状态空间的机理模型,所以一旦残差超出了该阈值,有物理意义的状态就可以帮助分离和判断故障。 ϵ 值过大,会导致诊断系统对渐变故障不敏感,使故障漏检率增加;该值过小,又可能将系统的随机干扰误判为故障,使误检率增加。

此外,考虑到化工管路的流量检测的精度偏差经常大于可能存在的泄漏量,以及实际化工流程内的管路上通常只装有单个流量计甚至没有任何仪表的事实,所以应对采集到的流量数据进行滤波处理。本研究采用一阶数字低通滤波器算法^[13]:

$$\hat{y}(k) = (1 - \alpha)\hat{y}(k-1) + \alpha y(k) \quad (12)$$

其中的 \hat{y} 和 y 分别为滤波器的输出和输入信号。 α 是介于 0 与 1 间的系数,其值取决于采样周期与滤波器的时间常数之比。 α 越小,则对高频信号削弱得越厉害,能够通过滤波器的频率上限越低。

3 实例研究

为了验证基于参数校正的管路泄漏故障诊断方法的可行性,本研究将其应用于简单管路和串联管路,以考察其在简单和复杂管路中的有效性。

3.1 简单管路

这是仅有一个进口和一个出口的简单管路的泄漏问题,如图 4 所示。该管路由管段 B1 和 B4 组成,二者的分界点 B2 代表了泄漏点,泄漏通过调节阀 B3 的开度来模拟。管路中的流体为常温水,表 1 给出了该管路中的具体参数。

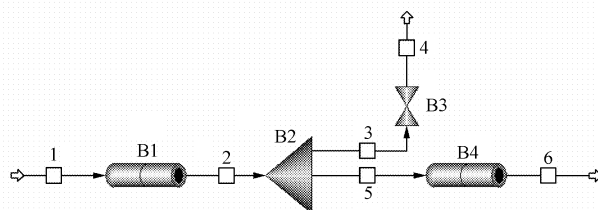


图 4 管路泄漏模拟图

Fig. 4 Simulation diagram of pipe leakage

利用 Aspen Dynamics 动态模拟图 4 流程,模拟周期为 8 h。模拟输出量为物流 1 和物流 6 的流量,将其加上均值为 0、标准偏差为 5 的随机噪声后,作为故障诊断的实时采集数据,采样间隔为 0.01 h。在 2 h 时,将阀 B3 开度在 4 h 内由 0% 按照正弦曲线增至 100%,以模拟管路中逐渐出现的泄漏故障。故障诊断程序在 Matlab 中编制,并在 Pentium4

2.93G/512M 的台式机上测试。参数估计算法采用信赖域法,由于诊断过程中需要将实测摩尔流量转化为数值上较小的体积流量,所以该算法中的函数值收敛判据取 1.0×10^{-8} 。式(12)中的 α 取 0.03,式(11)中的 ϵ 取 0.001。

表 1 简单管路参数

Table 1 Parameters for simple pipeline example

参数	数值
管段 B1 和 B4 的长度,m	1
管段 B1 和 B4 的内径,m	0.02
管段 B1 和 B4 的管壁绝对粗糙度,m	4.572×10^{-5}
管段 B1 的入口压强,kPa	1.5×10^3
管段 B4 的出口压强,kPa	1.01×10^3
环境压强,kPa	1.01×10^3
水密度, kg/m^3	1000
水黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$	0.001

管段 B1 和 B4 的参数完全相同

泄漏会导致该管路的总阻力下降,所以物流 1 的流量会增加,而泄漏对物流 5 的分流作用则会导致物流 6 的流量降低。图 5 给出了基于动态模拟的故障诊断系统跟踪泄漏前后流量变化的情况。可以看出,故障诊断系统可以较好地跟踪流量的变化,参数估计得到的 A_{leak} 也较为及时地反映出了水的逐渐泄漏过程。这一诊断过程仅需要泄漏点前的流量实测数据,而实际化工生产中的一段管路往往也只安装一个流量计,所以该系统可以较好地满足实际

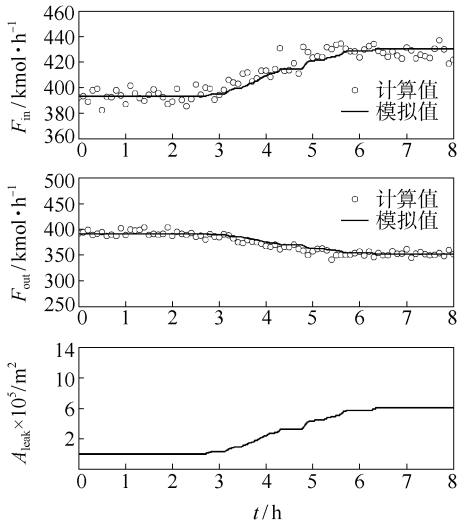


图 5 简单管路泄漏的故障诊断结果
Fig.5 Fault diagnosis procedure for a simple pipeline example

管路的故障诊断需要。 A_{leak} 的逐渐增加表明泄漏量的逐渐增加,所以 A_{leak} 可以较流量 F_{in} 更为清晰地反映泄漏故障,从而实现了由表观故障数据到内在故障参数的空间映射。此外,如果已知实测值为泄漏点后的流量,那么由于诊断过程基于管路流动的机理模型构建,所以系统也可以正常工作。

目前,长距离输送管道的泄露定位,多采用直接探测法和压力波变化法来检测。然而,对于化工流程中的短距离管路,管路连接复杂,测量数据有限(通常单个管道上仅有一个流量计,甚至没有任何测量仪表),所以从流量的变化来反映泄露点位置是十分重要的。从图 5 也可以看出,泄漏点前后的流量变化是截然相反的,所以可通过检测流量计与泄漏点的前后位置关系来粗略判断泄露点位置。在未知二者关系的情况下,可先假设泄漏点位于测量点之前,然后进行故障参数估计。如果在故障参数校正后,预测流量与实测流量的偏差减小,则说明假设正确,否则交换二者的位置,继续进行故障诊断。采用这种思路得到的诊断结果如图 6 所示,图中的 F_{ratio} 代表位置关系,1 表示测量点位于泄漏点之前,0 表示测量点位于泄漏点之后。可以看出,虽然得到的 A_{leak} 可以反映出泄漏的趋势,但由于 F_{ratio} 波动太大而致使趋势模糊化。分析原因, F_{ratio} 的大幅波动是由式(11)中的 ϵ 过小而导致的误诊断造成的,所以增加 ϵ 可以部分消除这一现象。图 7 给出了 ϵ 增至 0.01 时的诊断结果,可以看出在有故障发生时, F_{ratio} 及时调整为了 1,正确地反映出实测流量位于泄漏点之前。但也可以发现, A_{leak} 和 F_{ratio} 的诊断结果都有一定的滞后,这是由 ϵ 的取值较大所造成的。因此,在实际计算中,应综合考虑诊断的实时性和准确性来确定一合适的 ϵ 值。

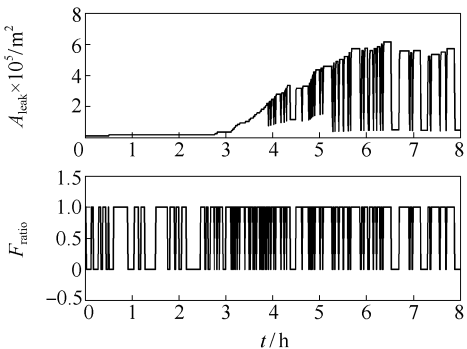


图 6 低故障检测阈值对参数估计的影响
Fig.6 Variation of fault parameter with low threshold

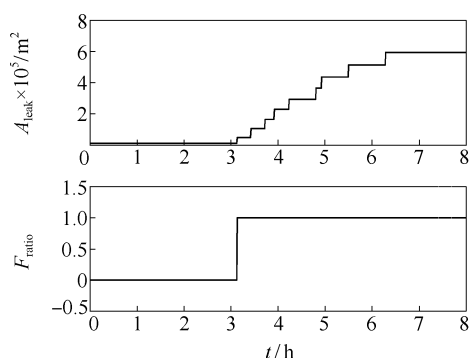


图 7 高故障检测阈值对参数估计的影响

Fig. 7 Variation of fault parameter with high threshold

3.2 串联管路

图 8 给出了由管段 B4、B7 和 B3 所构成的串联管路, B6 和 B1 为两处泄漏点, 通过打开阀 B5 和 B2 来模拟两处的泄漏故障。该管路中可测量为物流 1、5、6 和 10 的摩尔流量, B11、B15、B12 和 B13 分别为对应的测量点, 并已经加入了噪声发生器 B8、B14、B9 和 B10 所产生的均值为 0、标准偏差为 5 的随机噪声。图 8 中各管段参数与图 4 中的管段参数完全相同, 流动介质同样为水, 物性见表 1。物流 1 的进口压力为 1.5 atm, 物流 10 的出口压力为 1 atm, 泄漏物料 4 和 9 的出口压力均为 1 atm。Aspen Dynamics 模拟周期为 15 h, 在 2~6 h 期间按照正弦曲线开启阀 B5, 在 8~12 h 期间按照正弦曲线开启阀 B2, 模拟两个依次出现的泄漏故障。

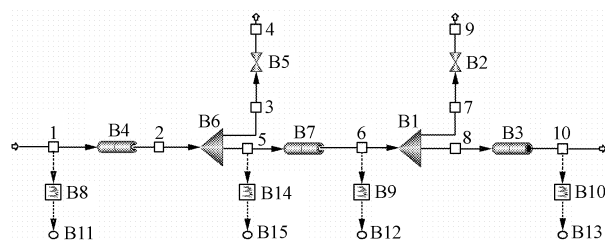


图 8 串联管路泄漏模拟图

Fig. 8 Simulation diagram of pipe leakage for pipeline in series

模拟该串联管路时, 采用与第 2 部分相同的先合并阻力再计算流量的思路。这种方法可以统一复杂管路和简单管路的模拟过程, 有利于提高计算和编程的效率。将物流 1 和 10 的流量采集值输入故障诊断系统, 得到的结果如图 9 所示。此计算过程中采用的参数值与 3.1 部分相同, 在此不再赘述。图 9 中的 F_{in1} 、 F_{out1} 、 F_{in2} 和 F_{out2} 分别表示图 8 中的物流 1、5、6 和 10 的流量, A_{leak1} 和 A_{leak2} 分别表示 B6 和 B1 处的泄漏面积。可以看出, 串联管路的流量变化关系更为复杂, 仅从流量本身的波动来辨析泄漏量的大小已经变得较为困难。

但经过诊断, 图 9 中的 A_{leak1} 和 A_{leak2} 仍然清晰地显示了串联前后管路的泄漏情况。所以在面对实际生产过程中众多测量数据的情况下, 本研究提出的诊断方法可以更为直观地找出故障源。

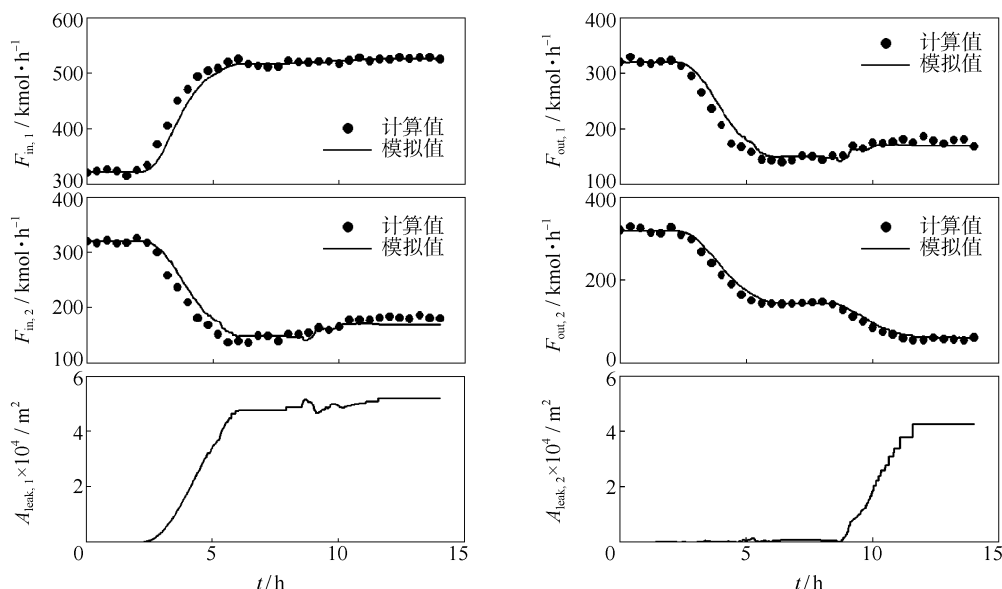


图 9 串联管路泄漏的故障诊断结果

Fig. 9 Fault diagnosis procedure for pipeline in series

4 结论

提出了一种基于动态模拟的化工管路泄漏诊断方法。该方法利用机理模型去动态模拟管路发生泄漏前后的流量变化,可以同时实现模型校正和故障诊断功能。准确地确定流量测量点与泄漏点间的前后位置关系,是有效跟踪管路动态流量数据的重要步骤,需要根据参数校正结果来确定。简单管路和串联管路的应用实例说明,该方法对简单管路和复杂管路均有效,对单故障和多故障也同时有效。

参考文献:

- [1] 王占山,张化光,冯健,等. 长距离流体输送管道泄漏检测与定位技术的现状与展望[J]. 化工自动化及仪表, 2003, 30(5): 5-10.
- [2] 张其敏,严宏东. 管道泄漏检测技术及评价[J]. 重庆科技学院学报: 自然科学版, 2006, 8(2): 33-35.
- [3] Tian Wende, Sun Suli. On-line dynamic model correction based fault diagnosis in chemical processes[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(5): 952-959.
- [4] Venkatasubramanian V, Rengaswamy R, Yin Kewen, et al. A review of process fault detection and diagnosis Part I: Quantitative model-based methods[J]. Computers and Chemical Engineering, 2003, 27: 293-311.
- [5] Huang Yuanjie, Reklaitis G V, Venkatasubramanian V. Dynamic optimization based fault accommodation[J]. Computers and Chemical Engineering, 2000, 24: 439-444.
- [6] Grantham S D, Ungar L H. A first principles approach to automated troubleshooting of chemical plants[J]. Computers and Chemical Engineering, 1990, 14(7): 783-798.
- [7] 王朝晖,李文苓. 管道泄漏检测中实时模型法的研究[J]. 石油机械, 2005, 33(4): 41-43.
- [8] 张红兵,李长俊,彭善碧. 输气管道故障诊断中的实时模型法[J]. 天然气工业, 2005, 25(10): 103-105.
- [9] 李锋,李晓艳. 油田管道网络故障诊断的理论与方法[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2001, 40(1): 67-72.
- [10] Gabbar H A, Shinohara S, Shimada Y, et al. Experiment on distributed dynamic simulation for safety design of chemical plants[J]. Simulation Modelling Practice and Theory, 2003, 11: 109-123.
- [11] 田文德,万斌,姚飞. 一步法生产乙醛的动态实时模拟[J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(1): 6-9.
- [12] 时钧,汪家鼎,余国琮,等. 化学工业手册: 上卷[M]. 二版. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [13] 蒋慰孙,俞金寿. 过程控制工程[M]. 二版. 北京: 中国石化出版社, 1999.

Dynamic simulation-based fault diagnosis in chemical pipeline leakages

TIAN WenDe¹ SUN SuLi² WANG Hai³

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao Shandong 266042;

2. School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao Shandong 266042;

3. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taishan Medical University, Taian Shandong 271016, China)

Abstract: Diagnosis of leakage faults in pipeline transportation is an important area in chemical processing, and is mostly carried out using process history based methods and knowledge based methods. In this paper we propose a novel leakage fault detection and diagnosis method, using dynamic simulation to monitor the fluid flow process and identify leakages when large flow rate deviations occur. The inner leakage parameters are continuously updated *via* on-line correction, allowing the flow trends to be monitored and the existence of malfunctions to be detected simultaneously. The flow model is based on the principles of mass balance and mechanical energy balance, and is simulated using a recursive solution. Case studies of the proposed method are presented for a simple pipeline and a series pipeline, and the effects of different factors on the results are analyzed.

Key words: fault diagnosis; pipeline leakage; dynamic simulation; parameter estimation

新型酚氧基酞菁的合成及其光谱性质

刘 强¹ 赵福群² 张先付² 曹维良¹ 张复实^{2*}

(1.北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029; 2.清华大学化学系,北京 100084)

摘 要: 采用醇锂法和插入法合成了三种 α -(4-羟基苯氧基)₄ 酞菁(中心元素为 2H, Zn 或 Mg), 产物经 IR, UV-vis, ¹H-NMR 和 MS 表征。重点考察了三种化合物的两亲性, 聚集性和光物理性质。结果表明, 此类酞菁具有良好的两亲性, α 位引入的对羟基苯氧基降低了在溶剂中的聚集程度, 分子内光致电子转移使得荧光量子产率降低, 有可能成为一种优良的 I 型光敏剂。

关键词: 酞菁; 荧光; 聚集; 光敏氧化

中图分类号: O621.22

引 言

酞菁一直以来被认为是最有希望取代光敏素 photofrin 用于光动力治疗癌症的新一代光敏剂, 它对于红光(700 nm 左右)有很强的吸收能力($\epsilon > 2 \times 10^{-5} \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 吸收范围恰好处在对组织细胞具有最强穿透力的波长范围内。与 photofrin 相比, 酞菁的合成更直接简易, 能够得到较纯的化合物。它与锌、铝的配合物有较长的三线态寿命, 被认为是对癌细胞最具有光毒性的化合物。对于癌细胞的选择性杀伤, 酞菁比 photofrin 有较大提高, 且皮肤光毒性较弱, 副作用小, 但对于人体不同组织器官的癌细胞, 选择性吸收差异较大, 且酞菁的大环结构使得其憎水性强、易聚集, 从而降低光敏氧化能力。目前相关研究集中在改变酞菁中心元素及其轴向配体和周环上的取代基, 进而改善酞菁的溶解性, 聚集性能, 光化学及光物理特性。磺酸基取代酞菁是当前光疗研究中应用最广泛的通过单线态氧杀伤癌细胞(Type II)的一类化合物, 其磺化程度越大, 水溶性越好, 但光疗效果越差^[1], 并且磺化酞菁的纯化分离比较困难。研究表明^[2-3], 具有两亲性的酞菁, 氧基通过氧原子连接在酞菁的 α 位上, 使得酞菁既能在有机溶剂中溶解, 也能在碱性的水溶液中溶解。 α

位连接的四个苯环增加了酞菁分子之间靠近的位阻, 从而降低了酞菁的聚集。将羟基连接在酞菁环上亦使得酞菁可以和单克隆抗体通过化学方法偶联, 大大增加光敏剂对癌细胞的选择性杀伤。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3-硝基邻苯二腈, 盛铭精细化工有限公司; 对苯二酚, Alfa Aesar 公司。锌酞菁(ZnPc)、四- α -苯氧基锌酞菁, 本实验室合成并鉴定。其他所使用的化学试剂均为分析纯。

紫外可见光谱用 HP 8452A 分光光度计测定, 荧光光谱用 F-4500 分光光度计测定, 核磁共振谱(¹H-NMR)用 JOEL JNM-ECA 300 核磁共振谱仪测定, MALDI-TOF 质谱用 BIFLEX III (Bruker, Inc) 质谱仪测定, 荧光寿命用 Edinburgh FL920 时间相关单光子计数光谱仪测定。

1.2 化合物的合成

1.2.1 3-对羟基苯氧基邻苯二腈(1)合成

称取 3-硝基邻苯二腈 5.19 g(0.03 mol), 对苯二酚 16.5 g(0.15 mol), 加入 30 mL DMF, 通氮气保护, 在 80 °C 条件下反应 6 h, 期间分 4 次等量共加入碳酸钾 20.7 g(0.15 mol)。产物溶液倒入 500 mL 冰水中, 沉淀抽滤, 用含有稀醋酸的冰水洗涤至 pH = 6, 常温真空干燥。用乙醇重结晶后得到 3.3 g 棕黄色固体, 产率 47%。m. p. 178 ~ 179 °C; IR(KBr), ν (cm^{-1}): 3402 (Ar-OH), 2236 (CN), 3029 (Ar-H), 1585 (Ar), 1508 (Ar), 1467 (Ar), 1445 (Ar), 1310, 1255, 1197, 1096, 1075, 982, 809, 791。¹H-NMR

收稿日期: 2008-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(20572059/20502013); 国家“973”计划(2007CB805000)

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangfs@mail. tsinghua. edu. cn

(DMSO- d_6): δ 9.615 (s, 1H), 7.761 ~ 7.718 (t, 2H), 7.138 ~ 7.071 (q, 1H), 7.071 ~ 7.009 (d, 2H), 6.858 ~ 6.785 (d, 2H). MS: m/z 237.3 [MH] $^+$

1.2.2 α -(4-羟基苯氧基) $_4$ 锌酞菁(2)合成

取 5 mL 正戊醇, 加入 30 mg (4.25 mmol) 的锂, 通氮气保护, 在 100 °C 条件下反应数分钟, 至锂全部溶解, 加入 200 mg (0.85 mmol) 3-对羟基苯氧基邻苯二腈, 47 mg (0.21 mmol) 二水醋酸锌, 在 135 °C 条件下反应 1 h, 冷却后, 将反应液倒入含有稀盐酸的甲醇中, 旋蒸除去甲醇后, 将溶液倒入三氯甲烷中, 产生绿色沉淀。真空抽滤, 将固体用三氯甲烷, 乙腈和水反复洗涤几次, 得到绿色 α -(4-羟基苯氧基) $_4$ 锌酞菁 0.064 g, 产率 30%。IR (KBr), ν (cm $^{-1}$): 3419 (Ar-OH), 3029 (Ar-H), 1636 (Ar), 1506 (Ar), 1477 (Ar), 1450 (Ar), 1331, 1233, 1194, 1125, 1091, 744. ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 9.322 (s, 1H), 8.863 ~ 8.796 (d, 1H), 8.089 ~ 8.017 (t, 1H), 7.605 ~ 7.502 (d, 1H), 7.408 ~ 7.292 (d, 2H), 6.968 ~ 6.718 (d, 2H). MS: m/z 1010.7 [MH] $^+$

1.2.3 α -(4-羟基苯氧基) $_4$ 空心酞菁(3)合成

取 5 mL 正戊醇, 加入 30 mg (4.25 mmol) 的锂, 通氮气保护, 在 100 °C 条件下反应数分钟, 至锂全部溶解, 加入 200 mg (0.85 mmol) 3-对羟基苯氧基邻苯二腈, 在 135 °C 条件下反应 1 h, 冷却后, 将反应液倒入含有稀盐酸的甲醇中, 旋蒸除去甲醇后, 将溶液倒入三氯甲烷中, 产生绿色沉淀。真空抽滤, 将固体用三氯甲烷和乙腈反复洗涤几次, 得到绿色 α -(4-羟基苯氧基) $_4$ 空心酞菁 0.07 g, 产率 35%。IR (KBr), ν (cm $^{-1}$): 3287 (Ar-OH), 3033 (Ar-H), 1600 (Ar), 1505 (Ar), 1475 (Ar), 1448 (Ar), 1330, 1233, 1193, 1137, 1109, 748. ^1H -NMR (DMSO- d_6): δ 9.345 (s, 1H), 8.231 ~ 8.147 (d, 1H), 7.774 ~ 7.673 (t, 1H), 7.351 ~ 7.088 (m, 3H), 6.875 ~ 6.767 (d, 2H). MS: m/z 947.7 [MH] $^+$

1.2.4 α -(4-羟基苯氧基) $_4$ 镁酞菁(4)合成

取 DMF 10 mL, 加入 α -(4-羟基苯氧基) $_4$ 空心酞菁 100 mg (0.105 mmol), 四水醋酸镁 30 mg (0.14 mmol), 在 100 °C 条件下回流 4 h, 反应液倒入水中, 加入稀醋酸调 pH = 5, 放置产生沉淀过滤, 得到绿色 α -(4-羟基苯氧基) $_4$ 镁酞菁 0.04 g, 产率 39%。IR (KBr), ν (cm $^{-1}$): 3400 (Ar-OH), 3029 (Ar-H), 1601 (Ar), 1505 (Ar), 1479 (Ar), 1447 (Ar), 1330, 1230, 1194, 1122, 1082, 746. ^1H -NMR

(DMSO- d_6): δ 9.271 (s, 1H), 8.898 ~ 8.841 (d, 1H), 8.119 ~ 8.042 (t, 1H), 7.598 ~ 7.544 (d, 1H), 7.358 ~ 7.297 (d, 2H), 6.928 ~ 6.858 (d, 2H). MS: m/z 969.8 [MH] $^+$

1.3 荧光量子产率的测定与计算

采用逐滴滴加的方法控制待测化合物 2、3、4 在激发波长处的吸光度接近且小于 0.1。用 ZnPc 作为参比, 其标准量子产率为 0.3 $^{[3]}$, 在 614 nm 的激发波长下, 根据计算公式 $\Phi_f = S_f/S_0 \times A_0/A_f \times \Phi_0$ (Φ_f 、 Φ_0 分别表示待测物和标准物荧光量子产率, S_f 、 S_0 分别表示待测物和标准物荧光积分面积, A_f 、 A_0 分别表示待测物和标准物在激发波长处的吸光度)。测定三种酞菁化合物在 DMF 溶液中的量子产率。

2 结果与讨论

2.1 合成路线讨论

合成路线分两步, 见图 1。反应的第一步是通过亲核取代反应, 使酚氧基取代硝基制备化合物 1。反应的关键是控制对苯二酚的两个等价羟基中的一个进行反应, 理论上反应物的摩尔比 1:1 即可实现, 但实际操作表明这种情况下期望产物的比例低于 20%, 而改用 5 倍过量的对苯二酚时, 主产物浓度分布可达 90% 以上。另外, 碳酸钾接收质子加速对苯二酚形成酚氧负离子进攻硝基, 但是它不溶于 DMF, 是异相反应, 因此碳酸钾应磨细并分批加入。

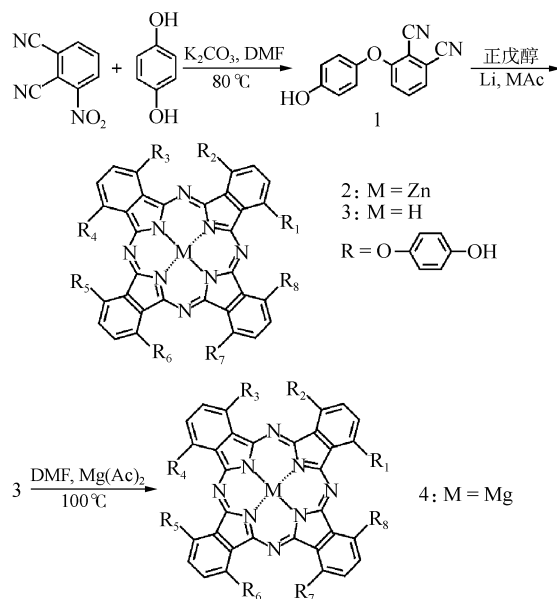


图 1 化合物 1,2,3,4 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route to compounds 1,2,3 and 4

产物的酚羟基质子较活泼,反应完成后应用稀醋酸调节 pH=5,防止形成钾盐。在第二步制备酞菁的过程中,选择了醇锂法,先形成戊醇锂,戊氧基再进攻腈基中的碳,继而引发电子转移,最终形成酞菁。之所以未采用 DBU 做催化剂,主要是考虑弱碱 DBU 会与对羟基苯氧基邻苯二腈中的酸性羟基质子反应,从而抑制产物生成。

四取代金属酞菁合成常有四种不同对称性的异构体形成,空心酞菁有两种不同对称性的异构体形成(表 1),其在 DMSO- d_6 中的核磁谱图,如图 2 所示。在每组峰附近,可以分辨出少量的异构体对应的峰,很可能其中一种异构体是分离出的主产物。

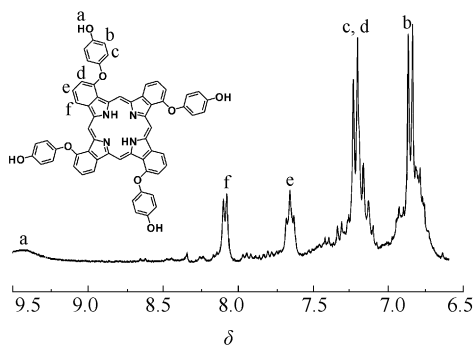


图 2 化合物 3 的 ^1H -NMR(溶剂 DMSO- d_6)

Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of compound 3(in DMSO- d_6)

表 1 化合物 2,3,4 的同分异构体的对称性

Table 1 Symmetries of the isomers of compounds 2,3 and 4

产物	M	取代基的位置	对称性
2a	Zn	$R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = R$, 其余 R_n 为 H	C_{4h}
4a	Mg	H	
2b	Zn	$R_1 = R_4 = R_5 = R_8 = R$, 其余 R_n 为 H	D_{2h}
4b	Mg	H	
2c	Zn	$R_1 = R_4 = R_6 = R_7 = R$, 其余 R_n 为 H	C_{2v}
4c	Mg	H	
2d	Zn	$R_2 = R_3 = R_5 = R_7 = R$, 其余 R_n 为 H	C_s
4d	Mg	H	
3a 或 3b	2H	$R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = R$ 或 $R_1 = R_4 = R_5 = R_8 = R$, 其余 R_n 为 H	C_{2h}
3c 或 3d	2H	$R_2 = R_3 = R_5 = R_8 = R$ 或 $R_2 = R_3 = R_5 = R_7 = R$, 其余 R_n 为 H	C_s

各峰与相应的氢归属如图 2 所示,氢原子 b 和 c 因距离给电子的羟基较近,化学位移位于较高场,相互的自旋耦合作用使得每个氢原子分裂为两重峰,根据氢原子数其峰面积是其它氢原子峰面积的二

倍。氢原子 d 因邻近给电子的氧原子,化学位移也位于较高场,从谱图上看与氢原子 c 的峰重合。氢原子 e, f 由于自旋耦合作用分裂成三重峰和两重峰。各化合物的质谱结果与理论计算的分子量相符合,且无杂质峰。

2.2 电子吸收光谱

酞菁化合物 2、3、4 在正戊醇、四氢呋喃、丙酮、乙醇、甲醇、DMF、碱性水溶液、各种胶束和脂质体中的溶解性都很好,对热和光都相当稳定。

电子吸收光谱如图 3,镁酞菁化合物 4 在四氢呋喃、甲醇和 DMF 中的电子吸收光谱明显分为两个带,一个吸收强度较弱的宽峰(B 带),另一个吸收

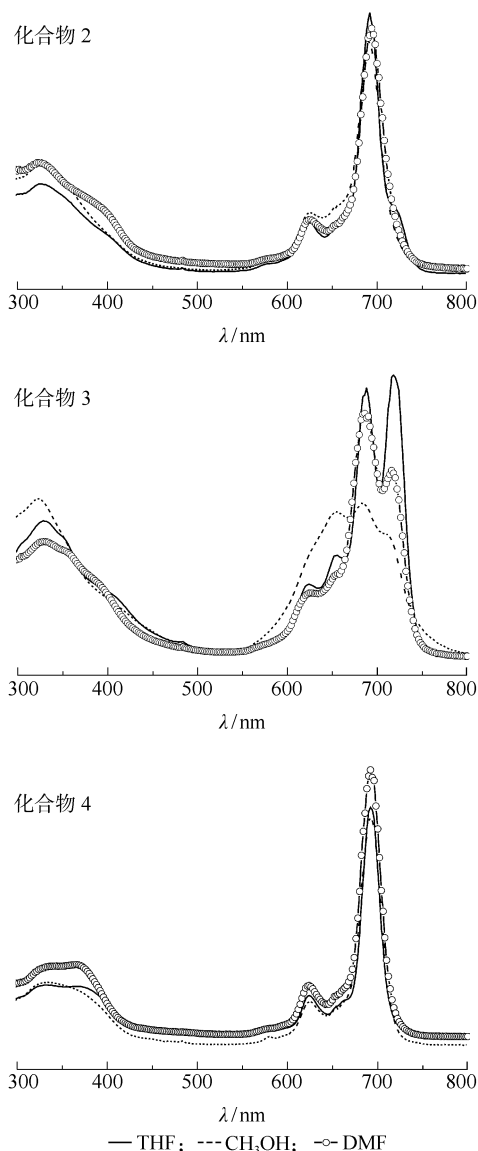


图 3 化合物 2,3,4 在 DMF, CH_3OH 和 THF 中电子吸收光谱
Fig. 3 Absorption spectra of compound 2,3 and 4 in DMF, CH_3OH and THF

强度很大的尖峰(Q 带),这与通常金属酞菁单体的吸收光谱一致,Q 带最大吸收峰位于 692 nm(DMF 中)。

锌酞菁化合物 2 虽然在 DMF 中呈现典型的单体吸收峰,Q 带最大吸收峰位于 694 nm,但在甲醇中 652 nm 处和在 THF 中 724 nm 处分别出现一小峰,这分别是由于酞菁形成 H 聚集体和 J 聚集体所致^[4]。许多有机分子尤其是具有较大共轭体系的染料分子,由于单体诱导转移偶极的取向不同形成单体分子间的面对面排列的 H 聚集和肩并肩排列的 J 聚集^[5]。H 聚集体较分子单体在电子吸收光谱上的表现是有明显蓝移现象,而 J 聚集体则有明显的红移^[5]。因此锌酞菁化合物 2 在甲醇中有少量 H 聚集体,在四氢呋喃中有少量 J 聚集体。

对于中心无金属的化合物 3,Q 带又分裂为 Q_x 和 Q_y ,从电子吸收光谱上看其在甲醇中亦形成 H 聚集体(654 nm)且占主要地位,在 THF 中则有少量的 H 聚集体(656 nm)。

对于光疗而言,酞菁的聚集会降低光疗的活性,中心金属为锌、铝的酞菁光活性强,对细胞杀伤力大,四- α -(4-羟基苯氧基)锌酞菁(化合物 2)有很好的两亲性,在极性较小和较大的溶剂中均无明显的聚集,因此很有希望应用于光疗。

2.3 荧光光谱

化合物 2、3、4 在 DMF 中的荧光发射光谱见图 4。一般而言,酞菁单体的荧光发射光谱为单峰,最大发射波长在 700 nm 左右,其肩峰是分子振动吸收带。从图 4a 上可以看到,化合物 2、3、4 的荧光发射光谱与酞菁单体的荧光发射光谱趋于一致。计算得到化合物 2、3、4 荧光量子产率分别为 0.18,0.20,0.35。对比无取代基的锌酞菁(0.3)^[3]、空心酞菁(0.7)^[6]和镁酞菁(0.6)^[6]的荧光量子产率均有明显下降。

能与荧光产生竞争的过程有系间窜跃、内转换、分子内能量转移,分子内电子转移,基态聚集作用和光化学反应等,测量过程中并没有重原子加入,可排除系间窜跃对量子产率的影响;新合成的三种化合物在 DMF 中均以单体的形式存在,不存在聚集态引起的荧光量子产率减少;分子内可能发生能量转移,但未取代酞菁的发射光谱与苯酚的吸收光谱(270 nm)^[7]是没有重叠的,故可排除分子内能量转移;溶液经紫外光照射前后没有观测到化合物 2、3、4 光谱的变化,故没有光化学反应发生。

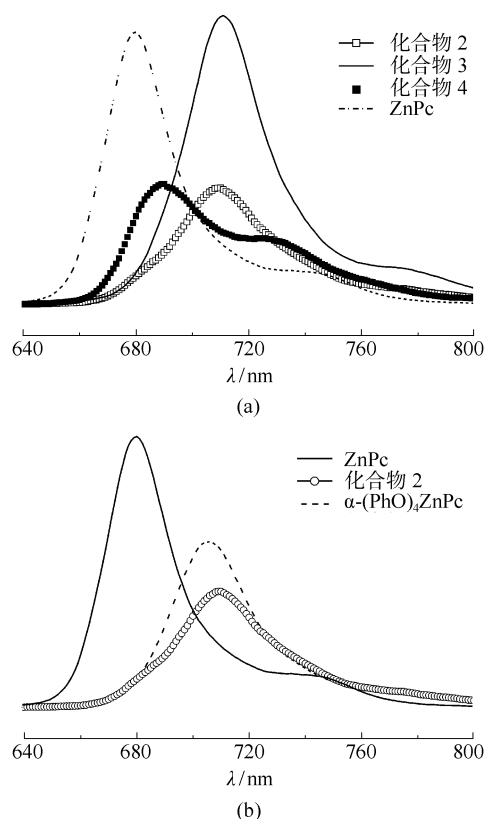


图 4 各种化合物在 DMF 中的荧光发射光谱

Fig. 4 Fluorescence emission spectra of different compounds in DMF

考虑到在酞菁的 α 位上加入取代基可以增加内转换速率,本文在同样条件下,按照前面叙述的实验方法,测量化合物 2,四-(α -苯氧基)锌酞菁和未取代锌酞菁的荧光光谱如图 4b 所示,并计算其荧光量子产率,结果发现四-(α -苯氧基)锌酞菁(0.21)比未取代锌酞菁荧光量子产率降低,而化合物 2(0.18)相对于四-(α -苯氧基)锌酞菁荧光量子产率进一步降低,尤其是化合物 2 的羟基变为酚氧负离子后荧光完全消失。这种情况下,可以推断导致荧光量子产率降低的主要因素是内转换速率的增加(占 30%)和分子内光致电子转移(占 70%)。

2.4 荧光寿命

为了证明分子内光致电子转移在导致荧光量子产率降低的因素中起决定作用,我们测试了苯氧基锌酞菁,对羟基苯氧基锌酞菁和对羟基苯氧基锌酞菁酚氧负离子的钠盐在 DMSO 中的荧光寿命,如图 5,激发波长在 650 nm,发射波长在 690 nm。

对羟基苯氧基锌酞菁酚氧负离子的钠盐是通过在 3 mL 中加入 10 μ L 氢氧化钠的饱和乙醇溶液获得。实验测得的苯氧基锌酞菁,对羟基苯氧基锌酞

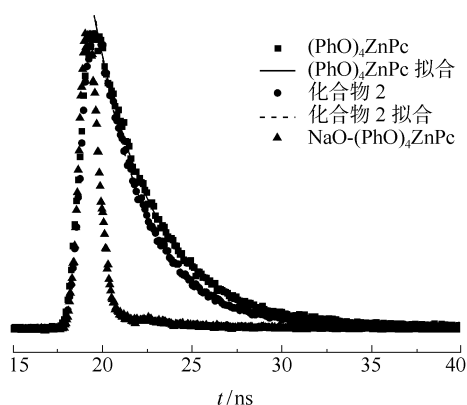


图5 化合物在DMSO中的荧光衰减曲线

Fig.5 Fluorescence decay curves of compounds in DMSO

菁及其钠盐的寿命分别是 3.34 ns, 2.82 ns 和 0.60 ns, 与荧光量子产率的降低是一致的。化合物 2 比四-(α -苯氧基)锌酞菁在苯氧基的对位上多一个羟基, 对羟基苯氧基是电子给体, 酞菁是电子受体, 光致电子转移会形成酞菁的负离子和酚盐的正离子, 微量氢氧化钠的加入不会对荧光寿命产生影响, 而是增强了酚盐正离子的稳定性, 使其在 650 nm 光的照射引起更强的分子内光致电子转移, 导致荧光寿命大幅度降低。

3 结论

本文用醇锂法制得的一系列 α -(4 羟基苯氧基)₄ 酞菁, 具有良好的两亲性、低聚集性和较高的纯度, 引入酚羟基的锌酞菁可以作为光免疫疗法中与单克隆抗体连接的优良光敏剂。

参考文献:

- [1] Ogunsipe A, Chen J Y, Nyokong T. Photophysical and photochemical studies of zinc(II) phthalocyanine derivatives-effects of substituents and solvents [J]. New J Chem, 2004, 28(7): 822–827.
- [2] Sakamoto K, Kato T, Ohno-Okumura E, et al. Synthesis of novel cationic amphiphilic phthalocyanine derivatives for next generation photosensitizer using photodynamic therapy of cancer[J]. Dyes Pigments, 2005, 64(1): 63–71.
- [3] Lo P C, Huang J D, Cheng D Y Y, et al. New amphiphilic silicon(IV) phthalocyanines as efficient photosensitizers for photodynamic therapy: synthesis, photophysical properties, and in vitro photodynamic activities [J]. Chem Eur J, 2004, 10(19): 4831–4838.
- [4] Kameyama K, Morisue M, Satake A, et al. Highly fluorescent self-coordinated phthalocyanine dimers [J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(30): 4763–4766.
- [5] Adachi K, Chayama K, Watarai H. Formation of helical J-aggregate of chiral thioether-derivatized phthalocyanine bound by palladium(II) at the toluene/water interface [J]. Langmuir, 2006, 22(4): 1630–1639.
- [6] Kimio A, Shozo T K, Yusaku I. Time-resolved EPR observation of the short-lived excited triplet states of diamagnetic metallophthalocyanines in a rigid glassy matrix [J]. Chem Phys Lett, 1991, 185(1–2): 65–67.
- [7] Zhang L, Peslherbe G H, Muchall H M. Ultraviolet absorption spectra of substituted phenols: a computational study[J]. Photochem Photobiol, 2006, 82(1): 324–331.

Synthesis and spectral study of novel para-hydroxyphenoxy phthalocyanines

LIU Qiang¹ ZHAO FuQun² ZHANG XianFu² CAO WeiLiang¹ ZHANG FuShi²

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The synthesis of phthalocyanines (M=2H, Zn, Mg) substituted with para-hydroxy phenoxy groups was achieved by using *n*-pentanol, Li and 3-(4-hydroxyphenoxy)phthalonitrile both with and without the corresponding metal acetates. The structures were confirmed by IR, UV-visible, and ¹H-NMR spectroscopy and MS. All the complexes were found to be very soluble in both high polarity solvents and low polarity solvents. The presence of the para-hydroxyphenoxy moieties in the compounds decreased their aggregation, and the quantum yields of fluorescence were reduced as a result of both the intramolecular photoinduced electron transfer and the internal conversion process.

Key words: phthalocyanine; fluorescence; aggregation; photo-oxidation

巨轮型多金属氧酸盐纳米超薄多层膜的制备

周云山^{1,2} 张丽辉¹ 张立娟¹ 韩瑞雪¹ 李豫豪¹

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

2. 北京大学分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100871)

摘 要: 首次将巨轮型纳米多孔多金属氧酸盐 $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0.5}[\text{Mo}_{124}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0.5} \cdot \text{ca. } 400\text{H}_2\text{O}$ 通过层层自组装的方法, 与聚乙烯基亚胺(PEI)通过静电作用自组装形成纳米超薄多层膜。该膜的制备过程通过紫外可见光谱进行监测, 巨轮型纳米多孔多金属氧酸盐的特征吸收峰的吸收值随着层数的增加呈线性增长关系, 表明在纳米超薄多层膜的组装过程中巨轮型多金属氧酸盐的结构没有被破坏, 自组装成膜的过程是一个层层均一、反复生长的过程, 每层吸附循环沉积的聚电解质和多金属氧酸盐的量相等。对纳米超薄多层膜的偏振紫外光谱的研究表明巨轮型纳米多孔多金属氧酸盐分子在纳米超薄膜中不是杂乱无章随意排列堆积的, 而是在带高负电荷的巨轮型纳米多孔多金属氧酸阴离子间存在的静电排斥作用下彼此平行倾斜在基片表面并且与基片表面成一定的取向角从而减低整个体系的能量达到最稳定状态。

关键词: 巨轮型; 多金属氧酸盐; 分子取向; 多层膜

中图分类号: O614

引 言

多金属氧酸盐也称作多金属氧簇, 由于其结构的多样性和可修饰性, 以及优异的物理和化学性质, 被广泛应用于电催化、非线性光学、电致变色、食品化学等领域^[1-4]。在各类多金属氧酸盐家族中, Müller^[5]率先合成得到了一系列具有确定组成、确定结构和特殊功能性质的含有上百个钼原子的巨型车轮状纳米多孔多金属氧酸盐(简称为 Bielefeld 轮), 引起了人们极大的关注。

基于多金属氧酸盐的优异性能, 近年来国内外科研人员利用不同种类的多金属氧酸盐成功地制备出了多种多金属氧酸盐基功能型超薄多层膜^[6-9]。但是到目前为止, 国内外关于 Bielefeld 轮的研究工作主要集中在如何设计合成新的物质以及这一大类新型物种在溶液中和纯晶态时的结构及性质^[10]。而关于将这类具有特殊功能性质的巨轮型化合物组合在纳米超薄膜中、所得纳米超薄膜的结构以及所

产生增益功能特性(如可作为纳米反应床和纳米反应器等)还未见报道。本文选取分子式为

$\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0.5}[\text{Mo}_{124}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0.5} \cdot \text{ca. } 400\text{H}_2\text{O}$ ^[11](以下简称 $\{\text{Mo}_{154}\}$) 的巨轮型多金属氧酸盐为模型物利用层层自组装技术^[12]沉积到纳米超薄多层膜中, 通过紫外可见光谱和 X 射线光电子能谱等测试手段对该多金属氧酸盐纳米超薄多层膜的组成与结构进行了表征, 并且使用偏振紫外光谱分析了多金属氧酸盐分子在纳米超薄膜中的取向。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

聚乙烯基亚胺(简记为 PEI), 平均分子量为 25000; 聚苯乙烯磺酸钠(简记为 PSS), 平均分子量为 70000; 均为 Aldrich 公司产品。所使用的多金属氧酸盐 $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0.5}[\text{Mo}_{124}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0.5} \cdot \text{ca. } 400\text{H}_2\text{O}$ ($\{\text{Mo}_{154}\}$) 按文献^[11]制备, 结构示意图见图 1。实验室所使用的水为超纯水。使用的基片为石英和单晶硅基片。其它所用试剂都为分析纯。

紫外可见光谱和偏振紫外光谱都是在岛津公司的 UV-2550 型紫外-可见分光光度计上进行测试。测试偏振紫外光谱时所使用的格兰-泰勒偏振棱镜

收稿日期: 2008-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(20541001/20771012); 北京市自然科学基金(2083030)

第一作者: 男, 1968 年生, 副教授, 博士

E-mail: zhouys@mail.buct.edu.cn

为大恒光电公司产品。XPS 测试在英国 VG 公司的 ESCALABMK-2 电子能谱仪进行的。

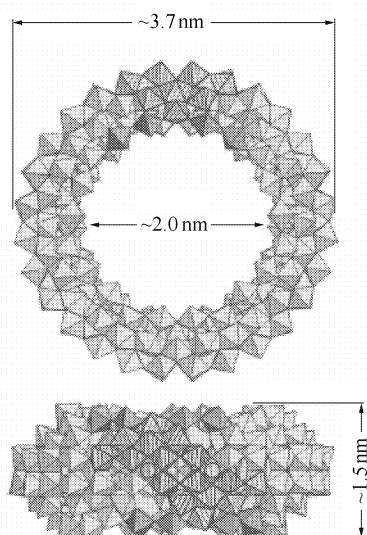


图 1 $\{Mo_{154}\}$ 的结构示意图

Fig. 1 Structure of the compound $\{Mo_{154}\}$

1.2 多金属氧酸盐纳米超薄多层自组装膜的制备

先将石英片和单晶硅基片放到体积比为 3:7 的 $H_2O_2-H_2SO_4$ 的混合溶液中,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下浸泡 1 h,使基片表面成为亲水性表面,然后用超纯水彻底清洗,再用氮气流将基片吹干。将经过上述处理的石英基片放到 PEI (1 mg/mL, pH < 2) 水溶液中浸泡,20 min 后取出用超纯水清洗并用氮气吹干;再放到 PSS (1 mg/mL, pH < 2) 水溶液中浸泡 20 min。反复重复上述的多层膜制备过程,制得组成为 (PEI/PSS)₄PEI 的先驱膜。然后将吸附有先驱膜的石英基片放入到 POM (1×10^{-4} mol/L, pH < 2) 水溶液中浸泡 20 min,再放入到 PEI (1 mg/mL, pH < 2) 水溶液中浸泡 20 min。每次浸泡结束后都应用超纯水清洗并用氮气吹干。反复重复上述的制膜过程,最终得到组成为 (PEI/PSS)₄PEI (POM/PEI)₁₂ 的多层膜。溶液的 pH 值使用 0.5 mol/L 的 HCl 进行调节。

1.3 多金属氧酸盐纳米超薄膜偏振紫外光谱的测定

图 2 所示为格兰泰勒偏振棱镜在偏振紫外测试过程中的安装方法。偏振紫外光谱的测量原理见图 3。为了研究多金属氧酸盐 $\{Mo_{154}\}$ 轮型分子在层层自组装膜中的取向,先取图 3a 所示的空间坐标: X 方向为平行于膜平面的方向, z 轴垂直于基片,可以把 $\{Mo_{154}\}$ 轮型分子看作一个平面圆盘,圆盘中心轴 z' 于 z 轴成 θ 角且在 xy 平面内具有方向角 φ 。图 3b 给出光路图,入射光在 XZ 平面内与 z 轴成 β 角

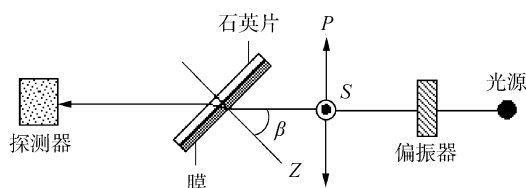


图 2 偏振棱镜的安装方法

Fig. 2 Schematic illustration of the setup for recording polarized UV-vis spectra

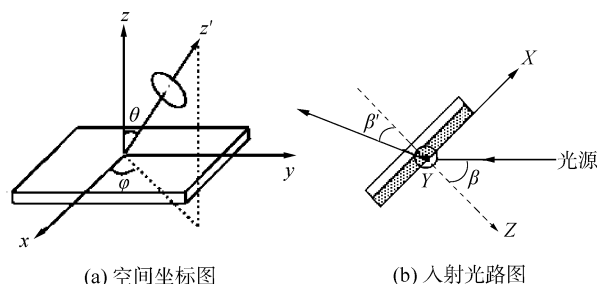


图 3 偏振紫外光谱的测量原理

Fig. 3 Principles of polarized UV-vis spectroscopy

入射,在膜内的折射角为 β' ,我们定义双色比为 $D_{\beta} = A_{\parallel}/A_{\perp}$,其中 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 分别为 P 偏振和 S 偏振时的吸收值。圆盘中心轴 z' 轴的取向可以通过 D_{β} 对 β' 的关系确定。测试不同入射角的偏振紫外光谱,根据如下方程 (1) 和 (2) 计算出 $\cos^2\theta$ 和 $\sin^2\theta\cos^2\varphi$ ^[13],利用双色比可计算出 $\{Mo_{154}\}$ 轮型分子环平面的取向角 θ 。

$$\cos^2\theta = \frac{D_0 - (1 + D_0\sin^2\beta)D_{\beta}}{(1 - 2\sin^2\beta)D_{\beta} - (1 + D_{\beta}\sin^2\beta)D_0} \quad (1)$$

$$\sin^2\theta\cos^2\varphi = \frac{D_0 - \cos^2\theta}{1 + D_0} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 紫外可见光谱分析

紫外可见光谱作为一种普通的测试手段可有效地监控 LbL 膜的生长过程,从而被广泛地应用于薄膜领域。本文使用石英片作为基片,测定每一步吸附后的紫外光谱,以监测膜的生长和自组装过程。图 4 是 $\{Mo_{154}\}$ (1×10^{-6} mol/L) 稀溶液的紫外光谱图。 $\{Mo_{154}\}$ 水溶液的紫外光谱图在 600 ~ 800 nm 的波长范围内有一较宽的谱带,在 745 nm 处有最大吸收。

图 5 是 $(\{Mo_{154}\}/PEI)_n$ 多层膜紫外光谱图。在制膜过程中,先驱膜 (PEI/PSS)₄PEI 可以起到加固 $(\{Mo_{154}\}/PEI)_n$ 多层膜与基片表面联接的作用。

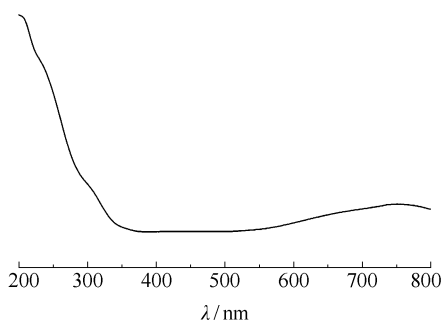
图 4 $\{Mo_{154}\}$ 稀溶液的紫外光谱谱图

Fig. 4 UV-visible spectrum of an aqueous $\{Mo_{154}\}$ solution

先驱膜 $(PEI/PSS)_4PEI$ 的紫外光谱图显示在 195 和 225 nm 处有吸收峰。这组吸收峰可看作是 PSS 上的苯环的特征吸收。PEI 在 200 nm 以上没有特征吸收,所以存在于多层膜中的 PEI 在多层膜的紫外光谱图中不能反映出来。从谱图中可清晰地看到 $(\{Mo_{154}\}/PEI)_n$ ($n = 0 \sim 12$) 时,在 195 nm 和 225 nm 处,仍然有吸收峰,仍可看作是 PSS 的特征吸收峰,但是应注意随着层数的增加这两处的吸收峰逐渐变弱直至消失。

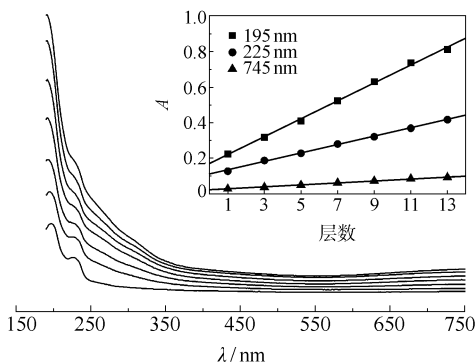
图 5 $(\{Mo_{154}\}/PEI)_n$ 多层膜的紫外光谱图

Fig. 5 UV-visible spectra of $(\{Mo_{154}\}/PEI)_n$ multilayer films with $n = 0 - 12$ on $(PEI/PSS)_4PEI$ -modified quartz substrates

通过观察图 5 中 $(\{Mo_{154}\}/PEI)_n$ 多层膜的紫外光谱图可看到在 600~800 nm 范围内有一较宽的谱带,此谱带和多金属氧酸盐 $\{Mo_{154}\}$ 稀溶液的紫外光谱图中相同波长范围内的谱带相类似,并且也在 745 nm 左右有最大吸收,而随着层数的增加此处的吸收峰逐渐变强,以上所述都说明了通过制膜过程已经将多金属氧酸盐 $\{Mo_{154}\}$ 成功地组装到了多层膜中,并且 $\{Mo_{154}\}$ 的结构在多层膜中应该得到了保留。图 5 中的内图是取了 195 nm, 225 nm, 745 nm 三个波长处的吸收值绘制的图,此图说明了此三波

长处的吸收值与层数的关系,随着层数的增加吸收值成线性关系增长,这也说明了已经将多金属氧酸盐 $\{Mo_{154}\}$ 成功地组装到了多层膜中,而且膜的生长过程是层层均一和反复生长的过程。

2.2 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱是测定表面结构和化学组成的有效办法。由于 XPS 谱中 X 射线的样品表面穿透度仅 5~8 nm,所以只对沉积在单晶硅片上的多层膜 $(PEI/PSS)_4PEI(\{Mo_{154}\}/PEI)_2$ 进行了 XPS 能谱研究,以验证自组装多层膜中 $\{Mo_{154}\}$ 的存在。XPS 能谱的测定结果给出了 C, N, O 和 Mo 的特征峰。XPS 谱证明了纳米多层膜中各组分的存在。图 6 给出了 Mo_{3d} 和 N_{1s} 特征峰的 XPS 谱图。

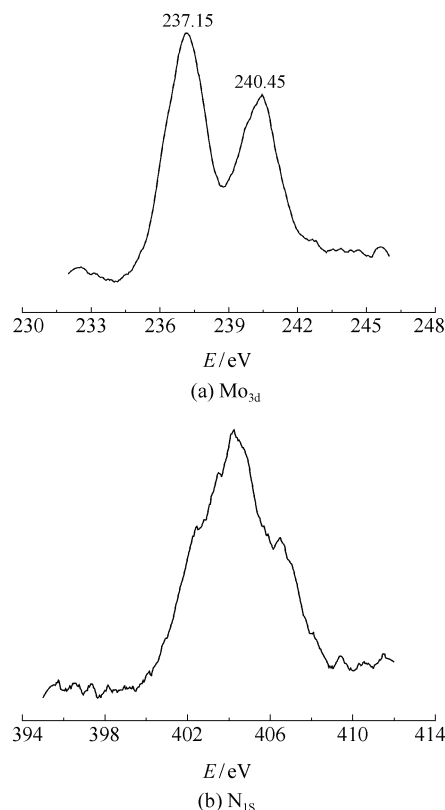
图 6 多层膜 $(PEI/PSS)_4PEI(\{Mo_{154}\}/PEI)_2$ 的 XPS 能谱图

Fig. 6 X-ray photoelectron spectra for the $(\{Mo_{154}\}/PEI)_n$ multilayer films with $n = 2$

2.3 偏振紫外光谱分析

多金属氧酸盐 $\{Mo_{154}\}$ 分子在多层膜中的取向可以通过偏振紫外光谱进行研究,本文中分别以 S (偏振方向与入射面垂直) 及 P (偏振方向与入射面平行) 偏振光为入射光,在入射角为 0° 和 45° 时,测得了多层膜 $(PEI/PSS)_3PEI(\{Mo_{154}\}/PEI)_2$ 的偏振紫外光谱。根据在 S 偏振和 P 偏振入射最大吸收

度的差异,可以计算出分子内生色基团在垂直组装膜表面的方向上的分量与平行于组装膜表面方向的分量的比值,可以用该比值来初步判定膜内分子的取向。

图 7(a)和 7(b)分别为多层膜 $(\text{PEI}/\text{PSS})_3\text{PEI}(\{\text{Mo}_{154}\}/\text{PEI})_{12}$ 入射角分别为 0° 和 45° 时的偏振紫外光谱谱图。在最大吸收 300 nm 处取值,所得数据可参照表 1。表 1 中 β 表示入射角, D_β 表示双色比, $A_{//}$ 和 A_{\perp} 分别为 P 偏振和 S 偏振时的吸收值。根据公式(1)和(2)可以计算出取向角 θ 为 39.6° 。这说明多金属氧酸盐 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 轮型分子在层层自组

装膜中并不是平行于基片表面,而是倾斜在基片表面,并且与基片表面成 39.6° 的取向角。

3 结论

通过层层自组装技术可将巨轮型多金属氧酸盐 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 沉积到纳米超薄多层膜中,通过紫外光谱发现在纳米超薄多层膜的组装过程中巨轮型多金属氧酸盐的结构没有被破坏,而且每层吸附循环沉积的聚电解质和多金属氧酸盐的量相等,这都说明该自组装成膜过程是一个层层均一、反复生长的过程。并通过偏振紫外光谱最终确定了巨轮型多金属氧酸盐 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 分子在纳米超薄膜中不是平行于基片表面沉积,而是与基片倾斜成 39.6° 的取向角。

参考文献:

- [1] Kozhevnikov Ivan V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions[J]. Chemical Reviews, 1998, 98:171–198.
- [2] Zhou Yunshan, Wang Enbo, Peng Jun, et al. Synthesis and the third-order optical nonlinearities of two novel charge transfer complexes of a heteropoly blue type $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_4 \text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ = quinolin-8-ol) and $(\text{phen})_3 \text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (phen = 1, 10-phenanthroline)[J]. Polyhedron, 1999, 18:1419–1423.
- [3] Gao Guanggang, Xu Lin, Wang Wenju, et al. Electrochromic multilayer films based on trilaunary Dawson-type polyoxometalate[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 1101–1106.
- [4] Zhang Tierui, Feng Wei, Fu Yaqin, et al. Self-assembled organic-inorganic composite superlattice thin films incorporating photo-and electro-chemically active phosphomolybdate anion[J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12:1453–1458.
- [5] Müller A, Serain C. Soluble Molybdenum blues-“Des Pudels Kern”[J]. Accounts of Chemical Research, 2000, 33(1): 2–10.
- [6] Kurth D G, Volkmer D, Ruttorf M, et al. Ultrathin Composite Films Incorporating the Nanoporous Isopolyoxomolybdate “Keplerate” $(\text{NH}_4)_{42} [\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]$ [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12: 2829–2831.
- [7] Liu Shaoqin, Kurth D G, Möhwald H, et al. A Thin-Film Electrochromic Device Based on a Polyoxometalate Cluster[J]. Advanced Materials, 2002, 14(3): 225–228.

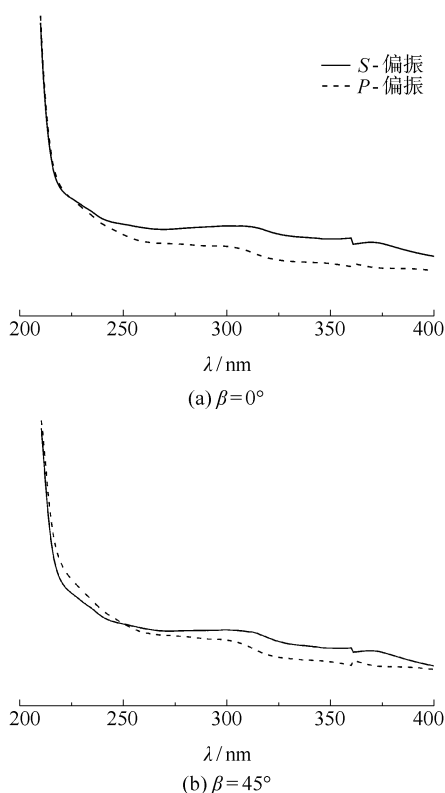


图 7 多层膜 $(\text{PEI}/\text{PSS})_4\text{PEI}(\{\text{Mo}_{154}\}/\text{PEI})_{12}$ 入射角 β 分别为 0° (a) 和 45° (b) 时的偏振紫外光谱谱图
Fig. 7 Polarized absorption spectra of $(\{\text{Mo}_{154}\}/\text{PEI})_{12}$ multilayer films with incident angle $\beta = 0^\circ$ (a) and $\beta = 45^\circ$ (b), respectively

表 1 多金属氧酸盐 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 多层膜的偏振紫外光谱数据

Table 1 Polarized UV-visible spectra data for $(\{\text{Mo}_{154}\}/\text{PEI})$ multilayer films

β	吸收值		D_β
	$A_{//}$	A_{\perp}	
0°	0.631	0.866	0.729
45°	0.720	0.844	0.853

- [8] Liu Shaoqin, Möhwald H, Volkmer D, et al. Polyoxometalate-Based Electro-and Photochromic Dual-Mode Devices[J]. *Langmuir*, 2006, 22:1949–1951.
- [9] Xu Lin, Wang Enbo, Li Zhuang, et al. Preparation and nonlinear optical properties of ultrathin composite films containing both a polyoxometalate anion and a binuclear phthalocyanine[J]. *New Journal of Chemistry*, 2002, 26: 782–786.
- [10] Liu Tianbo, Diemann E, Li Huilin, et al. Self-assembly in aqueous solution of wheel-shaped $\{Mo_{154}\}$ oxide clusters into vesicles[J]. *Nature*, 2003, 426:59–62.
- [11] Müller A, Das S K, Fedin V P, et al. Rapid and Simple Isolation of the Crystalline Molybdenum-Blue Compounds with Discrete and Linked Nanosized Ring-Shaped Anions: $Na_{15} [Mo_{126}^{VI} Mo_{28}^V O_{462} H_{14} (H_2O)_{70}]_{0.5} Mo_{124}^{VI} Mo_{28}^V O_{457} H_{14} (H_2O)_{68}]_{0.5} \cdot ca. 400H_2O$ and $Na_{22} [Mo_{118}^{VI} Mo_{28}^V O_{442} H_{14} (H_2O)_{58}] \cdot ca. 250H_2O$ [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1999, 625: 1187–1192.
- [12] Decher G. Fuzzy Nanoassemblies Toward Layered Polymeric Multicomposites[J]. *Science*, 1997, 277:1232.
- [13] Zhao Jie, Huo Lihua, Gao Shanzhao, et al. Molecular orientation and gas-sensing properties of Langmuir-Blodgett films of copper phthalocyanine derivatives[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 126:588–594.

Fabrication of organic-inorganic ultrathin multilayer films of a giant-wheel nanoporous polyoxometalate

ZHOU YunShan^{1,2} ZHANG LiHui¹ ZHANG LiJuan¹ HAN RuiXue¹ LI YuHao¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Ultrathin multilayer films based on the giant-wheel nanoporous polyoxometalate $Na_{15} [Mo_{126}^{VI} Mo_{28}^V O_{462} H_{14} (H_2O)_{70}]_{0.5} [Mo_{124}^{VI} Mo_{28}^V O_{457} H_{14} (H_2O)_{68}]_{0.5} \cdot ca. 400H_2O$ ($\{Mo_{154}\}$) and polyethyleneimine (PEI) have been fabricated for the first time by layer-by-layer self-assembly techniques (LBL). UV-visible spectroscopy showed that the absorbance values at the characteristic wavelengths of the multilayer films increased almost linearly with the number of $\{Mo_{154}\}$ /PEI bilayers, suggesting that each adsorption cycle incorporates an equal amount of $\{Mo_{154}\}$ into the thin films. This provides persuasive evidence for the regular growth of the multilayers and for the high reproducibility of the layer-by-layer assembly method. Polarized UV-visible spectroscopy suggested that the giant-wheel nanoporous polyoxometalate anions in the multilayers were tilted with respect to the substrates and were parallel with each other in order to minimize the electrostatic repulsion between adjacent anions.

Key words: giant-wheel; nanoporous polyoxometalate; molecular orientation; multilayer film

杯芳烃内相中 3-环丁烯砜的分解反应研究

王亦秋 杨作银 张敬畅 曹维良*

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用分子动态模拟及量子化学方法对杯芳烃内相中 3-环丁烯砜的取向及分解为二氧化硫和丁二烯的反应进行了研究。结果表明, 3-环丁烯砜在杯芳烃分子反应器中发生分解反应的活化能比在自由状态下反应的活化能略高, 这与 3-环丁烯砜在杯芳烃中的表现分解温度提高的实验现象吻合。分析分子反应器与小分子的相互作用能以及分子反应器的变形能随反应进程的变化趋势, 发现活化能的变化主要源自分子反应器与小分子的相互排斥作用。

关键词: 杯芳烃; 3-环丁烯砜; 超分子体系; 量子化学计算

中图分类号: O641

引 言

杯芳烃是苯酚环在酚羟基邻位由亚甲基连接而成的一类新型大环化合物, 主要具有调节空穴结构大小的自由度较大, 易于合成及衍生化, 热稳定性好、熔点较高、不易挥发, 异构体构象及客体种类多样等特点^[1]。

据文献报道^[2], 3-环丁烯砜在自由状态下, 于 100~130℃即可分解成为二氧化硫和丁二烯; 而在杯芳烃分子反应器中分解, 达到 180℃才释放出二氧化硫, 215℃才释放出丁二烯。由于杯芳烃本身的熔点超过 300℃, 所以得到的产物应是由客体 3-环丁烯砜分解得到。Reinhoudt 等人认为^[2], 3-环丁烯砜的分解反应与其逆反应——二氧化硫和丁二烯的 Diels-Alder 反应处于动态平衡。在自由状态下, 分解产生的二氧化硫和丁二烯及时逸出体系使得平衡易于向分解方向移动; 但在分子反应器中, 分解产物不能及时释放, 二者再次碰撞发生逆反应的几率增加, 使得平衡体系在较高温度下仍然得以保持。只有当温度足够高时, 分解产物才能有足够的能量逃逸出分子反应器, 使平衡体系遭到破坏。

但是, 分子反应器的作用可能不仅仅是阻碍分解产物逃逸出体系从而增加了逆反应发生的几率;

分子反应器本身可能影响反应的活化能, 即 3-环丁烯砜在分子反应器中开始分解的温度和自由状态下可能不同。本文旨在通过考察 3-环丁烯砜在杯芳烃分子反应器中的分解反应过程, 比较其与在自由状态下反应活化能的差异, 从而解释反应器主体与内包小分子客体之间的相互作用对化学反应的影响。

1 构建模型及计算方法

采用 Hyperchem^[3] 构建杯芳烃分子反应器的初始结构, 并用分子动力学方法初步优化; 然后用半经验方法 PM3^[4] 进一步优化, 得到最终分子反应器的结构。为了节省计算时间, 位于分子反应器顶端外侧的 4 条—C₃H₇ 烷基长链均用氢原子替代。使用 Hyperchem 软件手动将 3-环丁烯砜加入到杯芳烃的内相中。

反应物和产物的结构优化、反应过渡态的寻找以及内禀反应坐标 (IRC)^[5] 的计算都采用 PM3 方法。为了得到较准确的能量数据, 在 6-31G* 基组水平上采用 B3LYP^[6-7] 密度泛函方法进行单点能校正, 计算分子反应器的变形能; 并且在采用完全均衡校正法 (Counterpoise Procedure)^[8] 消除基组重叠误差 (BSSE) 的基础上计算杯芳烃与小分子的相互作用能。

半经验方法 PM3、密度泛函等量子化学计算均使用 Gaussian03^[9] 程序。

2 结果与讨论

2.1 分子反应器的结构特点

杯芳烃上下端各含 4 个芳环, 结构近似呈腰部

收稿日期: 2008-03-17

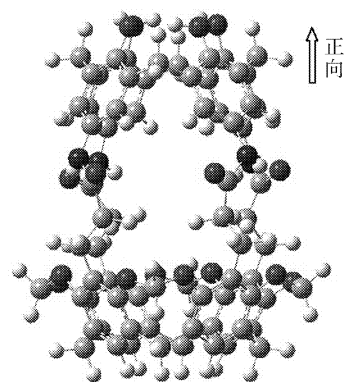
基金项目: 教育部博士点基金 (20040010008); 北京化工大学青年教师基金 (QN0411)

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

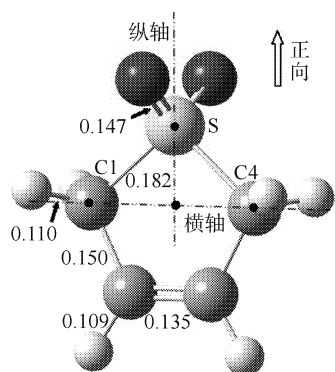
* 通讯联系人

E-mail: caowl@mail.buct.edu.cn

内缩的圆台状,沿纵轴方向高约 1.3 nm,上下两端结构不对称,上端横截面直径约 0.55~0.75 nm,下端横截面直径最大处约 1.0 nm。中部外围由大致对称分布的四条棱构成,棱间距平均约 0.5~0.6 nm;内部空腔较大,小分子能够较自由的活动(如图 1)。



(a) PM3 方法优化所得分子反应器结构



(b) MP2/6-31+g* 方法优化所得 3-环丁烯砜结构与参数

图 1 优化后分子的结构及其轴向示意图

Fig. 1 The optimized structure of the molecules and their positive axis directions

由于小分子在反应器中的活动空间较大,理论上小分子与分子反应器有无数种相对构型,即小分子在分子反应器中的分解反应有无数条反应通道。所以首先应当把这些相对构型分类总结,然后再有的放矢。

2.2 小分子与分子反应器的相对构型

为了便于说明,规定平行于中轴线指向顶部羟基的方向为分子反应器纵轴的正方向(如图 1 所示);3-环丁烯砜分子中 C1 和 C4 原子的连线为小分子的横轴,穿过横轴的中点指向硫原子为小分子纵轴的正方向(如图 1 所示)。并且规定二者纵轴正方向的夹角小于 90° 时即视为二者同向,夹角大于 90° 时即视为二者反向。综合以上分子反应器和小分

子的结构特点,逐步分析它们的相对构型。

2.2.1 小分子与分子反应器的相对取向

根据小分子与分子反应器纵轴正方向夹角的不同,可以将二者之间的相对取向分为以下四类:同向平行、反向平行、同向倾斜以及反向倾斜。在二者纵向垂直的情况下,因小分子距离分子反应器太近,两者间斥力会比较大,所以不予考虑。

对于分子间纵轴相对倾斜的构型,再进一步考察小分子与分子反应器二者纵轴所成夹角的改变。

2.2.2 小分子在分子反应器中的垂直高度

分子反应器内部的空腔在纵向上有一定高度,小分子可以上下浮动。相对而言分子反应器在横向上的宽度相对小分子来说较为有限,所以可以忽略小分子在水平方向上的移动。

2.2.3 小分子沿自身纵轴的旋转

分子反应器中部外围的四条棱与空隙分布大致对称,小分子在反应器内部空腔中旋转时,会形成两种极端构型:小分子的横轴指向两条棱和指向两对相邻棱的正中。

2.3 反应活化能

2.3.1 小分子与分子反应器的四种典型相对取向

基于上述对小分子与分子反应器的相对构型的定性分析,首先针对不同的相对方向,构建了小分子相对反应器同向平行(U 型)、反向平行(D1 型)、同向倾斜(V1 型)以及反向倾斜(V2 型)四种模型,能量分析结果见表 1。

在上述 4 个模型的初始结构中,小分子均大致位于分子反应器的中心位置。对于优化后的反应物构型,在小分子的位置以及倾斜程度等各方面,与初始结构的差别都很小。而从反应物能量分析结果中可以看出,U 模型的反应物能量最高,比次高的 D1 模型的反应物能量高出约 47.7 kJ/mol;而且 U 模型中反应活化能达到了 137.75 kJ/mol,远远高于其他各个模型。所以综合热力学和动力学两个方面来看,在实际反应中小分子与分子反应器同向平行的构型存在的可能性不大。

2.3.2 小分子相对倾斜时倾斜角度的影响

对于小分子相对反应器同向倾斜的情况,经过对反应物的结构优化发现,在反应物初始结构中小分子的倾斜角(即小分子与分子反应器两纵轴正方向的夹角)若小于 20°,则在优化完成的结构中小分子的倾斜角(θ)都几乎为 0°,即小分子相对反应器同向平行;在反应物初始结构中小分子的倾斜角若

表 1 各模型的构型及能量对比

Table 1 Comparison of structures and energies obtained with the different models

模型	初始态相对构型	优化后相对构型	反应物 能量/a. u.	过渡态 能量/a. u.	分解活化能 /kJ·mol ⁻¹
自由态	—	—	-704.58	-704.54	99.55
U 型	同向平行	同向平行	-4906.79	-4906.74	137.75
D1 型	反向平行	反向平行	-4906.81	-4906.77	116.92
V1 型	同向倾斜	同向倾斜, 小分子倾斜角约 58°	-4906.83	-4906.78	118.96
V2 型	反向倾斜	反向倾斜	-4906.82	-4906.77	118.11
D2 型(对比 D1)	反向平行, 小分子 靠近反应器底部	反向平行, 小分子 回到反应器中部	-4906.81	-4906.77	106.85
V3 型(对比 V1)	同向倾斜	同向倾斜, 小分子 倾斜角约 43°	-4906.82	-4906.78	121.07
V4 型(对比 V1)	同向倾斜, 小分子 横轴指向棱	同向倾斜, 小分子 倾斜角约 52°; 小分子横轴指向棱间空隙	-4906.84	-4906.79	117.48

能量校正方法为 B3lyp/6-31g *

大于 20°而小于 43°,则在优化完成的结构中小分子的倾斜角均为大约 43°;在反应物初始结构中小分子的倾斜角若大于 61°而小于 90°,则在优化完成的结构中小分子的倾斜角均为大约 61°;在反应物初始结构中小分子的倾斜角若在 43°~61°之间,则在优化完成的结构中小分子的倾斜角也在 43°~61°之间,而且较初始结构中的倾斜角变化不大。

对于相对倾斜的构型,构建 V3、V4 模型并与 V1 进行比较,能量分析结果见表 1。在 V3、V4 模型中小分子都是相对分子反应器同向倾斜,但倾斜角与 V1 模型不同。在 V1、V3 和 V4 模型优化完成的反应物中,小分子的倾斜角分别为大约 58°、43°和 52°,差异较为明显;而 V3、V4 模型的分解反应活化能分别为 121.07 kJ/mol 和 117.48 kJ/mol,与 V1 模型只相差约 2.1 kJ/mol 和 1.5 kJ/mol,差异很小。据此可以推测,小分子倾斜角的改变并不会给体系带来反应活化能上的明显变化。图 2 可以直观的表明这一结论。

2.3.3 小分子在分子反应器中的上下浮动

对于小分子在分子反应器中的上下浮动的情况,以小分子相对分子反应器反向平行的构型为例,构建 D2 模型并与 D1 模型进行比较,能量分析结果见表 1。在 D1 模型优化完成的反应物中,小分子位于反应器的中部。在 D2 模型的反应物初始态中,小分子靠近反应器底部;但在其优化完成的反应物中,小分子又回到了反应器的中部,与 D1 模型的差

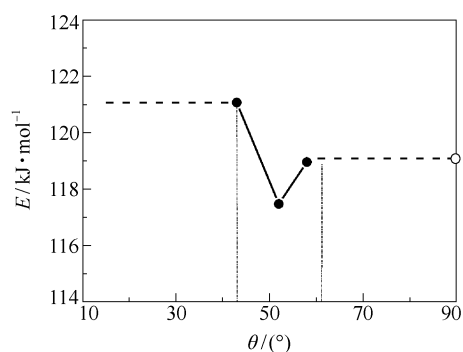


图 2 体系分解反应活化能随小分子倾斜角的变化

Fig. 2 The energies of activation of the decomposition reaction against the bevel angle of 3-sulfolene

异明显减小。可以推测,在实际反应中小分子最有可能在反应器中部这一特定的垂直高度上发生反应。而且从能量分析结果中可以看出,D2 模型的分解反应活化能为 106.85 kJ/mol,和 D1 模型相差大约 10 kJ/mol,比较接近。因此无需再考虑小分子在反应器内垂直高度上自由度。

2.3.4 小分子沿自身纵轴的旋转

对于小分子沿自身纵轴旋转的情况,以反应物能量最低的小分子相对分子反应器同向倾斜的构型为例,比较 V1、V4 两模型。在 V1 模型优化完成的反应物中,小分子横轴指向分子反应器棱间的空隙。在 V4 模型的初始结构中,小分子横轴指向分子反应器的棱;而在其优化完成的反应物中,小分子发生了自转,横轴几乎指向两对相邻棱的中间位置,结果

与 V1 模型相似。说明在实际的反应中,小分子并不能任意沿自身纵轴旋转,小分子横轴指向棱间空隙是最可能的构型。而且上文中已提到两模型的分解反应活化能仅相差约 1.5 kJ/mol,非常接近。所以小分子沿自身纵的轴旋转也无需再考虑。

2.3.5 活化能计算结果分析

在表 1 中,小分子在自由状态下的反应虽然可在较高水平上考察,但为比较计,自由状态下的反应也采用了和在杯芳烃中完全相同的计算方法。由表 1 可见,在已讨论的 7 个模型中,3-环丁烯砜在杯芳烃内相中的分解活化能都相对自由状态下有所升高。排除反应物能量过高、活化能过大的 U 模型,在其余 6 个模型中,小分子在反应器内相中反应的活化能比自由状态下最少高出约 7.3 kJ/mol(D2 型),最多高出约 21.5 kJ/mol(V3 型),平均高出约 17.0 kJ/mol。

分解活化能升高导致 3-环丁烯砜分解更困难,该结果与实验现象相符;但反应的活化能本身不大,且反应放入分子反应器前后活化能改变的幅度也较小。据此判断,文献报道的分解温度提高 50℃ 以上应更多地归因于杯芳烃对分解产物溢出的限制性作用,即 3-环丁烯砜在杯芳烃内实际的分解温度相比其自由状态时高得并不多,但反应器壁阻碍了分解产物及时逃逸出体系。因此可把 180~215℃ 称为分解反应的表现分解温度,而实际分解温度比之要低。

2.4 相互作用能及变形能

在 V1 模型的 IRC 路径上均匀取点,依据以下两式计算杯芳烃与其内相中小分子之间的相互作用能 E_{int} 和杯芳烃的变形能 E_{def} :

$$E_{\text{int}} = E_{\text{a@b}} - (E_{\text{a(b)}} + E_{\text{(a)b}}) \quad (1)$$

$$E_{\text{def}} = E_{\text{b}} - E_{\text{b(Opted)}} \quad (2)$$

式中 a、b 和 a@b 分别表示 IRC 路径上被包结的小分子、不含小分子的杯芳烃和内含小分子的杯芳烃未经优化的非稳定构型, b(Opted) 表示内腔不含小分子且经优化后的杯芳烃稳定构型, $E_{\text{a(b)}}$ 和 $E_{\text{(a)b}}$ 分别表示考虑了基组重叠误差(BSSE)之后 a 和 b 的能量。

由图 3 可知,在反应过程中杯芳烃变形能的变化幅度很小,一直在 55~58 kJ/mol 之间;而相互作用能则发生了显著变化,在过渡态区域主客体之间的相互排斥能由约 35 kJ/mol 迅速增加到约 64 kJ/mol。但当 3-环丁烯砜分解后,产物 SO_2 和丁二烯

在杯芳烃内相中的相对位置将重新调整,导致相互排斥作用下降。有趣的是,在过渡态时杯芳烃的变形能回落到反应的起始状态,而相互排斥能较起始时升高约 10 kJ/mol。考虑到 3-环丁烯砜在自由状态与包结态时具有非常类似的结构特征,由此可以认为,包结态 3-环丁烯砜分解活化能的增加,主要源自相互排斥能的增加,即主客体之间相互作用能的改变是调节反应活化能的主要因素。这与我们讨论包结态环己烷构象翻转所得结论一致^[10]。

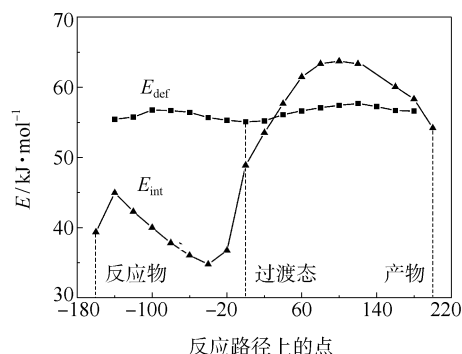


图 3 V1 模型中主客体分子间的相互作用能及反应器的变形能随反应路径的变化曲线 (能量校正方法为 B3lyp/6-31g*)

Fig. 3 The interaction energies of the host-guest system and the deformation energies of the carcerand along the reaction path in Model V1 (the energy correction method is B3lyp/6-31g*)

3 结论

在定性分析杯芳烃以及 3-环丁烯砜结构特征的基础上,经过 7 个反应通道的定量计算,结果表明 3-环丁烯砜在杯芳烃分子反应器内相中能够发生分解反应生成丁二烯和 SO_2 ,活化能较自由状态下有所升高,平均升高约 17 kJ/mol。主客体分子间的排斥作用所导致的分解活化能增加,使得 3-环丁烯砜分解的难度有所加大,需要更高的反应条件,这与文献报道的表现分解温度提高的实验现象吻合。但鉴于活化能升高幅度较小,实验上表现分解温度的大幅提高应归因于分子反应器对产物溢出的限制作用。通过分析主客体的相互作用能及分子反应器的变形能可知,分子反应器的变形能在整个分解过程中几乎保持不变,但主客体分子之间的相互排斥能变化明显,说明相互作用能是影响反应活化能的主要因素。

参考文献:

- [1] 胡旭波, 钟振林, 卢雪然, 等. 杯芳冠醚研究进展[J]. 化学通报, 1997, 60(4): 18–25.
- [2] van Wageningen A M A, Timmerman P, van Duynhoven J P M, et al. Calix[4]arene-Based (Hemi)carcerands and Carceplexes: Synthesis, Functionalization, and Molecular Modeling Study[J]. Chem Eur, 1997, 3: 639–654.
- [3] HyperChem 5.01 [CP], Hypercube Inc, Waterloo, Canada, 1996.
- [4] Stewart J J P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. method[J]. J Comp Chem, 1989, 10: 209–220.
- [5] Fukui K. A Formulation of the reaction coordinate[J]. J Phys Chem, 1970, 74: 4161–4163.
- [6] Lee C, Duman Parr R G. Development of the collesalvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Phys Rev B, 1988, 37: 785–789.
- [7] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange[J]. J Phys Chem, 1993, 98: 5648–5652.
- [8] Boys S F, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors[J]. Mol Phys, 1970, 19: 553–566.
- [9] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B. Gaussian03, Revision C 02 [CP]. Gaussian Inc, Wallingford CT, USA, 2004.
- [10] Wang Ju, Yang Zuoyin, Wang Xiuli, et al. Theoretical study on conformational conversion of cyclohexane inside two cylindrical molecular capsules[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2006, 772: 39–44.

Theoretical study of the decomposition reaction of 3-sulfolene in the inner phase of a calix[4]arene-based carcerand

WANG YiQiu YANG ZuoYin ZHANG JingChang CAO WeiLiang

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Molecular dynamics simulations and quantum chemical methods have been employed to study the thermal decomposition reaction of 3-sulfolene in the inner phase of a calix[4]arene-based carcerand. The calculated activation energy of the decomposition reaction of 3-sulfolene inside the carcerand is slightly higher than that of the free species, which is consistent with experimental observation. On the basis of a study of the interaction energies of the host-guest system and the deformation energies of the carcerand, it was shown that the difference in activation energy is due to the repulsion between the host and guest molecules.

Key words: calix[4]arene-based carcerand; 3-sulfolene; supermolecular system; quantum chemical computation

熔盐辅助煅烧法制备纳米 MgO

施利毅¹ 韩丹丹²

(上海大学 1. 纳米科学与技术研究中心; 2. 环化学院, 上海 200444)

摘要: 以无水硫酸镁、氨水和月桂酸钠作为原材料, 采用醇水体系一步法制备了表面修饰纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 经熔盐 LiNO_3 辅助煅烧制备纳米 MgO 。用 XRD 和 FT-IR 表征前驱物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的结构及形貌, 通过 TG-DTA 确定煅烧温度, 用 XRD 和 TEM 对纳米 MgO 的结构和形貌进行表征。讨论了氨水浓度、氨水用量、煅烧温度、煅烧时间和熔盐添加量对纳米 MgO 颗粒尺寸和硬团聚程度的影响。初步认为纳米 MgO 是通过成核、长大过程形成的。通过调控煅烧时间、煅烧温度、熔盐比例, 可以将 MgO 平均粒径有效控制在 20~100 nm 范围。

关键词: 纳米 MgO ; 熔盐法; 煅烧

中图分类号: TQ132.2

引言

纳米 MgO 在陶瓷、搪瓷、医学和航空材料上均有广泛的用途。纳米 MgO 超微粒子与高聚物等形成的复合材料具有良好的微波吸收系数, 可用作化妆品、油漆、香粉的充填材料、脂肪分解剂或医药品擦光剂^[1-2]。

熔盐法是一种在较低反应温度下和较短时间制备较纯净粉体的简便方法, 自 1973 年 Arendt^[3] 在熔盐中合成氧化物陶瓷 BaFe_2O_9 以来, 关于熔盐法合成氧化物陶瓷材料的研究被不断报道。如赵鹤云等^[4] 将 SnCl_4 、 NaBH_4 和 NaCl 、 KCl 或 KCl-NaCl 组成的 3 种微乳液混合发生反应制备 SnO_2 前驱物, 在熔盐环境中焙烧, 成功制备了 SnO_2 纳米棒; 王健等^[5] 采用 KNO_3 熔盐法制备了一系列平均粒径大小不同的 NiO 纳米晶体; 蔡宗英等^[6] 采用熔盐法合成 PbTiO_3 粉体, 通过调整熔盐用量及温度控制晶粒的尺寸和形貌。与传统固相法相比, 由于熔盐体系能够提供一个液相的环境, 使得各反应物的扩散系数提高, 因此其反应温度和反应时间均有明显下降。同时熔盐法制备氧化物时, 晶体生长可以在液相条件下进行, 晶体生长形态容易控制, 产品纯

度也较高^[5,7]。因此, 本工作在前人研究基础上, 将熔盐法应用于纳米 MgO 的制备, 此方法在 MgO 制备方面鲜有报道。

1 实验部分

1.1 原料

无水硫酸镁, 分析纯, 上海统亚化工科技发展有限公司; 氨水, 分析纯, 上海金山区兴塔美兴化工厂; 无水乙醇, 分析纯, 上海振兴化工一厂; 熔盐 (LiNO_3), 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司; 月桂酸钠, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 纳米 MgO 的制备

分别用去离子水和无水乙醇配制浓度为 0.3~0.6 mol/L 的硫酸镁醇水溶液和 4%~6% (质量分数) 氨水水溶液, 将一定量的月桂酸钠加入氨水中, 在 40℃ 时、5000 r/min 剧烈搅拌条件下, 缓慢将氨水溶液滴入硫酸镁醇水溶液中; 待沉淀反应完全后继续搅拌陈化 2 h, 抽滤并充分洗涤沉淀物, 在 100℃ 条件下真空干燥 24 h 得到 MgO 前驱物; 将前驱物与熔盐按不同物质的量比例充分研磨混合, 并在不同温度 (300~550℃) 下进行煅烧, 冷却后用去离子水和无水乙醇充分洗涤、过滤、干燥, 即可得到所需的纳米 MgO 粉体^[8]。

1.3 产物的分析和表征

用 JEM-1200EXII 型透射电子显微镜 (TEM) 观察颗粒的尺寸、形貌和粉体硬团聚程度; 用 D-MAX-2200 型 X-射线衍射仪 (XRD) 分析粉体物相, 并依据 Debye-Scherrer^[9] 公式计算平均晶粒尺寸; 用

收稿日期: 2008-02-26

基金项目: 上海市科委产学研联盟专项 (065211027); 上海市科委创新团队 (06DZ05902); 上海市科委优秀学科带头人计划 (07XD14014)

第一作者: 男, 1963 年生, 教授

E-mail: shiliyi@shu.edu.cn

STA409PCLuxx 型综合热分析仪测定前驱物热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 前驱物的 XRD 分析

图 1 为采用 1.2 节条件下制备的 MgO 前驱物的 XRD 谱图。图中标出了各个晶面所对应的衍射峰,与 JCPDS Card No.7-239 完全一致,不存在其他杂质峰,说明制备的前驱物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。依据 Debye-Scherrer^[9] 公式计算得到其平均晶粒尺寸为 25.78 nm。

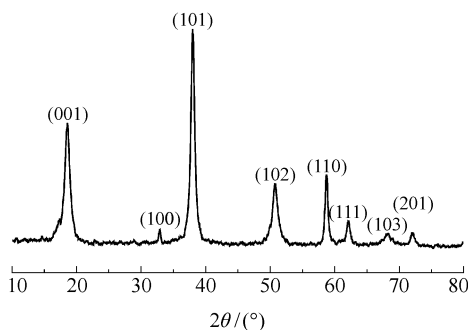


图 1 前驱物的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the precursor

2.2 前驱物的 TG-DTA 分析

前驱物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的煅烧是合成纳米 MgO 的关键步骤。煅烧温度太低, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不能完全分解;温度过高,会使 MgO 粒子长大。因而在保证 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解完全的基础上,煅烧温度越低越好。

图 2 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 TG-DTA 曲线。由 TG 曲线可知:在 200℃ 以下, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 失重率约 1.35%, 主要是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 失去表面的吸附水;当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 加热到 450℃ 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的失重率为 28.38%, 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 理论质量损失 30.88% 基本吻合, DTA 曲

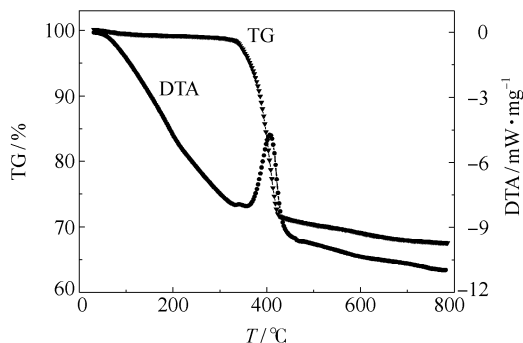


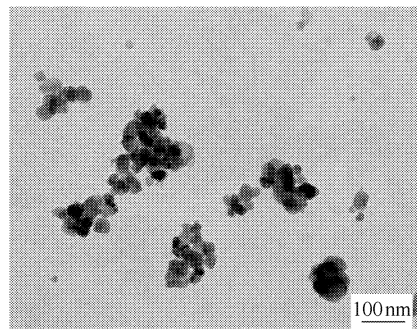
图 2 前驱物的 TG-DTA 图

Fig. 2 TG-DTA curves of the precursor

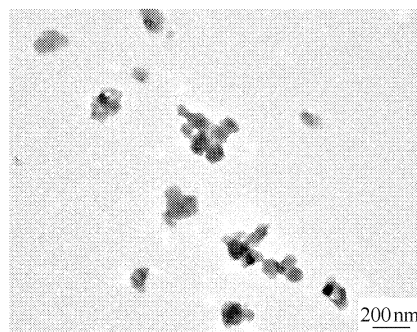
线在 412.3℃ 左右有一个较大的吸热峰,这是由于样品在热分解过程失去水分子生成 MgO 吸收热量造成的。熔盐的选取原则为其熔点要低于前驱物的分解温度,煅烧温度要高于前驱物的分解温度,并小于熔盐自身的分解温度,从而保证产物能在液相的条件下形核生长,而又不至于前驱物分解而失去效应。 LiNO_3 的熔点为 254℃,分解温度为 600℃。根据以上分析结果,本实验选取 LiNO_3 为熔盐,煅烧温度确定在 300~550℃^[10]。

2.3 氨水用量对产物微晶的影响

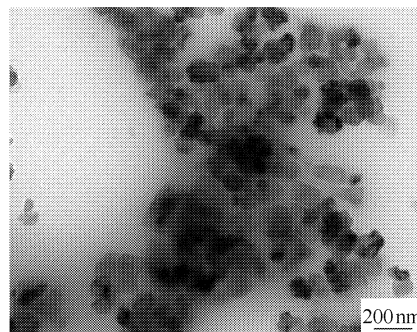
当 $n(\text{Mg}(\text{OH})_2):n(\text{氨水}) = 1:2, 1:3, 1:5$ 时,固定 $m(\text{Mg}(\text{OH})_2):m(\text{LiNO}_3) = 1:5$,在 550℃ 温度下煅烧 3 h 所得产物 TEM 图片如图 3 所示。



(a) $n(\text{Mg}(\text{OH})_2):n_{\text{氨水}} = 1:2$



(b) $n(\text{Mg}(\text{OH})_2):n_{\text{氨水}} = 1:3$



(c) $n(\text{Mg}(\text{OH})_2):n_{\text{氨水}} = 1:5$

图 3 不同氨水用量所得 MgO 微晶的 TEM 图像

Fig. 3 TEM micrographs of MgO micro-crystals obtained with different amounts of ammonia liquor

从图 3a 可以看出,当 $n(\text{Mg}(\text{OH})_2):n(\text{氨水})=1:2$ 时,产生的 MgO 尺寸很小;当 $n(\text{Mg}(\text{OH})_2):n(\text{氨水})=1:3$ 时,图 3b 中显示的是比较规则的球状结构,但是尺寸增大;当 $n(\text{Mg}(\text{OH})_2):n(\text{氨水})=1:5$ 时,图 3c 中显示团聚现象开始明显。不同氨水用量下制备得到 MgO 的粒径不同,主要是因为不同氨水用量下溶液中的 pH 值不同,导致颗粒表面的 ξ 电位不同,颗粒之间的排斥能不同所致。当氨水用量较少时,颗粒表面的 ξ 电位较大^[11],粒子间的排斥力强而处于高分散状态,抑制了颗粒间的团聚,使得前驱体的颗粒较小,因而煅烧后得到的 MgO 平均粒径相对较小;随着氨水用量的增加,不但可以保证沉淀反应的完全,而且可以保证体系始终处于比较高的 pH 范围,使前驱物粒子表面保持带负电荷,避免了二次团聚,生成的前驱物颗粒尺寸较小^[12],但是相同的煅烧温度会导致 MgO 异常长大或进一步形成团聚。因此,要确保沉淀颗粒的均匀性,必须控制沉淀过程中反应体系的氨水用量,可以得到不同粒径的 MgO。

2.4 氨水浓度对产物颗粒尺寸的影响

固定 $m(\text{Mg}(\text{OH})_2):m(\text{LiNO}_3)=1:5$,在不同氨水浓度下,550℃煅烧 3 h 所得产物 TEM 图片如图 4 所示。当 $w(\text{氨水})=2\%$ 时,所得纳米 MgO 粒径比较均匀,颗粒大小约 20~100 nm,分散性较好,如图 4(a) 所示。随着氨水浓度增加,粒径逐渐变小,但团聚现象明显加重,如图 4(b)、(c) 所示。这是因为颗粒度受溶液中反应物浓度影响很大,在沉淀反应其他条件不变的情况下,反应物的浓度变化也就是反应体系中产物的过饱和度的变化。当氨水浓度较低时,溶液中前驱体过饱和度小,成核速度小于或与晶体生长速度相当,由此获得的前驱体晶粒较大,由于晶核的形成速率变慢,因而有了足够的时间使晶核充分生长,促进了其生长的有序性和均匀性。煅烧后得到的 MgO 粒径比较均匀,分散性较好。反之,氨水浓度越高,溶液中前驱体的过饱和度越大,分散度越大,越有利于成核过程,成核过程大于晶体生长过程,容易得到细小的颗粒。但是当前驱物晶核的形成速率远大于其生长速率,其微观形貌无序性较大,形成的微片不规则,生长不均匀^[13-15],因此煅烧后得到的 MgO 虽然粒径变小,但是团聚现象加重。

2.5 煅烧时间对产物微晶结构的影响

固定 $m(\text{Mg}(\text{OH})_2):m(\text{LiNO}_3)=1:5$,分别在

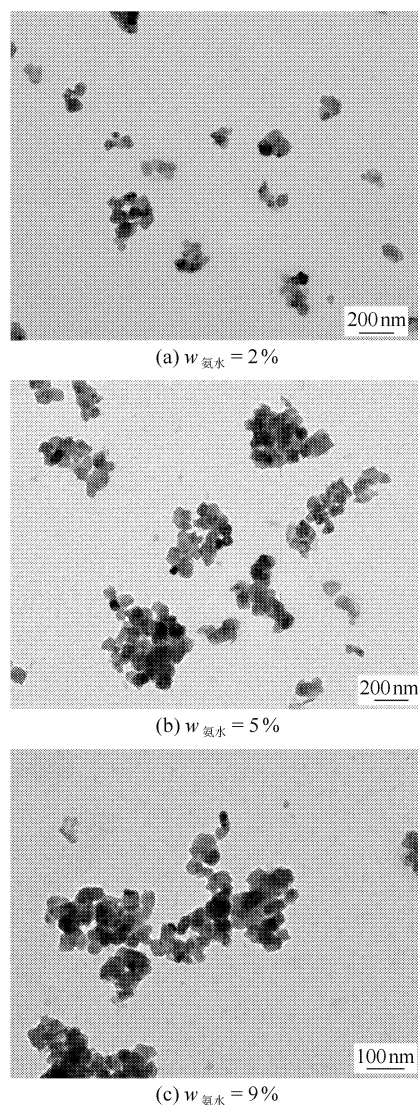


图 4 不同氨水浓度所得 MgO 微晶的 TEM 图像

Fig. 4 TEM micrographs of MgO micro-crystals obtained with different concentrations of ammonia liquor

550℃温度下煅烧 1 h、2 h、3 h 和 4 h,所得 MgO 纳米粉体的 XRD 谱图及其对应的平均晶粒尺寸计算值如图 5 所示。图 5(a) 中标出了各个晶面所对应的衍射峰,不同煅烧时间均生成了单一的六方 MgO 纳米晶(JCPDS Card No. 75-447),不存在其他杂质峰,说明熔盐在洗涤过程中基本上被洗涤清除,同时乙醇的加入没有改变晶体的结构。从图 5(a) 还可以看出,煅烧 1 h 后即可得到晶型完好的 MgO 微晶,说明在熔盐环境中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解反应较快,即使在较短的煅烧时间,也有大量的纳米 MgO 生成。从图 5(b) 看出,随着煅烧时间的延长,衍射峰变得尖锐,表明 MgO 微晶的平均晶粒尺寸将有一

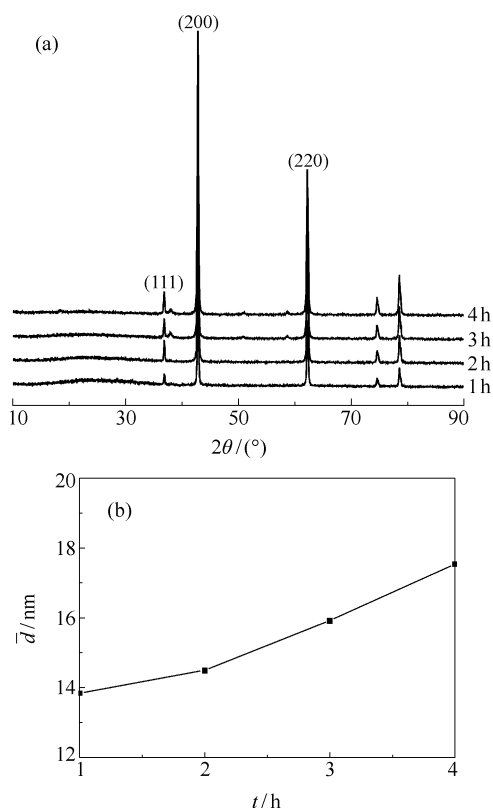


图5 不同煅烧时间对 MgO (a)形貌和(b)平均晶粒大小的影响

Fig. 5 Influence of different calcination times on (a) morphology of crystallite grains and (b) average crystal size of MgO

定程度的增大,符合晶体生长规律。

2.6 煅烧温度对 MgO 颗粒大小和形貌的影响

煅烧温度对产物的颗粒大小和形貌起着很关键的作用。固定 $m(\text{Mg}(\text{OH})_2) : m(\text{LiNO}_3) = 1 : 5$, 分别在 350 °C、450 °C、550 °C 温度下煅烧 3 h, 得到不同的纳米微晶 XRD 和 TEM 图谱如图 6、7 所示。从图 6 中可看出, 随着煅烧温度的升高, X 射线衍射强度在增大, 并表现出某些晶面优先生长趋势。(111)、(200)、(222)晶面的 X 射线衍射强度比其他晶面的 X 射线衍射强度较强, 说明在此温度范围 MgO 纳米微晶主要沿这 3 个晶面生长。当煅烧温度为 350 °C 时, 所得到的是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgO 的复合粉体; 当温度为 450 °C 时, XRD 峰形逐渐清晰且增强, 杂峰减少; 而随煅烧温度的继续升高到 550 °C 时, MgO 微晶的峰强不断增加, 半峰宽逐渐减小, 不存在杂峰, 说明温度升高有利于 MgO 微晶的形成, 此结果与图 7 中 TEM 照片结果相符。

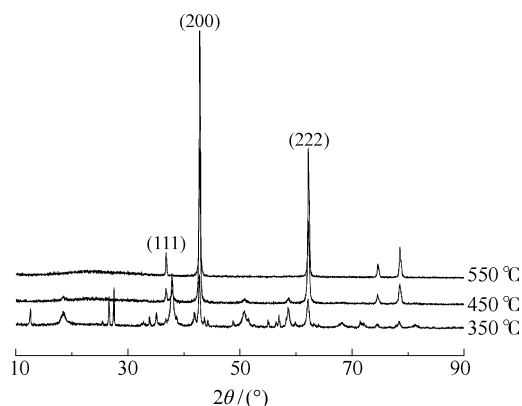
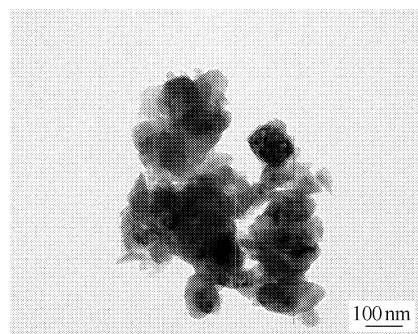
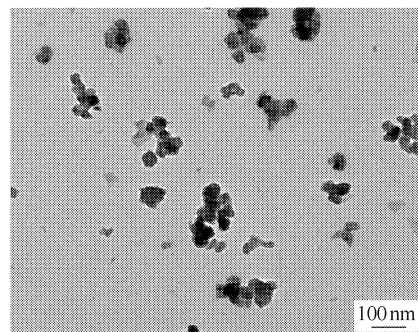


图6 不同煅烧温度下所得 MgO 微晶的 XRD 图

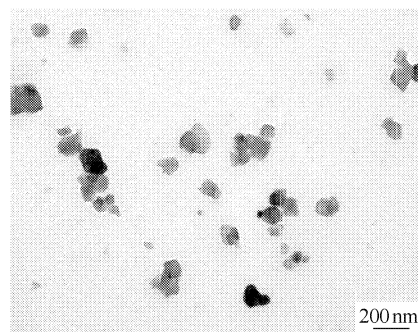
Fig. 6 XRD patterns of MgO micro-crystals calcined at different temperatures



(a) 350 °C



(b) 450 °C



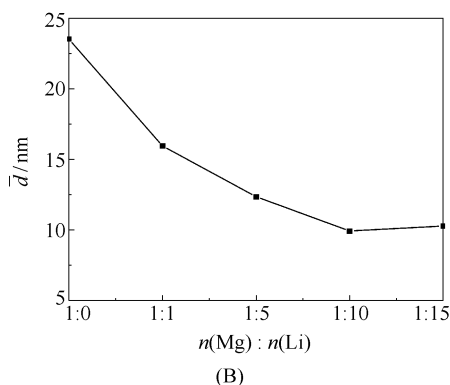
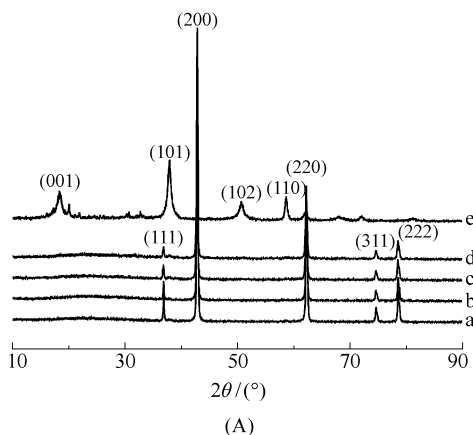
(c) 550 °C

图7 不同煅烧温度所得 MgO 微晶的 TEM 图像

Fig. 7 TEM micrographs of MgO micro-crystals calcined at different temperatures

2.7 熔盐比例对 MgO 微晶结构和晶粒大小影响

改变熔盐 LiNO_3 的添加量以便考察其对 MgO 晶粒生长的影响。分别将前驱物与 LiNO_3 按 $n(\text{Mg}):n(\text{Li})$ 为 1:1、1:5、1:10、1:15 充分研磨混合,在 550 °C 煅烧 3 h,图 8(A)为上述条件下得到样品的 XRD 图。图 8(A)中标出了各个晶面所对应的衍射峰,因此可见,不同熔盐比例下均反应生成了单一的六方 MgO 纳米晶,不存在其他杂质。利用 Debye-Scherrer^[9]公式估算平均晶粒尺寸,其结果如图 8(B)显示。当 $n(\text{Mg}(\text{OH})_2):n(\text{LiNO}_3) = 1:1$ 时, MgO 微晶的平均晶粒为 15.98 nm;随着熔盐比例增加到 1:5 时, MgO 微晶的平均晶粒尺寸减小到 12.98 nm;当熔盐比例继续增加到 1:15 时,晶粒尺寸为 10.29 nm,变化不大。图 8(A)中的 e 线是前驱物直接煅烧后的 XRD 图,所得样品是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgO 的复合粉体,平均晶粒尺寸为 23.52 nm。这主



$n(\text{Mg}):n(\text{Li})$: (a) 1:1; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 不加熔盐

图 8 不同比例 LiNO_3 对(A)MgO 晶型和(B)平均晶粒大小的影响

Fig.8 Effect of different molten salt ratios on (A) crystal structure and (B) average crystal size of MgO

要因为当熔盐含量低时,反应前驱体周围的熔盐不足以在前驱体周围形成较稳定的微环境,增加了 MgO 微晶接触生长的机会,因此 MgO 微晶的平均晶粒尺寸相对较大;当熔盐比例达适当值后,反应物周围构成了稳定的微液环境,既控制了 MgO 微晶的晶粒尺寸,又利于微晶均匀生长;而当熔盐比例进一步增加时,熔盐形成的微环境已经稳定,对 MgO 的晶粒尺寸影响不大,因此选择合适的熔盐比例,既有利于晶粒尺寸的控制,又可以降低熔盐消耗量。

3 结论

(1)以硫酸镁溶液作为金属盐溶液,在醇水体系中采用氨水沉淀法制备了 MgO 前驱物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,加熔盐辅助煅烧后可得到纳米 MgO。

(2)制备纳米 MgO 最适宜的煅烧条件为:前驱物与熔盐的比例为 1:5,在 550 °C 下煅烧 3 h,可得到颗粒直径为 12.98 nm 的纳米 MgO 微晶。由该条件所得的样品粒径较小,结晶性、分散性良好。

(3)通过调控煅烧条件,可以将 MgO 平均粒径有效控制在 20~100 nm 范围。其工艺过程简单,产品质量稳定。

参考文献:

- [1] Niu Haixia, Yang Qing, Yu Fei, et al. Simple synthesis of single-crystalline nanoplates of magnesium oxid[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2006, 19(5): 438-442.
- [2] Aramendia M A, Borau V, Jiménez C, et al. Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium oxide and their catalytic activity in the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction[J]. Applied Catalysis A: General 2003, 244: 207-215.
- [3] Arendt R H. Molten salt synthesis of single magnetic domain $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ crystals[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1973, 8(4): 339-347.
- [4] 赵鹤云,杨留方,朱文杰,等. SnO_2 纳米棒的制备及表征[J]. 功能材料, 2005, 36(2): 260-266.
- [5] 王健,邓小芝,邱新平,等. 熔盐法合成 NiO 纳米微晶[J]. 无机化学学报, 2006, 22(10): 1875-1878.
- [6] 蔡宗英,邢献然,刘桂荣,等. 熔盐法合成 PbTiO_3 粉体及其表征[J]. 金属学报, 2006, 42(1): 109-112.
- [7] 张冰,曹传宝,徐亚杰,等. 熔盐法合成莫来石晶须[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 277-280.
- [8] Yan Chenglin, Xue Dongfeng, Zou Longjiang. Fabrication of hexagonal MgO and its precursors by a homoge-

- neous precipitation method[J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41: 2341–2348.
- [9] 王相田, 郑乾, 汪瑾, 等. 高纯纳米氢氧化镁制备工艺[J]. 化工学报, 2005, 56(7): 1360–1362.
- [10] Li Binjie, Zhang Yudong, Zhao Yanbao, et al. A novel method for preparing surface-modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanocrystallites[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 452–453: 302–305.
- [11] 李强, 高濂, 栾伟玲, 等. 纳米 ZnO 制备工艺中 ξ 电位与分散性的关系[J]. 无机材料学报, 1999, 14(5): 813–817.
- [12] 宋锡瑾, 宣锋, 王杰. 纳米氢氧化镁的制备[J]. 应用基础与工程科学学报, 2006, 14(4): 523–528.
- [13] 陈敏涛. 白云石制备纳米氢氧化镁及特殊形貌纳米氧化镁的研究[D]. 长沙: 中南大学, 1998.
- [14] 徐宝强. 阻燃级超微氢氧化镁的制备研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- [15] Khairallah F, Glisenti A. Synthesis, characterization and reactivity study of nanoscale magnesium oxide[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 274(1–2): 137–147.

Synthesis of MgO nano-crystallite powders by a molten salt method

SHI LiYi HAN DanDan

(1. Research Center of Nanoscience and Nanotechnology;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Surface modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles have been synthesized by a one-step process using magnesium sulfate, ammonia liquor and sodium laureate as raw materials in alcohol-water systems. MgO nano-crystallite powders were subsequently synthesized by calcination of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precursor using a molten salt method; this process was carried out at different temperatures, for different times, and with different molten salt contents. The structure and morphology of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precursor were characterized by XRD and FT-IR. The effects of varying the calcination temperature and molten salt type were studied by TG-DTA analysis. The structure and appearance of the nanometer-scale MgO were studied by TEM and XRD. The effects of varying ammonia liquor content, ammonia liquor concentration, annealing temperature, annealing time and molten salt content on MgO nano-crystallite powder were investigated. The mechanism of formation of MgO is discussed in terms of nucleation and growth processes. It was found that the average crystallite sizes of the resulting MgO powders could be effectively controlled in the range 20–100 nm by changing the calcination temperature, calcination time and molten salt content.

Key words: MgO nano-crystal; molten salt method; calcination

聚氨酯表面 ATRP 接枝甲基丙烯酸二甲胺基乙酯

吕斌 姜立忠 吴战鹏 杨小平 武德珍*

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

摘要: 通过与 2-溴代异丁酰溴(BiB)反应,在臭氧(O₃)处理过的聚氨酯(PU)表面引入 α 碳上带酯基的烷基溴代物;在此基础上引发原子转移自由基聚合(ATRP),制备聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(PDMAEMA)。采用水接触角、X 射线光电子能谱(XPS)、全反射红外光谱(ATR-FTIR)、凝胶渗透色谱(GPC)等表征测试手段对 PU 表面处理和接枝过程进行了研究。结果表明:O₃ 处理 23 min 时,PU 薄膜表面亲水性最好;在 PU 薄膜表面成功接枝上 PDMAEMA 分子链,分子量及其分布(PDI)分别为 4.85×10^4 和 2.095。

关键词: 聚氨酯;甲基丙烯酸二甲胺基乙酯;臭氧处理;原子转移自由基聚合

中图分类号: TQ323.8

引言

聚氨酯(PU)具有较高的拉伸强度,良好的耐磨损性、抗挠曲性和耐微生物能力,使其在医学领域得到广泛地应用,成为制造人工心脏、人工血管、医用导管的主要材料之一^[1-2]。但现有 PU 材料尚不能满足心血管系统临床应用的高标准。为满足长期与血液相接触的要求,PU 的抗凝血性需进一步提高^[3-5]。

在 PU 薄膜表面引入亲水性侧链,增加其亲水性,可减少血浆蛋白的吸附,提高抗凝血性。臭氧(O₃)具有较强的氧化能力,已广泛应用于聚合物表面的改性和活性基团的引入^[6-7]。甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)是一种应用非常广泛的功能单体,其聚合物在弱酸性溶液中溶解性好、具有优良的抗血栓性能,广泛应用于抗凝血材料、药物载体的制备以及 DNA 的固定^[8-10]。Xu^[11]等采用紫外光照法引发 DMAEMA 在 PE 薄膜表面接枝聚合;Matyjaszewski^[12-15]等采用原子转移自由基聚合(ATRP)在玻璃和纸表面接枝上 DMAEMA 分子链。本文通过 PU 表面 O₃ 处理引入过氧化基团,再将其转换成烷基溴代物引发 ATRP 反应,实现 DMAE-

MA 在 PU 表面的接枝聚合,进一步扩大了聚氨酯在生物和医学领域的应用前景。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA),东京化成工业株式会社; α -溴异丁酸乙酯(EBiB)、2-溴代异丁酰溴(BiB),Acros 公司;硼氢化钠(NaBH₄),2,2'-联吡啶(2,2'-dipyridyl),北京化学试剂公司;溴化亚铜,国药集团化学试剂有限公司;甲醇、乙醇、甲苯、氢氧化钠,北京化工厂;N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc),天津市福晨化学试剂厂。以上试剂均为分析纯。PU 薄膜,医用级,东莞鼎丰聚氨酯有限公司。氧气、高纯氩气(99.999%),河北省香河市瑞龙气体厂。

DHX-SS-1G 型臭氧发生仪,哈尔滨久久电化学工程技术有限公司。

1.2 ATRP 引发剂的制备

将 PU 薄膜裁成 30 mm × 30 mm 的试片,置于 CH₃CH₂OH 溶液中,超声洗涤 10 min,室温干燥。放入恒温 30℃ 的反应瓶中,通入流量为 300 L/h 的臭氧/氧气(O₃/O₂)混合气体^[6-7](O₃ 含量为 0.036 g/L),室温下真空脱气 1 h。称取 1 g NaBH₄,0.03 g NaOH,溶解于 10 mL CH₃CH₂OH/H₂O(体积比为 1:1)中,制成 NaBH₄ 混合溶液。将 O₃ 处理后的 PU 薄膜浸入该溶液中,反应 20 min,去离子水冲洗,室温下真空干燥 12 h。把预处理好的 PU 薄膜浸入 20 mL BiB/C₆H₅CH₃(体积比为 1:1)溶液中,室温下反

收稿日期:2008-03-06

基金项目:国家“863”计划(2007AA03Z537);国家自然科学基金(50573007)

第一作者:男,1982年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: wdz@mail.buct.edu.cn

应 7 h, 大量 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 冲洗, 得到 ATRP 引发剂——表面接枝烷基溴的 PU 薄膜(记作 PU-Br)。

1.3 PU 表面 ATRP 接枝聚合

将 PU-Br、“牺牲”引发剂 EBiB 0.124 mL、催化剂 CuBr 0.085 g、配体 bpy 0.186 g(即 $n(\text{EBiB}):n(\text{CuBr}):n(\text{bpy}) = 1:1:2$)^[14]、单体 DMAEMA 10 mL 及溶剂 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 10 mL 加入 100 mL 反应瓶中并密封, 在冰水浴下, 反复抽真空-通 Ar 循环 5 次。置于 80 °C 油浴中反应 6 h, 将薄膜取出放入 CH_3OH 溶液中, 终止反应。去离子水洗涤, 室温下真空干燥至恒重, 得到比纯 PU 膜体积略有溶胀、颜色稍黄、表面接枝改性的 PU 薄膜(记作 PU-g-PDMAEMA)。

ATRP 反应停止后, 将溶液冷却至室温, 通过碱性 Al_2O_3 柱, 得到澄清溶液; 再用 CH_3OH 沉淀, 得到由 EBiB 引发聚合的、无色、透明的 PDMAEMA。

1.4 表征

水接触角由 OCA 20 型视频接触角测定仪(德国 DataPhysics 公司)测定; X 射线光电子能谱由 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Electron Corporation)测定; 全反射红外光谱由 NEXUS 670 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)测定; PDMAEMA 的分子量及其分布由 GPC515-2410 System(美国 Waters 公司)测定。

2 结果与讨论

2.1 O_3 处理后 PU 薄膜表面的亲水性能

O_3 处理时间与 PU 薄膜表面水接触角的关系如图 1 所示。

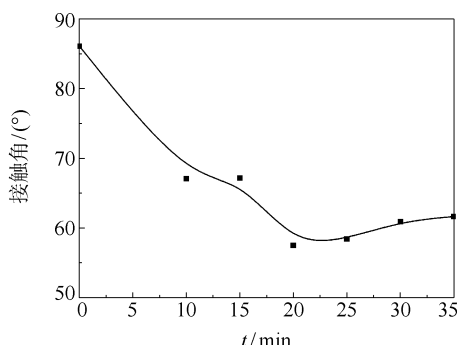


图 1 O_3 处理时间与 PU 薄膜表面水接触角关系曲线

Fig. 1 Time dependence of water contact angle

从图 1 可以看出, 纯 PU 薄膜表面水接触角约为 86°, 随着 O_3 处理时间增加, 水接触角逐渐下降,

在 23 min 时出现最低值(约为 58°), 此时聚合物表面亲水性最好; 随后, 水接触角又随处理时间的延长而略有增加。

有研究表明^[16], 聚合物表面 O_3 氧化后亲水性改善, 是由其表面化学组成和结构变化引起的。 O_3 作为氧化剂应用于聚合物表面改性的化学反应方程式见文献[16]。

氧化反应主要发生在 PU 表面叔 H 上, 叔 C 原子上的 H 被氧化, 产生大分子自由基, 而后与 O_2 反应生成 $-\text{C}=\text{C}-$, 其中 $-\text{C}=\text{C}-$ 是伴随 O_3 氧化过程而生成的, 随后再被 O_3 氧化分解成 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-$ 以及 $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 等基团^[6-7]。这些活性基团改善了 PU 表面的亲水性, 水接触角下降; 处理时间继续延长, PU 薄膜表面结构被 O_3 的强氧化性破坏, 导致其水接触角此时不降反升。

2.2 PU-Br 薄膜 X 光电子能谱(XPS)分析

PU 薄膜表面烷基溴代物引入前后 XPS 分析如图 2 所示。

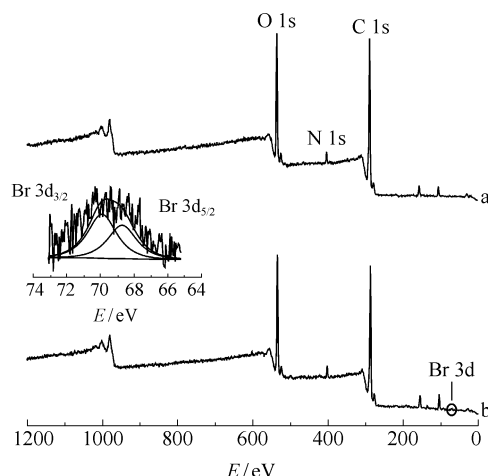


图 2 PU(a)和 PU-Br(b)薄膜表面的 XPS 谱

Fig. 2 Wide scan XPS of the pure PU film (a) and the PU-Br film (b)

图 2a 为纯 PU 薄膜的 wide scan 谱, 结合能 285 eV、400 eV 和 530 eV 处分别对应 C 1s、N 1s 和 O 1s 的特征峰; 图 2b 为 PU-Br 的 wide scan 谱, 与图 2a 相比, 除 C 1s、N 1s 和 O 1s 峰外, 在结合能 69 eV 附近出现 Br 特征峰。从图 2 中可看出, 纯 PU 薄膜上没有 ATRP 反应引发剂 Br 的特征峰; 与 BiB 反应后, 在 68.5 eV 和 69.5 eV 处出现 Br 3d_{5/2} 和 Br 3d_{3/2} 的特征峰。通过对纯 PU 和 PU-Br 薄膜表面的 XPS 分析, 表明 Br 以共价键方式接枝到 PU 表面。

2.3 PU-g-PDMAEMA 的 ATR-FTIR 分析

PU-g-PDMAEMA 的 ATR-FTIR 谱图示于图 3。

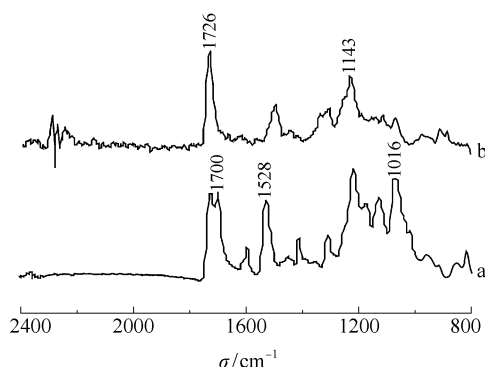


图3 PU(a)和 PU-g-PDMAEMA(b)的 ATR-FTIR 谱图

Fig.3 ATR-IR spectra of the pure PU film (a) and PU-g-PDMAEMA film (b)

从图 3 可以看出, a 谱图中对应的峰位置: 1700 和 1726 cm^{-1} 处双峰是 PU 中 —C=O 的吸收峰, 1528 cm^{-1} 处是 PU 结构中 —N—H 的振动吸收峰, 1016 cm^{-1} 处是乙酯基特征峰。与 a 相比, ATRP 反应后 b 谱图中出现明显的新特征峰: 1143 cm^{-1} 处对应 DMAEMA 中 —C—O— 吸收峰; 同时, 1700 和 1726 cm^{-1} 处 —C=O 双峰变成单峰, 1528 cm^{-1} 处 —N—H 振动吸收峰和 1016 cm^{-1} 处乙酯基峰强度减弱。通过对 ATR-FTIR 谱图的分析, 说明 PU-Br 薄膜表面已成功引发 ATRP 反应, 接枝上 PDMAEMA 分子链。

2.4 PDMAEMA 的分子量及其分布

在同一体系中, “牺牲”引发剂与 PU 表面烷基溴代物的引发能力相似, 所得 PDMAEMA 的分子量及其分子量分布(PDI)具有相应的可比性^[17]。

通过 GPC 测试可知, 实验制得 PDMAEMA 的数均分子量(M_n)约为 4.85×10^4 , PDI 为 2.095。与传统 ATRP 反应相比, 表面引发 ATRP 反应制得的聚合物的 PDI 结果较大, 分析原因可能是^[14, 17]: 首先, 反应过程中, PU-Br 容易发生卷曲、折叠, 导致表面烷基溴代物的引发效率不同; 其次, 为避免对 PU 表面造成损坏, 实验过程中没有使用搅拌, 造成反应体系存在浓度差异; 另外, 配体及催化剂的选择对 PDI 结果也有所影响。

综上所述, 本实验 GPC 结果表明 DMAEMA 已成功在 PU 薄膜表面发生 ATRP 聚合反应, 生成 PDMAEMA 分子链, PDI 处于表面引发 ATRP 反应

的合理范围内。

3 结论

(1) 通过 O_3 氧化可在成品 PU 薄膜表面引入亲水性的活性基团; 薄膜亲水性随 O_3 处理时间的延长而增加, 23 min 时亲水性最好, 随后略有减小。

(2) XPS 分析表明通过 EBiB 处理, 在成品 PU 薄膜表面成功引入卤素 Br。

(3) ATR-FTIR、GPC 分析说明, PU-Br 薄膜成功引发 ATRP 聚合反应, 在 PU 薄膜表面接枝上高分子量的 PDMAEMA 分子链。

参考文献:

- [1] 郭锦棠, 刘冰. 热塑性聚氨酯生物材料的合成及表面改性进展[J]. 高分子通报, 2005, 12(6): 43–50, 94.
- [2] Gary T H. Biodegradation of polyurethane: a review[J]. Int Biodeter & Biodegrad, 2002, 49(4): 245–252.
- [3] 孟洁, 许海燕. 生物材料与血液相互作用过程的研究进展[J]. 生物医学工程杂志, 2005, 22(6): 1271–1274.
- [4] McCloskey C B, Yip C M, Santerre J P. Effect of fluorinated surface-modifying macromolecules on the molecular surface of a polyether poly(urethane urea)[J]. Macromolecules, 2002, 35(3): 924–933.
- [5] Hsu S H, Chen W C. Improved cell adhesion by plasma-induced grafting of L-lactide onto polyurethane surface[J]. Biomaterials, 2000, 21(4): 359–367.
- [6] Zhai G Q, Kang E T, Neoh K G. Inimer Graft-copolymerized poly(vinylidene fluoride) for the preparation of arborescent copolymers and “surface-active” copolymer membranes[J]. Macromolecules, 2004, 37(19): 7240–7249.
- [7] 郭红霞, 王平, 陈翠仙, 等. 超高分子量聚乙烯微孔膜的亲水改性研究(I) 臭氧活化接枝反应及其表征[J]. 膜科学与技术, 2006(1): 7–10.
- [8] Funhoff A M, Monge S, Teeuwen R, et al. PEG shielded polymeric double-layered micelles for gene delivery[J]. Journal of Controlled Release, 2005, 102(3): 711–724.
- [9] Traitel T, Cohen Y, Kost J. Characterization of glucose-sensitive insulin release systems in simulated in vivo conditions[J]. Biomaterials, 2000, 21(16): 1679–1687.
- [10] Absolom D R, Zingg W, Neumann A W. Protein adsorption to polymer particles: role of surface properties[J]. J Biomed Mater Res. 1987, 21(2): 161–171.

- [11] Xu Z K, Dai Q W, Wu J, et al. Covalent attachment of phospholipid analogous polymers to modify a polymeric membrane surface: a novel approach [J]. *Langmuir*, 2004, 20(4): 1481 – 1488.
- [12] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled /“living” radical polymerization: Atom transfer radical polymerization in the presence of transition metal complexes [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20): 5614 – 5615.
- [13] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled / “living” radical polymerization: Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(23): 7901 – 7910.
- [14] Lee S B, Koepsel R R, Morley S W, et al. Permanent, nonleaching antibacterial surfaces. 1. Synthesis by atom transfer radical polymerization [J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(3): 877 – 882.
- [15] Lee S B, Russell A J, Matyjaszewski K. ATRP synthesis of amphiphilic random, gradient, and block copolymers of 2-(Dimethylamino) ethyl methacrylate and *n*-Butyl methacrylate in aqueous media [J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(5): 1386 – 1393.
- [16] 于建, 宋宗生. 臭氧氧化法对聚丙烯表面涂装性的改良 [J]. *合成树脂及塑料*, 1997, 14(3): 15 – 19.
- [17] Zeng F Q, Shen Y Q, Zhu S P, et al. Synthesis and characterization of comb-branched polyelectrolytes. 1. Preparation of cationic macromonomer of 2-(Dimethylamino) ethyl methacrylate by atom transfer radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(5): 1628 – 1635.

Preparation and characterization of poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) grafted on the surface of polyurethane films via atom transfer radical polymerization

LV Bin JIANG LiZhong WU ZhanPeng YANG XiaoPing WU DeZhen

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polyurethane (PU) films have been hydroxylated by ozone and chemical reduction, and then grafted with 2-bromoisobutryl bromide as the initiator for the atom transfer radical polymerization (ATRP) of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA). The elemental composition and chemical structure of the films were characterized by water contact angle measurements, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and attenuated total reflection-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy. The molecular weight and polydispersities (PDI) of the polymer chains were determined by gel permeation chromatography (GPC). The results showed that the PU film had the most effective hydrophilic surface after treatment with ozone for 23 min, with the molecular weight and PDI of the resulting polyDMAEMA being 4.85×10^4 and 2.095, respectively.

Key words: polyurethane; 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate; ozone treatment; ATRP

高分子量聚丙烯酸改性聚乙烯醇膜的耐水性能

张 兵 赵浩宇 邓建元*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 将高分子量聚丙烯酸(PAA)与聚乙烯醇(PVA)混合,制备成 PAA/PVA 混合膜并对其进行热处理。考察了 PAA 分子量及其含量对混合膜耐水性能的影响,研究了热处理工艺条件对混合膜在沸水环境下的保留率。结果表明,随着 PAA 分子量和在混合膜中含量的增加,混合膜的耐沸水性能显著提高;当 PAA 加入量为 30% (质量分数),热处理温度和时间分别为 160~180 ℃、3~15 min 时,混合膜的综合性能最佳;热处理后混合膜的玻璃化转变温度 T_g 提高到 102 ℃,有效扩大了膜的使用温度范围。

关键词: 聚乙烯醇(PVA); 聚丙烯酸(PAA); 高分子量; 膜; 耐水性

中图分类号: TQ320.721

引 言

聚乙烯醇(PVA)因其优异的成膜性能已在膜材料领域得到广泛应用^[1-3]。但由于 PVA 是水溶性聚合物,因此其膜材料的耐水性能较差,部分限制了使用范围。目前,改善 PVA 膜耐水性的常用方法是加入第二组份,即能与 PVA 中亲水性基团—OH 反应的物质,使其转化为不溶于水的基团。如加入醛类与—OH 反应生成缩醛^[2,4-5];加入多元羧酸类与—OH 在加热条件下酯化交联反应^[6-8]。近年来,鉴于水溶性聚合物聚丙烯酸(PAA)与 PVA 良好的相容性及环境友好性,已被较多地用于改善 PVA 膜的耐水性。但迄今为止,这些研究所采用的 PAA 的分子量均较低,一般不超过 200 万。

本文采用自制的高分子量 PAA(分子量高达千万级),将其与 PVA 水溶液混合成膜,经快速热处理后,制备了一种兼具亲水性及耐沸水性能的 PAA 改性 PVA 膜,拓宽了 PVA 膜材料的应用范围。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

聚乙烯醇(PVA), 1755, 北京益利精细化学品

有限公司;高分子量聚丙烯酸(PAA),自制^[9]。

CDR-1 型示差量热扫描仪(DSC),上海天平仪器厂;Nexus-670 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), Thermo Nicolet 公司;OCA20 型视频接触角测试仪, DataPhysics 公司;DHG-9036A 型电热恒温鼓风烘箱,上海东荣丰科仪器有限公司。

1.2 PAA/PVA 混合膜的制备

将一定质量 PVA 和蒸馏水投入圆底烧瓶中,在 90 ℃ 水浴中搅拌 3 h,制成质量分数为 10% 的水溶液;将粘均分子量为 1500 万的 PAA 于常温水中溶解(质量分数 3%)。然后将 PAA 和 PVA 按照一定的质量比例配制溶液(若未说明,均为质量比 3:7),机械搅拌 30 min,静置 24 h 脱除气泡;流延成膜,60 ℃ 烘箱中烘干 5 h 后进行热处理,将制好的膜裁成 3 cm×3 cm 的方形样品待测试。

1.3 耐水性的测试

本文以保留率表征膜的耐水性。称量经热处理后的薄膜质量(m_1),以去离子水为溶剂,沸水下抽提 24 h,取出;将膜放入 100 ℃ 烘箱中干燥,直至膜的质量不变,称取薄膜质量(m_2),用下式计算膜的保留率 $C(\%)$:

$$C = m_2/m_1 \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 PAA/PVA 膜的红外分析

经 200 ℃ 热处理 5 min 的 PAA/PVA 膜(其中 PAA 粘均分子量 1500 万)的 FT-IR 如图 1 所示。纯 PVA 的 O—H 伸缩振峰为 3331 cm^{-1} , C—O 伸缩

收稿日期: 2008-01-15

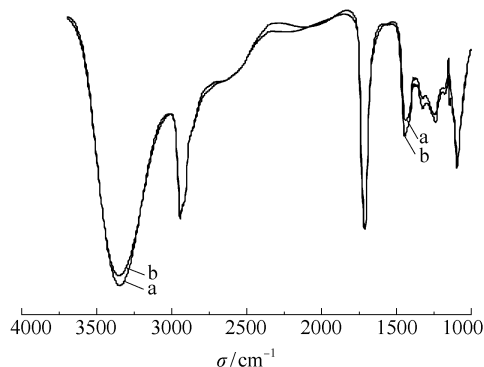
基金项目: 北京市教委高分子化学与物理学科建设重点项目(XK1001000540)

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: dengjy126@126.com

振动峰为 1093 cm^{-1} , O—H 的弯曲振动峰为 918 cm^{-1} ; 纯 PAA 膜的 C—O 伸缩振动峰 1439 cm^{-1} 。从图 1 中可知, O—H 伸缩震动吸收峰强度从 0.904 降低至 0.871, 说明 PAA 混合的 PVA 膜中的醇羟基基数目在减少; C—O 的 1093 cm^{-1} 吸收峰强度从 0.491 升高至 0.512, 1439 cm^{-1} 吸收峰强度从 0.360 升至 0.410, 说明膜中的 C—O 相对增加。因此可以得出在高温热处理条件下, PAA 分子中的羧基与 PVA 分子中的羟基发生了酯化交联反应^[8]。



a—未经热处理; b—200 °C, 热处理 5 min

图 1 PAA/PVA 混合膜的 FTIR 图

Fig. 1 FTIR spectra of PAA/PVA blend films

2.2 PAA/PVA 膜耐水性的影响因素

2.2.1 PAA 分子量

聚合物的分子量是影响材料性能的重要因素之一。为了考察 PAA 分子量对混合膜耐水性的影响, 采用固定 PAA 与 PVA 的质量比, 将不同分子量的 PAA 与 PVA 混合成膜。热处理温度 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 时间 10 min。在沸水条件下, 反复浸泡抽提 24 h 后测试其保留率, 结果如图 2 所示。

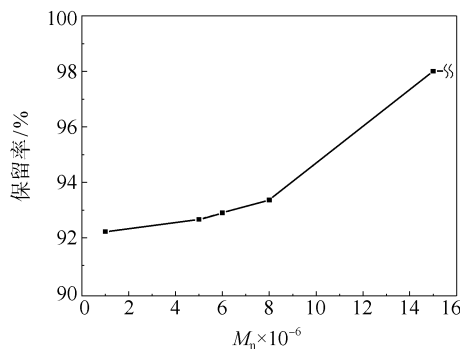


图 2 PAA 粘均分子量对 PAA/PVA 混合膜保留率的影响

Fig. 2 Effect of varying M_n of PAA on the retention ratio of the PAA/PVA blend film

从图 2 中可知, 当粘均分子量在 $100\sim 800$ 万之

间时, 保留率具有一个较缓的增加趋势; 当粘均分子量范围为 $800\sim 1500$ 万时, 随着 PAA 分子量的增大, 保留率迅速提高。总体来说, 随着 PAA 分子量的升高, 经 PAA 混合的 PVA 膜的耐沸水性能逐渐升高。

2.2.2 PAA 与 PVA 的配比

为了考察高分子量 PAA 的加入量对膜的耐水性的影响, 采用粘均分子量 1500 万的 PAA 与 PVA 按不同比例混合制膜, 在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下热处理 5 min, 测试其保留率, 结果如表 1 所示。

表 1 PAA/PVA 不同比例对混合膜保留率的影响

Table 1 Effect of varying the ratio of PAA/PVA on the retention ratio of the PAA/PVA blend film

编号	$m(\text{PAA})/m(\text{PVA})$	保留率/%
1	1/9	55.04
2	3/7	89.34
3	5/5	98.95
4	7/3	99.80
5	9/1	100

从表 1 可见, 耐水性随着 PAA 含量增加而提高; 当 PAA 质量分数增到 50% 以后, 继续增加其含量, 保留率的增加趋缓。这是因为当 PAA 含量较低时, 随着 PAA 量的增加交联度增加, 耐水性增强。当 PAA 含量高时, PAA 为膜内主要物质, 而高分子量 PAA 比 PVA 的耐水性强很多, 如常温下溶解需要十几天的时间。经热处理后又与 PVA 分子酯化交联, 因此使得耐沸水性大大提高, 最后达到 100%。但此时得到的膜不再具有 PVA 膜原有的性能。因此加入 PAA 的量应低于 50%。结合分子量对耐水性的影响, 可采用提高 PAA 分子量, 降低 PAA 含量的方法, 制备兼备耐水性和 PVA 固有性能的膜, PAA 含量为 30% 较佳。

2.2.3 热处理

采用粘均分子量为 1500 万的 PAA 溶液, 制备 PAA(含量 30%) 混合的 PVA 膜。将膜分别在不同温度条件下热处理 3 min, 测试保留率, 结果如图 3 所示。在同样热处理时间条件下, 热处理温度的升高, 保留率增大。说明随温度升高, 膜的耐水性提高。其原因为高温下更有利酯化反应的进行, 使膜的交联程度提高, 从而改善了混合膜的耐水性。但温度高于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后 PVA 易热分解和氧化变黄, 对 PVA 膜的热处理温度应低于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

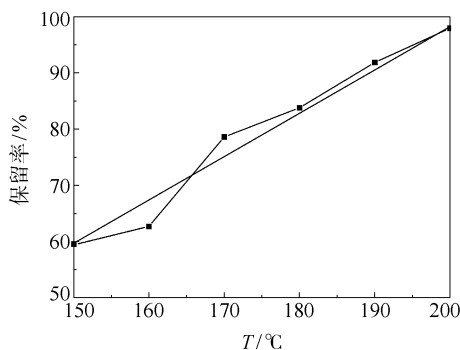


图3 热处理温度对薄膜保留率的影响

Fig.3 Effect of varying temperature on the retention ratio of the PAA/PVA blend film

在 170 °C 对 PAA/PVA 混合膜进行不同时间的热处理, 抽提 24 h 测试其保留率, 结果如图 4 所示。膜的保留率随着热处理时间延长而提高, 热处理 10 min 后, 热处理时间对保留率影响不大。结合温度对保留率的影响, 可在高温条件下, 经短时间热处理制备较高耐水性的 PAA 改性 PVA 膜。

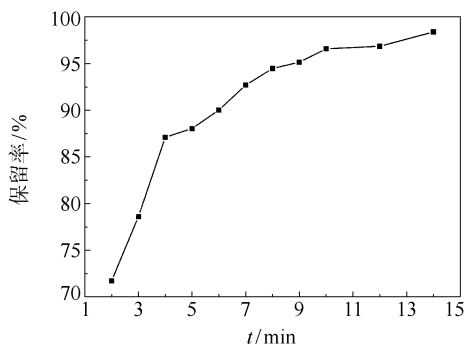


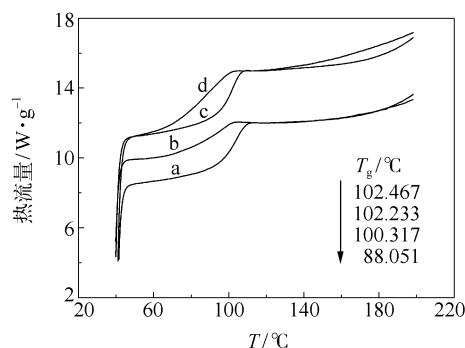
图4 热处理时间对 PAA/PVA 混合膜保留率的影响

Fig.4 Effect of varying heat treatment time on the retention ratio of the PAA/PVA blend film

2.3 玻璃化转变温度 (T_g)

对 PAA 改性的 PVA 膜在 160 °C 条件下热处理, 跟踪测试了不同热处理时间对样品膜的 T_g 影响。结果如图 5 所示。图 5 中可以看出: 4 个膜样品均具有一个 T_g , 说明膜中 PAA 和 PVA 相容性较好, 而且随着热处理时间的延长 T_g 升高, 交联度增大, 说明分子中发生了化学反应, 结合 PAA 分子和 PVA 分子反应的基团从而进一步说明了分子之间发生了羧醇间的酯化反应。经热失重测试, 同样条件下热处理过的纯 PVA(1755)膜的 T_g 仅为 54.89 °C, 而热处理后 PAA 混合的 PVA 膜的 T_g 为 102.46 °C, 与纯的 PVA 膜的 T_g 相比升高了 48 °C。由于该温度高于标准大气压下水的沸点, 因此经

PAA 混合后从根本上保障了膜在沸水中的力学性能, 扩大了膜的使用温度范围。



a—未加热; b—5 min; c—10 min; d—15 min

图5 热处理时间对 PAA/PVA 混合膜玻璃化转变温度的影响

Fig.5 Effect of varying heat treatment time on the T_g of the PAA/PVA blend film

2.4 亲水性

PAA 加入量对改性 PVA 膜亲水性的影响如图 6 所示。相同热处理条件, 以三级去离子水为标准测试液, 用接触角测试仪测试不同含量 PAA 混合 PVA 膜的静态接触角 (测试 10 个点取平均值)。图 6 中结果显示, 随 PAA 含量增加, 接触角降低, 亲水性能提高, 说明 PAA 的加入对 PVA 膜的表面亲水性有增强作用, 解决了亲水与耐水这一矛盾关系。共混膜表面 PVA 中的羟基在高温热处理条件下易发生酯化和分子内或分子间脱水损失羟基, 降低了表面的亲水性; PAA 具有强亲水性基团羧基, 热稳

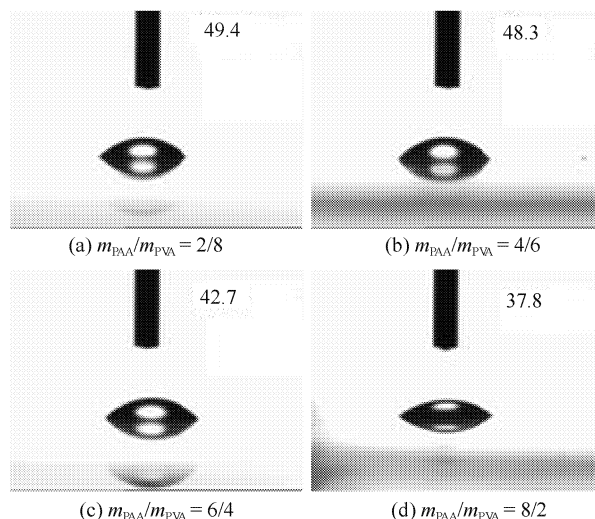


图6 不同比例 PAA/PVA 混合膜的静态接触角

Fig.6 Static contact angles of PAA/PVA blend films with different ratios of PAA and PVA

定性好,高温热处理条件下不易损失,因此 PAA 的加入使共混膜表面亲水性能得到改善。最终本文通过快速热处理交联,得到了高分子量 PAA 改性的兼备耐水性能和亲水性能的 PVA 薄膜。

3 结论

(1)高分子量 PAA 能改善 PVA 膜的耐水性能,且随着 PAA 分子量和含量的增加,PAA/PVA 混合膜的耐水性能提高。较佳配方为:PAA 粘均分子量 1500 万,PAA 与 PVA 质量比为 3:7。

(2)热处理能显著提高 PAA/PVA 混合膜的耐沸水性能,较佳热处理条件为:温度 160~180℃,时间 3~15 min。热处理后混合膜的 T_g 达到 102℃。

参考文献:

- [1] Namboodiri V V, Ponangi R, Vane L M. A novel hydrophilic polymer membrane for the dehydration of organic solvents[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42: 3390–3393.
- [2] Zhang L, Yu P, Luo Y B. Separation of caprolactam-water system by pervaporation through crosslinked PVA membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 52:77–83.
- [3] Amanda A, Kulprathipanja A, Toennesen M, et al. Semicrystalline poly(vinyl alcohol) ultrafiltration membranes for bioseparations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 176: 87–95.
- [4] Yeom C K, Lee K H. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 109: 257–265.
- [5] Kurkuri M D, Aminabhavi T M. Poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid) sequential interpenetrating network pH-sensitive microspheres for the delivery of diclofenac sodium to the intestine[J]. *Journal of Controlled Release*, 2004, 96: 9–20.
- [6] Wang L Y, Li J D, Yang Z L, et al. Separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures by pervaporation with poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol) blend membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 305: 238–246.
- [7] 田中英明,大场弘行,广濑和彦. 气体阻挡薄膜及其生产工艺: 中国,CN1093721[P]. 1994-10-19.
- [8] Kumeta K, Nagashima I, Matsui S, et al. Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with poly(acrylic acid) (PAA) by heat treatment: Effect of neutralization of PAA[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90 (9): 2420–2427.
- [9] 井本欣. 紫外光引发丙烯酸沉淀聚合[D]. 北京: 北京化工大学,2003.

Water-resistance of polyvinyl alcohol films modified by high molecular weight polyacrylic acid

ZHANG Bing ZHAO HaoYu DENG JianYuan

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Blend films have been prepared from a mixture of high molecular weight polyacrylic acid (PAA) and polyvinyl alcohol (PVA). The PAA/PVA blend films were crosslinked through heat treatment. The effects of varying the molecular weight and content of PAA on the water resistance of the resulting films were investigated, and the retention ratio of the PAA/PVA blend films was studied in boiling water. The results showed that the boiling water resistance increased as the molecular weight and the content of PAA were increased. The optimum heat treatment temperature was found to be in the range 160–180℃, and the optimum heating time in the range 3–15 min. The maximum observed T_g value of the blend films after heat treatment was 102℃, which represents an expansion of the temperature range in which blend films can be used.

Key words: polyvinyl alcohol (PVA); polyacrylic acid (PAA); high molecular weight; film; water resistance

碱析分离法处理造纸红液

李雪松 张建刚 熊蓉春 魏 刚*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用碱析分离法处理浓缩造纸红液, 研究了体系 pH 值、碱析剂加入量、反应温度和时间等因素对碱析反应的影响, 确定了碱析反应的优化工艺条件, 并对碱析反应机理进行了讨论。实验结果表明, pH 值对木质素磺酸盐与钙离子间络合作用影响显著, 氢离子可与木质素磺酸盐螯合, 从而导致 Ca^{2+} 与木质素磺酸盐的螯合作用降低, 由此碱析分离法需在较高 pH 值下进行反应。以 10 mL 造纸浓缩红液为处理对象, 碱析反应的优化条件为: pH 值为 13, 碱板剂 Ca^{2+} 加入量为 8 g/L, 反应温度为 40 ℃, 反应时间为 30 min 时, 木质素沉淀量最大为 4.5 g/10 mL。

关键词: 造纸红液; 碱析; 螯合作用; 木质素磺酸盐

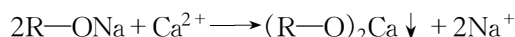
中图分类号: X703

引 言

造纸工业废水成为污染环境的主要污染源, 美国将其列为五大公害之一, 日本则列为六大公害之一^[1-2], 造纸工业废水的污染也威胁到我国人民群众的生产生活, 解决造纸工业废水的污染问题, 已迫在眉睫。

造纸废水分为碱法制浆黑液和酸法制浆红液。目前, 处理黑液主要的方法有碱回收法, 酸析木质素法和絮凝法^[3-5]。而造纸红液的主要成分为木质素磺酸盐, 它具有一定表面活性, 易溶于水, 不易形成胶束, 且分子量小。黑液处理方法对其去除效果较差, 并且由于木质素磺酸盐结构中存在磺酸基团, 使其易溶于各种 pH 值的水溶液, 更增加了从造纸红液中提取木质素磺酸盐的难度^[6-7]。红液的传统处理方法是废液浓缩后, 进行喷雾干燥或是将浓缩红液直接作为胶粘剂的生产原料^[8-10]。但这两种方法都不能达到分离木质素磺酸盐的目的。而新的处理方法^[11-15]如超滤法、压缩空气氧化法等, 由于处理效率较低或投入成本较高等原因, 尚不能满足大规模生产的要求。因此, 迫切需要找到一种简单可行的分离方法。

碱析法主要是利用碱性条件下碱析剂中高价金属阳离子与木质素磺酸盐进行反应, 经过分离对木质素磺酸盐加以去除的方法^[16]。通常认为, 碱析剂能使红液中钠木质素析出的原因主要是沉淀反应所致, 即红液中存在反应:



本文研究了上述碱析反应中体系 pH 值、碱析剂加入量、反应温度、反应时间等主要因素对于碱析反应的影响, 为实现造纸红液的工业化分离提供技术数据。

1 实验部分

1.1 原材料

硝酸钙, 化学纯, 广州汕头市西陇化工厂; 氢氧化钠, 分析纯, 北京化工厂; 重铬酸钾, 分析纯, 天津市化工试剂三厂。

化学浆采用酸法制浆, 产生的废液经浓缩后, 得到处理液, 表 1 为处理液主要指标。

表 1 处理液主要指标

Table 1 Characteristics of the papermaking wastewater

处理液	总固形物/%	pH 值	$\rho(\text{COD})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	黏度 $\times 10^2/\text{mPa}\cdot\text{s}$
浓缩红液	56.1	5.9	512800	51.5

COD 为化学需氧量

1.2 实验仪器

PHS-3C 型酸度计, 北京哈纳科仪科技有限公司; 721 分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; NDJ-1 黏度计, 上海精密科学仪器有限公司。

收稿日期: 2008-01-17

基金项目: 国家“863”计划(2007AA05Z409)

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: weigangmail@263.net

1.3 实验方法

将 10 mL 处理液加入烧杯中,用 2 mol/L 氢氧化钠溶液将处理液调节到一定的 pH 值,在此 pH 下加入一定量的 200 g/L 的硝酸钙溶液,在一定温度下,反应一定时间,反应结束后,过滤,烘干,并称得木质素的产量。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对木质素磷酸盐产量的影响

为研究溶液的 pH 值对木质素磷酸盐分离产量的影响,本实验移取造纸浓缩废液 10 mL,用 2 mol/L 氢氧化钠分别将 pH 值调至 8,10,12,13,14,投加 4 g/L 的 Ca^{2+} ,反应温度为 40 °C,反应 30 min 后,过滤,干燥,并称量,结果如图 1 所示。

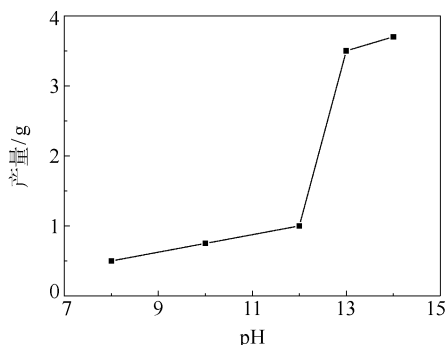


图 1 体系 pH 值对产量的影响

Fig.1 Effect of pH value on the yield

图 1 中 $\text{pH} < 12$ 时,随着 pH 值的升高,木质素的沉淀量逐渐增高,但沉淀生成量变化不大,在实验中观察不到明显的絮状沉淀。 pH 值在 12~13 区间内,木质素的沉淀量大幅度提高,实验中可以观察到明显的絮状沉淀,并且废液出现明显的分层现象。 $\text{pH} > 13$ 时,生成的沉淀量基本保持稳定。

产生这种趋势的原因可能是:在酸性或中性条件下,反应体系中的 H^+ 对木质素磷酸盐结构中的配位基团的配位作用大于 Ca^{2+} 的作用,而当反应体系处于碱性条件下,由于 H^+ 的浓度很小, Ca^{2+} 的配位化学势超过了 H^+ 的配位化学势,从而引起了木质素磷酸盐对于 Ca^{2+} 螯合作用超过对 H^+ 的作用,碱析反应即可发生。可见,体系的 pH 值对木质素磷酸盐与 Ca^{2+} 螯合作用影响较大。

2.2 Ca^{2+} 投加量对木质素磷酸盐产量的影响

为研究 Ca^{2+} 加入量对木质素磷酸盐分离产量的影响,本实验移取造纸浓缩废液 10 mL,用 2 mol/L 氢氧化钠将 pH 值调至 13,投加 Ca^{2+} 的量分别为

2,4,8,12 g/L,反应温度为 40 °C,反应 30 min 后,过滤,干燥,并称量,结果如图 2 所示。

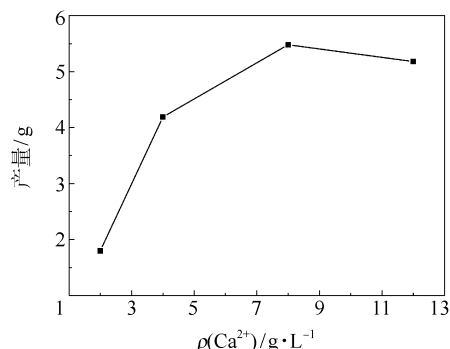


图 2 钙离子加入量对产量的影响

Fig.2 Effect of amount of precipitating reagent on the yield

反应体系的 pH 为 13 时,随着 Ca^{2+} 加入量的增加,产量先增加后减少。 Ca^{2+} 加入量为 8 g/L 时,出现极大值。 Ca^{2+} 加入量小于 4 g/L,随着 Ca^{2+} 加入量增加,木质素沉淀量明显增加。 Ca^{2+} 加入量为 4~8 g/L 时,随着 Ca^{2+} 加入量增加,木质素沉淀量逐渐增加,但沉淀量的增加量变得较为平缓。 Ca^{2+} 加入量大于 8 g/L 时,木质素沉淀量随着 Ca^{2+} 加入量的增加略有减少。

出现这种趋势其原因可能是:由于 Ca^{2+} 加入量较少时,木质素结构中的酚羟基、酚醇基、羧酸基和羰基等易螯合基团的量远远大于 Ca^{2+} 加入量。此时, Ca^{2+} 的加入量成为沉淀量的主要决定因素,随着 Ca^{2+} 加入量的增加,沉淀量迅速增加。随着 Ca^{2+} 加入量的进一步增加,螯合基团的螯合量逐渐达到饱和, Ca^{2+} 加入量的增加,并不能明显增加沉淀量。而 Ca^{2+} 加入量超过木质素螯合基团的饱和量和量时, Ca^{2+} 将与水中的 OH^- 反应生成氢氧化钙,从而降低木质素磷酸盐的沉淀量。

2.3 反应温度对木质素磷酸盐产量的影响

为研究反应温度对木质素磷酸盐分离产量的影响,本实验移取造纸浓缩废液 10 mL,用 2 mol/L 氢氧化钠将 pH 值调至 13,投加 Ca^{2+} 的量为 8 g/L,反应温度分别为 30,40,50,60 °C,反应 30 min 后,过滤,干燥,并称量,结果如图 3 所示。

如图 3 所示,当体系的 pH 值为 13,钙离子的加入量为 8 g/L 时,木质素沉淀量随反应温度的增加,呈现先升高再降低的趋势,在反应温度为 30~40 °C 的区间内出现极大值。虽然随着反应温度的升高,木质素的沉淀量稍有变化,但变化量不大。根据热

力学知识可知, 木质素磺酸盐与 Ca^{2+} 发生螯合反应, 此反应随着温度的升高, 反应有利于螯合反应的进行。但与此同时, 随着反应温度的升高, 反应体系的 K_{sp} 不断增大, 不利于沉淀反应的生成。

出现上述趋势的原因可能是此反应由螯合反应和沉淀反应溶解共同决定的。当温度较低时, 螯合反应起主导作用, 反应温度的升高有利于螯合反应的进行, 因此反应温度升高, 木质素磺酸盐沉淀量增加。当温度大于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 沉淀反应溶解起主导作用, 随着反应温度的升高, 分子热运动剧烈, 不利于沉淀的形成, 因此反应温度升高, 木质素磺酸盐沉淀量略有下降。

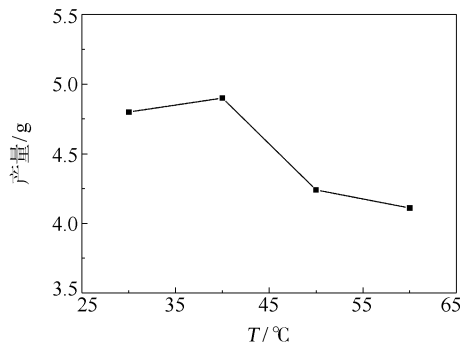


图3 反应温度对产量的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on the yield

2.4 反应时间对木质素磺酸盐产量的影响

为研究反应温度对木质素磺酸盐分离产量的影响, 本实验移取造纸浓缩废液 10 mL, 用 2 mol/L 氢氧化钠将 pH 值调至 13, 投加 Ca^{2+} 的量为 8 g/L, 反应温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间分别为 15, 30, 45, 60 min, 反应后, 过滤, 干燥, 并称重, 结果如图 4 所示。

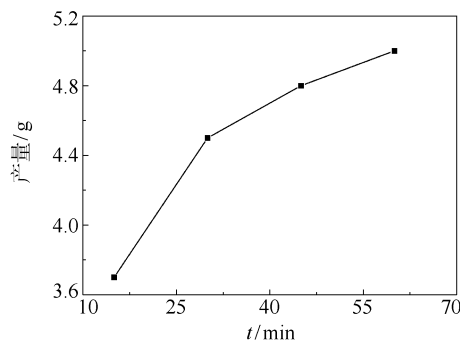


图4 反应时间对产量的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the yield

从图 4 中可以看到, 当体系的 pH 值为 13, Ca^{2+} 的加入量为 8 g/L, 温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 木质素的沉淀量随反应时间的增加而增加。但反应时间小于 30 min

时, 木质素的沉淀量随反应时间的增加而明显增加。当反应时间大于 30 min, 木质素沉淀量基本保持稳定。因此, 木质素沉淀的最经济的反应时间为 30 min。

2.5 优化条件下处理效果

实验在溶液 pH 值为 13, Ca^{2+} 加入量为 8 g/L, 反应温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 30 min 的优化了的反应条件下, 对 10 mL 造纸红液进行处理, 其处理效果为木质素产量为 4.5 g, 处理后废液的 COD 值为 50530 mg/L。

3 结论

(1) 造纸红液碱析反应的优化反应条件为: 体系的 pH 值 13, Ca^{2+} 加入量 8 g/L, 反应温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 30 min。

(2) 木质素与金属阳离子的螯合作用是由于木质素结构本身存在易配位基团引起的, 而体系的 pH 值对木质素螯合作用影响较大, 在碱性溶液中木质素螯合倾向较为强烈。

参考文献:

- [1] 杜仰民. 造纸工业废水治理进展与评述[J]. 工业水处理, 1997, 17(3): 1-5.
- [2] 蔡涛, 杨德菊. 造纸工业废水治理技术的进展[J]. 造纸化学品, 2006, 18(2): 28-33.
- [3] Azarniouch M K, Prahacs S. Recovery of NaOH and other values from spent liquors and bleach plant effluents: US, 061343[P]. 1991-10-29.
- [4] 徐常新, 陈毅坚. 造纸黑液的酸析处理[J]. 玉溪师范学院学报, 2001, 17(3): 72-73.
- [5] 蔡超, 于辉. 酸析-絮凝法处理造纸黑液[J]. 辽宁化工, 2006, 35(8): 478-481.
- [6] Telysheva G, Dizhbite T, Shapatin A. Surface-active properties of hydrophobized derivatives of lignosulfonates: effect of structure of organosilicon modifier[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82: 1013-1020.
- [7] Shiro Saka, Hiroyuki Matsumura. Wood pulp manufacturing and quality characteristics[J]. Macromol Symp, 2004, 208: 37-48.
- [8] 邹敦化, 林英, 廖永德, 等. 亚硫酸盐蒸煮红液的综合利用[J]. 造纸科学与技术, 2004, 23(6): 106-109.
- [9] 刘永双, 杨汝男. 用蒸煮废液(红液)生产木质素磺酸镁干粉[J]. 西南造纸, 2005, 34(3): 50-51.
- [10] 司有龙. 一种利用造纸废液提取木质素结合剂的方法: 中国, 14472216A[P]. 2004-02-04.

- [11] Vieira M, Tavares C R, Bergamasco R. Application of ultrafiltration complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 194:273 – 276.
- [12] Zhou Weili, Tsyoshi Imai, Masao Ukita. Effect of limited aeration on the anaerobic treatment of evaporator condensate from a sulfite pulp mill[J]. Chemosphere, 2007, 66:924 – 929.
- [13] Luonsi A, Laitnen N, Beyer K. Separation of CTMP mill-activated ceramic membranes [J]. Desalination, 2002, 146: 399 – 404.
- [14] Chen Yuancai, Zhan Huaiyu, Chen Zhonghao. Study on the treatment of the sulfite pulp CEH bleaching effluents with the coagulation anaerobic acidification-aeration package reactor [J]. Water Research, 2003, 37: 2106 – 2112.
- [15] Gao W, Smith D W, Sego D C. Treatment of pulp mill and oil sands industrial wastewaters the partial spray freezing process [J]. Water Research, 2004. 38: 579 – 584.
- [16] 吕永松, 孙汉权, 廖凯荣. 一种酸法制浆废液制成品的制造方法: 中国, 1336485[P]. 2002-02-20.

Treatment of papermaking wastewater by a precipitation method

LI XueSong ZHANG JiangGang XIONG RongChun WEI Gang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of varying pH value, amount of precipitation reagent (Ca^{2+}), reaction temperature, and reaction time on the recovery of lignosulfonates from concentrated red liquor have been investigated in order to determine the optimum conditions. The mechanism of the precipitation reaction was also studied. It was found that pH value played an important role in the chelation of Ca^{2+} by lignosulfonates. In the concentrated red liquor, the Hydrogen ion would chelated with lignosulfonate, so complexing effect between lignosulfonates and calcium was waken. As to treating 10 mL concentrated red liquor, under the optimum conditions of $\text{pH} = 13$, $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 8 \text{ g/L}$, reaction temperature 40°C and reaction time 30 min, the lignosulfonate precipitation capacity was 4.5 g/10 mL .

Key words: red liquor in paper manufacture; alkali treatment; chelation; lignosulfonate

PAN 基碳纤维微观结构特征的研究

张 新 马 雷 李常清 童元建 徐 ■ 华*
(北京化工大学碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029)

摘 要: 利用 X 射线衍射(XRD), 拉曼光谱(Raman)对几种高性能聚丙烯腈(PAN)基碳纤维的微观结构进行了研究, 并初步讨论了微观结构对碳纤维机械性能的影响机理。研究表明: 高强(T 系列)碳纤维的微晶由 5~6 层石墨平面组成, 高强高模(MJ 系列)碳纤维的微晶由 10~20 层石墨平面组成; 晶区取向度是影响碳纤维模量的主要因素, 影响碳纤维强度的主要因素随石墨化程度的不同有所改变。

关键词: PAN 基碳纤维; 取向度; 晶面间距; 晶粒尺寸

中图分类号: TQ342.742

引 言

碳纤维作为高性能纤维中应用比较广泛的一种, 以其优异的机械性能成为尖端科学中高性能复合材料最理想的填充材料^[1]。

碳纤维的机械性能是由其结构决定的^[2]。高强碳纤维和高模碳纤维都有各自的特征微观结构。目前, 对碳纤维的微观结构还没有十分清晰的认识, 但是对其基本的结构特征已经取得了许多一致的意见, 公认碳纤维是由沿纤维轴高度取向的二维乱层石墨组成^[3]。微晶的形状、大小、取向以及排列方式与纤维的制备工艺有关^[4]。因此, 弄清高性能碳纤维的结构特征, 掌握碳纤维结构对性能的影响机理可以从工艺上对碳纤维生产进行指导, 从而对提高国产碳纤维的性能具有重要意义。

本文分别从聚集态结构和化学结构这两个方面研究了高性能 PAN 基碳纤维的微观结构, 揭示了碳纤维微观结构与性能相关性的内涵。并以此为依据, 对国产碳纤维的机械性能进行了预测及验证。

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验所用 T300、T700、T800、T1000、M40J、

M55J、M60J 均为日本东丽公司生产的 PAN 基碳纤维, 主要性能指标如表 1 所示。其中, T300、T700、T800、T1000 为高强型碳纤维, M40J、M55J、M60J 为高强高模型碳纤维。国产 A 和国产 B 碳纤维为本所自行生产的 PAN 基碳纤维。

表 1 T 系列和 MJ 系列碳纤维的机械性能
Table 1 Mechanical properties of T-carbon fibers and MJ-carbon fibers

编号	拉伸强度 /GPa	拉伸模量 /GPa
T300	3.53	230
T700	4.90	230
T800	5.49	294
T1000	6.37	294
M40J	4.41	377
M55J	4.02	540
M60J	3.92	588

1.2 分析表征

1.2.1 X 射线衍射分析

采用 D/max-2550PC 型 X 射线衍射仪对碳纤维的微晶结构进行测试。测试条件: Cu 靶, 波长: 0.154056 nm, 步宽: 0.02°, 滞留时间: 0.12 s。其中, 子午和赤道扫描: 扫描速度: 10(°)/min, 功率: 40 kV、300 mA; 方位角扫描: 功率: 40 kV、350 mA, 方位角转速: 72(°)/min。

1.2.2 拉曼光谱分析

采用英国 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪对碳纤维的化学结构进行测试, 激光器波长: 514.5 nm (氩离子); 拉曼位移范围: 1000~2000 cm⁻¹; 显微尺

收稿日期: 2008-02-29

基金项目: 国家“973”计划(2006CB605302); 国家自然科学基金重点基金(50333060)

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: xulh@mail.buct.edu.cn

寸范围:大于等于 $1\text{ }\mu\text{m}$;光谱分辨率: 1 cm^{-1} ;物镜:20X;光斑直径: $5\text{ }\mu\text{m}$ 。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维的化学结构

如图 1 所示,各种碳纤维的拉曼光谱均出现了 G 峰和 D 峰。G($1580\sim 1600\text{ cm}^{-1}$)峰是石墨片层平面内碳原子(sp^2 杂化)的伸缩振动峰,D($1350\sim 1370\text{ cm}^{-1}$)峰是石墨片层边缘碳原子的伸缩振动峰^[5-6]。在 MJ 系列碳纤维的拉曼光谱中,G 峰右翼 1620 cm^{-1} 附近还存在一个伴峰,是由于纤维表面碳原子的变化引起的,称之为 D'峰^[7]。在 T 系列碳纤维的拉曼光谱中 D'峰被 G 峰掩盖。单晶石墨只在 1580 cm^{-1} 处有一 G 峰^[8]。因此,D 峰和 D'的存在说明碳纤维的石墨结构还不完善。结构的不完善还会造成拉曼散射峰的宽化。T 系列碳纤维的散射峰较 MJ 系列宽化,说明 T 系列碳纤维结构的完善程度较 MJ 系列碳纤维低。

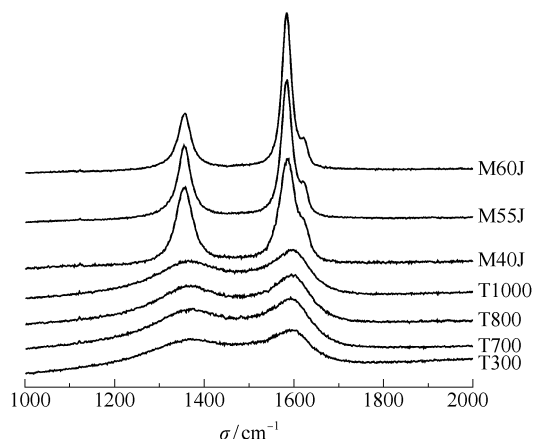


图 1 T 系列和 MJ 系列碳纤维的拉曼光谱

Fig.1 Raman spectra of T-carbon fibers and MJ-carbon fibers

用 Origin 软件对拉曼光谱进行洛伦兹分峰拟合得到 D 峰和 G 峰的拉曼位移(如表 2 所示)。和单晶石墨相比,各种碳纤维的 G 峰都有不同程度的蓝移。另外,T 系列碳纤维的 D 峰较 MJ 系列向高波数移动。本论文认为:碳纤维拉曼散射峰的蓝移是由于碳原子网络平面扭曲,网平面上的碳原子之间的距离减小,相互作用力增加造成的。石墨化程度越低,蓝移就越多。MJ 系列的 G 峰蓝移较 T 系列少,说明 MJ 系列碳纤维的石墨结构更加完善。

鉴于 G 峰和 D 峰的物理意义,可以用 $R = I_D/I_G$ 计算碳纤维中 sp^2 杂化碳原子的相对含量,即石

表 2 T 系列和 MJ 系列碳纤维的拉曼光谱参数

Table 2 Raman spectral parameters for T-carbon fibers and MJ-carbon fibers

型号	D 峰/ cm^{-1}	G 峰/ cm^{-1}	$La/\text{\AA}$	R
T300	1371	1597	40.4	1.09
T700	1371	1594	41.9	1.05
T800	1369	1594	47.8	0.92
T1000	1365	1596	49.4	0.89
M40J	1353	1585	63.8	0.69
M55J	1353	1583	83.0	0.53
M60J	1354	1582	97.8	0.45

墨化程度^[9]。R 越小,碳纤维石墨化程度越高^[5-6]。R 值和碳纤维石墨片层的大小 La 之间存在线性关系,其经验公式为: $La(\text{\AA}) = 44/R^{[5]}$ 。R 和 La 如表 2 所示。可以发现,MJ 系列碳纤维的 R 值明显小于 T 系列,说明 MJ 系列碳纤维 sp^2 杂化碳原子的相对含量高于 T 系列,相应的其晶粒尺寸也显著高于 T 系列。还可以发现,随着 R 值的增加,碳纤维的 G 峰和 D 峰的位移向高波数移动,和前面的石墨化程度越低,蓝移就越多结论是一致的。

2.2 碳纤维的聚集态结构

将各种碳纤维研成粉末,测得 X 射线衍射结果如图 2 所示。T 系列(图 2a)和 MJ 系列(图 2b)碳纤维在 $2\theta = 25^\circ$ 处都有一明显的衍射峰,对应石墨结构(002)晶面的衍射。T 系列的(002)峰较 MJ 系列明显宽化,这和拉曼谱图的结果十分相似。衍射峰的宽化是由晶粒尺寸较小(小于 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$)或微晶结构发育不完善造成的^[10]。尺寸效应的存在可由表 3 计算的晶粒尺寸直观证明,而微晶结构的不完善可以由拉曼散射的结论来旁证。因此,碳纤维 X 射线衍射峰的宽化应该是两者共同作用的结果。

表 3 T 系列和 MJ 系列碳纤维的微晶结构参数

Table 3 Lattice parameters of T-carbon fibers and MJ-carbon fibers

型号	$d_{002}/\text{\AA}$	$L_c/\text{\AA}$	$La/\text{\AA}$	$\pi/\%$
T300	3.559	18.3	40.1	77.6
T700	3.529	20.8	41.3	77.0
T800	3.528	21.4	43.1	80.6
T1000	3.525	21.9	45.0	79.9
M40J	3.422	36.1	66.7	87.4
M55J	3.416	59.6	80.5	90.2
M60J	3.414	68.6	92.7	92.2

另外,在 $2\theta = 43^\circ$ 处,各种纤维都有一弱峰,是

由(100)峰和(101)峰叠加形成的。因此,习惯上称之为(10)峰。在 $2\theta = 55^\circ$ 附近还有一弱峰,对应石墨结构(004)晶面的衍射峰,表征了石墨微晶在 c 轴方向的发育程度^[11]。

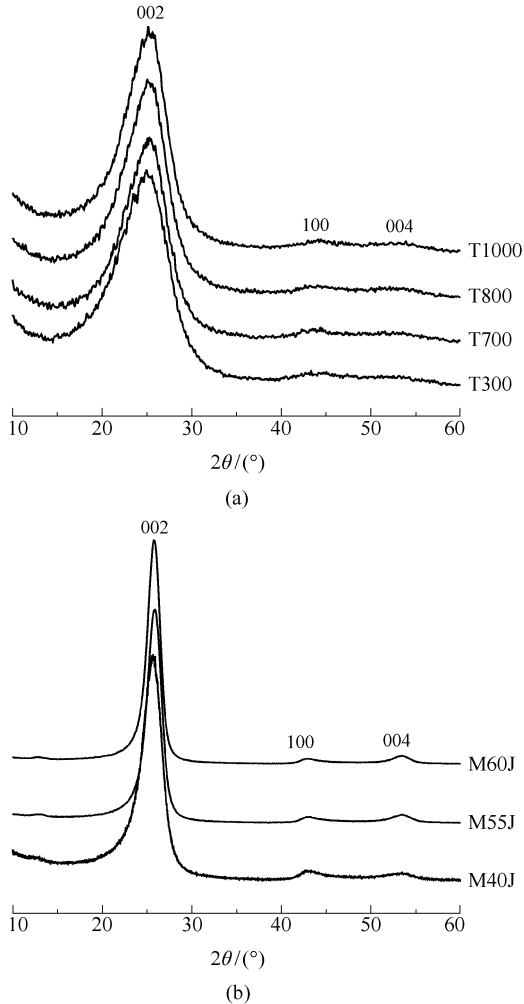


图 2 T 系列(a)和 MJ 系列(b)碳纤维的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of T-carbon fibers(a) and MJ-carbon fibers(b)

表 3 列出了各种碳纤维的微观结构参数。可以看出, MJ 系列碳纤维的 d_{002} 小于 T 系列, 而晶粒厚度 L_c , 晶粒宽度 L_a 和晶区取向度 π 明显大于 T 系列。其中, L_a 和前面利用拉曼光谱 R 值计算的 L_a 基本一致。根据 d_{002} 和 L_c 可以计算出碳纤维中微晶所包含的石墨平面层数。其中, T 系列碳纤维都为 5~6 层, M40J 为 10~11 层, M55J 为 17~18 层, M60J 为 19~21 层。由于 d_{002} 和 L_c 均为统计值, 因此, 由此计算出的微晶包含的石墨平面层数也是一个统计值。

分析表 3 中数据可以得到, 对于 T 系列碳纤

维, d_{002} 的变化对纤维强度影响比较明显, 随着 d_{002} 的减小, 纤维结构变致密, 强度也随之提高。而微晶沿轴向的择优取向度对碳纤维的模量有明显影响。取向度高的纤维模量也高, 取向度接近的纤维模量相同。从理论上讲, 晶粒厚度 L_c 越大, 纤维的拉伸模量越高。晶粒宽度 L_a 越大, 沿纤维轴向方向的晶界越大, 裂纹越容易传播, 纤维的拉伸强度越低。另外, 晶粒尺寸越大, 晶粒存在缺陷的机率越大, 也会造成纤维强度降低^[12]。但是, 由于 T 系列碳纤维的晶粒尺寸都比较细小, 增长幅度不大, 因此对碳纤维强度和模量的影响也不明显。对于 MJ 系列碳纤维, 由于晶粒尺寸大幅度增加, 晶体内部缺陷的含量会显著增大, 造成碳纤维的强度明显下降。这时, 晶粒尺寸对碳纤维强度的影响超过了 d_{002} 。而晶粒尺寸增加, 取向度提高都有利于碳纤维模量的提高, 因此, MJ 系列碳纤维的模量明显提高。

2.3 国产碳纤维性能的预测及验证

分别对两种国产碳纤维进行了 X 射线衍射和拉曼光谱分析, 并根据前面所得结论对两种国产碳纤维的机械性能进行了预测及验证。

表 4 国产碳纤维的微晶结构参数及拉曼 R 值

Table 4 Lattice parameters and R values of domestically produced carbon fibers

编号	$d_{002}/\text{\AA}$	$L_c/\text{\AA}$	$L_a/\text{\AA}$	$\pi/\%$	R
A	3.544	19.3	40.5	78.0	1.07
B	3.532	21.9	41.0	79.2	1.03

表 4 显示了两种国产碳纤维的微晶结构参数及拉曼 R 值, 由表 4 中数据可以预测: 国产 A 碳纤维的机械性能应与 T300 相近, 强度约为 3.60 GPa, 模量约为 230 GPa。国产 B 碳纤维的机械性能应与 T700 相近, 强度约为 4.90 GPa, 模量约为 230 GPa。

对两种国产碳纤维的机械性能进行测试得到国产 A 碳纤维的强度为 3.85 GPa, 模量为 226 GPa。国产 B 碳纤维的强度为 4.90 GPa, 模量为 243 GPa。可见, 两种国产碳纤维的机械性能测试结果和预测结果基本相符。

3 结论

(1) 和单晶石墨相比, T 系列和 MJ 系列碳纤维的石墨化程度较低, 微观结构不完善。但 MJ 系列较 T 系列石墨化程度更高一些。

(2) MJ 系列碳纤维较 T 系列晶面间距小, 晶粒

尺寸大,微晶沿纤维轴向择优取向度高, sp^2 杂化碳原子含量高。

(3) 碳纤维石墨结构的不完善会导致 X 射线衍射峰和拉曼散射峰峰型的宽化,并使拉曼光谱位移 G 峰和 D 峰的位移发生蓝移。由拉曼光谱和 X 射线衍射计算的 L_a 保持了较好的一致性。

参考文献:

- [1] 王海英. 碳纤维的发展前景与市场分析[J]. 高科技纤维与应用, 2007, 34(4): 23–26.
- [2] 纪箴, 钱律, 张崇方, 等. 国产与进口聚丙烯腈基碳纤维的结构和性能[J]. 北京科技大学学报, 1997, (4): 369–373.
- [3] 李东风, 王浩静, 薛林兵, 等. PAN 基碳纤维连续石墨化过程中的取向性[J]. 化工进展, 2006, 25(9): 1101–1109.
- [4] 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 57–59.
- [5] 贺福. 用拉曼光谱研究碳纤维的结构[J]. 高科技纤维与应用, 2005(6): 20–25.
- [6] Nikiel L, Jagodzinski P W. Raman spectroscopic characterization of graphites: a re-evaluation of spectra structure correlation[J]. Carbon, 1993, 31(8): 1313–1317.
- [7] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information [J]. Carbon, 2005, 43(8): 1731–1742.
- [8] 文潮, 李迅, 孙德玉, 等. 炸药爆轰法制备的纳米石墨粉的拉曼光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(1): 54–57.
- [9] 王浩静, 王红飞, 李东风, 等. 石墨化温度对碳纤维微观结构及其力学性能的影响[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 157–163.
- [10] 马若涛, 葛空香. 沥青基碳纤维中晶粒大小和晶格畸变的研究[J]. 航空工艺技术, 1990(2): 18–19.
- [11] Dobiášová L, Starý V, Glogar P, et al. Analysis of carbon fibers and carbon composites by asymmetric X-ray diffraction technique[J]. Carbon, 1999, 37(3): 421–425.
- [12] 贺福. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 262.

Study of the microstructure of PAN-based carbon fibers

ZHANG Xin MA Lei LI ChangQing TONG YunJian XU LiangHua

(Institute of Carbon Fibers and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The microstructure of several high performance carbon fibers has been investigated by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, and the relationship between microstructure and mechanical properties was studied. The results showed that the crystallites of high strength carbon fibers were composed of about 5–6 tiers of graphite, whilst high strength and high modulus carbon fibers were composed of 10–20 tiers of graphite. The degree of orientation of the crystallites was found to be the main factor affecting the Young's modulus of the carbon fibers, but the main factor affecting the strength of the carbon fibers varied with the degree of graphitization.

Key words: PAN-based carbon fiber; orientation degree; crystal plane spacing; grain size

前驱体转化法制备复相磷酸钙

黄雅钦 孙陆军 王琴琴

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 对化学沉淀法制备复相磷酸钙过程中无定型磷酸钙(TCP)前驱体(钙磷物质的量比为 1.500)和羟基磷灰石(HA)前驱体(钙磷物质的量比为 1.667)的相互转化进行了系统研究。结果发现,体系 pH=11.0 时,TCP 前驱体可以继续同一定量的 Ca^{2+} 反应,在 24 h 内完全转化为 HA 前驱体;相反,HA 前驱体与 PO_4^{3-} 反应向 TCP 前驱体转化很慢。应用前驱体转化法制备了钙磷物质的量比分别为 1.600 和 1.636 的复相磷酸钙,发现 900℃ 灼烧 2 h 后得到 α -TCP/HA 复合物,与相同条件下传统化学沉淀法制得的产物 α -TCP/ β -TCP/HA 有一定差别。

关键词: 复相磷酸钙; α -磷酸钙; 羟基磷灰石; 化学沉淀法; 前驱体转化法

中图分类号: O611.4

引 言

磷酸钙基陶瓷的生物活性已经被证明^[1-2],并得到了广泛的应用^[3]。其中倍受科研工作者关注的是羟基磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}, \text{HA}]$ 、 β -磷酸钙 $[\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \beta\text{-TCP}]$ 和 α -磷酸钙 $[\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \alpha\text{-TCP}]$ 。羟基磷灰石同自然骨中的无机成分相似,具有优良的生物学性能。但是羟基磷灰石在体内降解缓慢,因而很多人将羟基磷灰石同磷酸钙复合使用,以改善体内降解性能。 α -TCP 和 β -TCP 都具有良好的体内降解特性^[4],所以羟基磷灰石及其复合物业已成为研究热点。关于这类复合物如 α -TCP/ β -TCP、 α -TCP/HA^[4]和 β -TCP/HA^[5]的制备工艺研究已有报导,近年来并取得了很大的进展。

磷酸钙类化合物的合成方法很多,包括水热法^[6]、固态烧结法^[7]、溶胶凝胶法^[8]和化学沉淀法^[4-5]等。其中化学沉淀法研究报道较多,主要的原因是其简单的制备过程和低廉的成本。但在大量研究报道中,多关注投料比、体系的 pH 值和灼烧过程等对产物的影响情况,而未见对反应过程中间产物(沉淀)的性质和变化规律的研究。针对于此,本文以体系中一定钙磷比的无定型磷酸钙可以继续与 Ca^{2+} 或 PO_4^{3-} 反应为基础,研究了在运用化学沉淀法制备复相磷酸钙过程中,TCP 前驱体与 HA 前驱

体的相互转化关系,以期能为磷钙盐理论的研究做出贡献,并为可控制备复相磷酸钙提供依据。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 分析纯,北京化学试剂公司;氨水,分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司。

PHS-3C 型酸度计,上海理达仪器厂;KSW-4-16 型箱式电阻炉,天津市中环实验电炉有限公司。D/Max 2500VB2 + /PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD),日本理学公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 TCP 前驱体向 HA 前驱体转化

将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液置于反应器中,在快速搅拌的条件下,加入一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液,使体系中钙磷物质的量比为 1.500。用氨水维持体系 pH 值为 11.0,搅拌 24 h,陈化 24 h,得到混合液。取上层清液进行定性分析,过滤干燥得到 TCP 前驱体样品 a。通过相同的方法制备了钙磷物质的量比分别为 1.600 和 1.636 的样品 e' 和样品 f'。

将上述方法制备的钙磷物质的量比为 1.500 的混合液,分别滴加一定量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,使体系钙磷物质的量比分别变为 1.600、1.636 和 1.667,搅拌均匀,再陈化 24 h,并对上层清液进行定性分析,过滤干燥,得样品为 e、f 和 b。

1.2.2 HA 前驱体向 TCP 前驱体转化

将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液置于反应器中,在快速搅拌

收稿日期: 2008-03-10

第一作者: 女,1964 年生,副教授,博士

E-mail: huangyq@mail.buct.edu.cn

的条件下,向反应器中加入一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液,使体系中钙磷物质的量比为 1.667。维持体系 pH 值为 11.0,搅拌 24 h,陈化 24 h,得到混合液。对上层清液进行定性分析,然后过滤干燥得到 HA 前驱体样品 c。

将上述方法制备的钙磷物质的量比为 1.667 的混合液,加入一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液,使体系钙磷物质的量比达到 1.500,搅拌均匀后,继续陈化 24 h,对上层清液进行定性分析,过滤干燥,得样品 d。

1.3 上层清液的定性分析方法

取上层清液两份,分别加入数滴 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液,观察产生沉淀情况。如果体系中出现沉淀说明含有 PO_4^{3-} 或 Ca^{2+} 离子剩余,否则发生了完全反应。

1.4 产物的 XRD 分析

将样品在 900 °C 煅烧 2 h,得到结晶产物。使用 X 射线衍射仪对其晶体结构进行分析,所得谱图与标准 PDF 卡片对照。

2 结果与讨论

2.1 TCP 前驱体与 HA 前驱体的相互转化

样品 a 和 b 的定性分析实验结果中均未发现沉淀生成,表明上层清液中无 PO_4^{3-} 或 Ca^{2+} 剩余,即样品 a 和样品 b 的钙磷物质的量比与初始的钙磷比一致,分别为 1.500 和 1.667。由此可以推断,TCP 前驱体可与 Ca^{2+} 继续反应,且在 24 h 内反应完全,产物为 HA 前驱体。

图 1 为样品 a 和 b 煅烧后的 XRD 衍射图。谱图分别与标准 PDF 卡片中 β -TCP 和 HA 谱图对比,结果表明两者分别完全吻合。这进一步证明样品 a

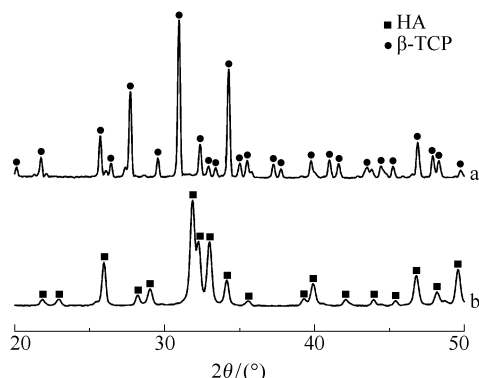


图 1 样品 a 和 b 在 900 °C 灼烧 2 h 后产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples a and b after calcination at 900 °C for 2 h

为 TCP 前驱体,样品 b 为 HA 前驱体。

样品 c 的定性分析实验结果中均未发现沉淀生成,表明上层清液中无 PO_4^{3-} 或 Ca^{2+} 剩余,即样品 c 的钙磷物质的量比与初始的钙磷比一致,为 1.667。样品 d 对应的上层清液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液无沉淀产生,而加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液后产生了大量白色沉淀。说明上层清液中有大量 PO_4^{3-} 剩余,即投入的原料 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 没有完全反应。由此可推断,在本实验范围内,HA 前驱体在 24 h 内与 PO_4^{3-} 不能完全反应。

样品 c 和 d 灼烧后产物的 XRD 谱图分析如图 2。样品 c 的结晶产物为 HA,样品 d 的结晶产物为 α -TCP/ β -TCP/HA 复合物,后者的钙磷比介于 1.500 和 1.667 之间,与定性分析结果一致。

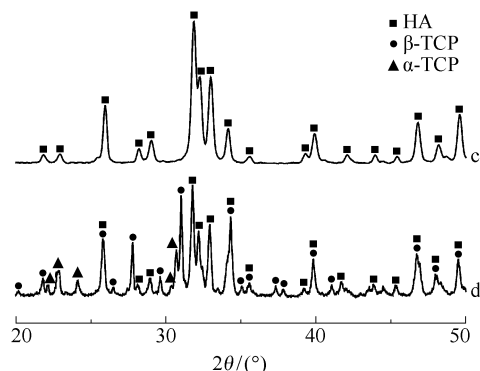


图 2 样品 c 和 d 在 900 °C 灼烧 2 h 后的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of samples c and d after calcination at 900 °C for 2 h

2.2 前驱体转化法制备复相磷酸钙

由 2.1 节可知,TCP 前驱体可以与 Ca^{2+} 继续反应,转化为 HA 前驱体。故采用前驱体转化法制备 TCP/HA 复相磷酸钙(样品 e 和 f),并将这种方法与传统化学沉淀法(一次性加入原料达到设定 Ca/P)制备的复相磷酸钙(样品 e' 和 f')进行对比研究。

样品 e、f、e' 和 f' 的定性分析实验结果中均未发现沉淀生成,表明上层清液中无 PO_4^{3-} 或 Ca^{2+} 剩余,即四种样品的钙磷物质的量比与初始比一致,e 和 e' 为 1.600,f 和 f' 为 1.636。

样品 e 和 f 在 900 °C 灼烧后的 XRD 谱图如图 3,结果表明二者均结晶为 α -TCP/HA 复合物,但两种产物中 α -TCP 与 HA 的比例不同。随着钙摩尔分数的增加 HA 相的吸收峰强度相对于 α -TCP 增大,即产物中 HA 的含量增大,当钙磷物质的量比到 1.667 时,产物为 HA(图 1b)。

传统方法制备的样品 e' 和 f' 分别与前驱体转化法制备的样品 e 和 f 的组成虽然相同,但从图 3 中可以看出,e' 和 f' 结晶产物均为 α -TCP/ β -TCP/HA 三相磷酸钙化合物,与前驱体转化法有一定的差别。原因可能为不同的 Ca^{2+} 浓度引起化学反应动力学差异,进而导致前驱体的结构不同,最终表现在 XRD 图谱上的结晶差异。

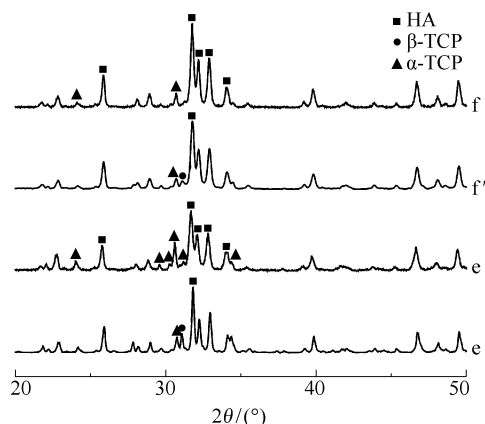


图 3 样品 e、f、e' 和 f' 在 900 °C 灼烧 2 h 后的产物 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of samples e, f, e' and f' after calcination at 900 °C for 2 h

参考文献:

- [1] Gauthier O, Bouler J M. Macroporous biphasic calcium phosphates ceramics: influence of macropore diameter and macroporosity percentage on bone ingrowth[J]. Biomaterials, 1998, 19(1-3): 133-139.
- [2] Sivakumar M, Rao K P. Preparation, characterization and in vitro release of gentamicin from coralline hydroxyapatite-gelatin composite microspheres[J]. Biomaterials, 2002, 23(15): 3175-3181.
- [3] Vallet-Regí M, González-Calbet J M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues[J]. Prog. Sol. State Chem, 2004, 32(1-2): 1-31.
- [4] 李延报. 可生物降解复合材料的制备及其性能表征[D]. 浙江:浙江大学材料与化工学院, 2004.
- [5] Kwon S H, Jun Y K, Hong S H, et al. Synthesis and dissolution behavior of β -TCP and HA/ β -TCP composite powders[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(7): 1039-1045.
- [6] Zhou Zhuohua, Zhou Pingle, Yang Shiping, et al. Controllable synthesis of hydroxyapatite nanocrystals via a dendrimer-assisted hydrothermal process[J]. Mater Res Bull, 2007, 42(9): 1611-1618.
- [7] Ryu H S, Hong K S, Lee J K, et al. Magnesia-doped HA/ β -TCP ceramics and evaluation of their biocompatibility[J]. Biomaterials, 2004, 25(3): 393-401.
- [8] Fathi M H, Hanifi A. Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method[J]. Mater Lett, 2007, 61(18): 3978-3983.

Effect of precursor conversion on the synthesis of biphasic calcium phosphates

HUANG YaQin SUN LuJun WANG QinQin

(Department of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The conversion of a TCP precursor (amorphous calcium phosphate with $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.500$) and of an HA precursor (amorphous calcium phosphate with $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.667$) were investigated in the synthesis of biphasic calcium phosphate ceramics. The results showed that after reaction for 24 h at pH 11.0, the TCP precursor reacted completely with the required quantity of Ca^{2+} , whilst the HA precursor only partly reacted with PO_4^{3-} . Biphasic α -TCP/HA composites were synthesized by the reaction of TCP precursors and Ca^{2+} after calcination at 900 °C for 2 h, whereas triphasic α -TCP/ β -TCP/HA composites ($n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.600$ and $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.636$) were synthesized by conventional chemical precipitation methods under the same conditions.

Key words: biphasic calcium phosphate; α -tricalcium phosphate; hydroxyapatite; chemical precipitation; precursor conversion

2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯的制备及其阴离子聚合

侯金顺 邓建平 韩丙勇 刘亚康 孔令超 杨万泰*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 在相转移催化剂存在下,以 2-氯乙基醚和丙烯酸钠为原料设计合成了双官能团单体 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯,研究了相转移剂的种类以及反应条件对反应的影响。结果表明最佳反应条件为:2-氯乙基醚/丙烯酸钠物质的量比 5:1;反应温度 110℃;反应时间 4 h;以三乙基苄基氯化铵(TEBA)为相转移剂效果最佳。随后在一定的温度下,以 1,1-二苯基己基锂(DPHL)为催化剂,以 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯为单体在四氢呋喃中进行了阴离子聚合,得到分子量可控的单分散的聚合物。

关键词: 相转移催化剂; 丙烯酸酯衍生物; 2-氯乙基醚; 阴离子聚合

中图分类号: TQ316.323

引 言

丙烯酸及其酯类是化学工业生产中的重要原料,因其化学结构中不仅有不饱和碳-碳双键而且还有羧基等官能团,因此具有混溶、共聚、酯化等多功能,广泛用于均聚物和共聚物的合成,其共聚物在耐候、耐水、耐紫外光、耐热等方面具有优良的性能,用于产品改性具有很大的应用潜力。

传统合成酯的方法主要有:(1)以浓硫酸作催化剂,羧酸与醇为原料进行回流酯化反应^[1],该方法存在氧化、炭化、磺化和异构化等副反应,因此,酯化收率低,产品质量差,后处理工艺复杂,且设备腐蚀和环境污染严重;(2)用醇、酸直接酯化法或酯交换法,常因生成树脂状物而使反应难以进行。与传统方法相比,相转移催化反应具有反应条件温和、时间短、收率高等优点,已广泛应用于各种反应中。

相转移催化(PTC)技术是近 20 年来发展起来的有机合成新方法。该方法能加速离子化合物与不溶于水的有机物质在弱极性溶剂中反应,对于某些过去难以进行或反应速度很慢的反应起促进作用。

通过设计具有明确分子结构和特殊性能的高分子来制备高性能材料,成为一种制备高性能材料重

要的途径。但是,含有多个官能团的分子中,不同官能团在聚合时能否互不影响并且有选择性,成为这个领域发展的一个制约点。

乙烯基醚甲基丙烯酸酯聚合物含有甲基丙烯酸酯和乙烯基醚功能团,反应活性高、疏水性强,在制备功能共聚物方面具有重要应用价值。既可以先通过阴离子聚合或者自由基聚合得到聚甲基丙烯酸酯,而且侧基带有乙烯基醚功能基团,通过进一步聚合引发乙烯基醚,可以得到接枝共聚物^[2]。同时侧基带有(甲基)丙烯酸酯,可以进一步引发甲基丙烯酸酯或者与其他带有双键或者三键的单体进行共聚得到接枝共聚物^[3]。

丙烯酸酯活性比甲基丙烯酸酯高,目前对丙烯酸酯的阴离子聚合研究较少。本文在已有的甲基丙烯酸酯阴离子聚合研究^[4-6]的基础上,首先采用相转移法合成了 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯(VEAA),然后对其进行阴离子聚合,得到分子量可控的单分散的聚合物。

1 实验部分

1.1 实验原料

丙烯酸(AA),AR 级,北京化学试剂公司,使用前减压蒸馏,截取中间馏分;氢氧化钠,CP 级,北京华滕化学试剂公司;2-氯乙基醚(CLVE),AR 级,德国 Baker 公司;三乙基苄基氯化铵(TEBA),AR 级,Alfa 化学试剂公司;四正丁基碘化铵,AR 级,国药集团化学试剂公司;三苯基磷,AR 级,国药集团化学试剂公司;三乙胺,AR 级,天津永大试剂;1,1-二

收稿日期: 2008-03-17

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50433040);新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0096)

第一作者: 男,1980 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

苯乙烯(DPE), AR 级, Alfa 化学试剂公司; 超干氯化锂(99.995%), Alfa 化学试剂公司。

1.2 VEAA 的制备

在 24~43℃ 条件下, 用氢氧化钠溶液滴定丙烯酸水溶液, pH=7~8, 制备出丙烯酸钠(SA)水溶液, 用丙酮沉淀 3 次, 在真空烘箱下烘至少 48 h, 得到丙烯酸钠固体粉末。

将粉末状丙烯酸钠、催化剂、阻聚剂和 CLVE 按照一定的比例依次加入到三口瓶中反应, 在设定的温度下反应一定的时间, 反应结束后, 采用水洗工艺^[7]将反应固体产物与有机相分离, 对油相进行减压蒸馏, 得到产物。通过 IR 以及核磁分析其结构。

1.3 VEAA 的阴离子聚合

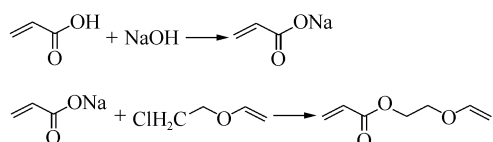
VEAA 在氢化钙中浸泡两周, 使用前蒸出; 四氢呋喃中加入萘锂, 使用前蒸出; DPE 使用前经氢化钙浸泡两周, 蒸出后放冰箱备用; 所有的三口瓶使用前进行烘烤。整个实验在除氧、除水的高纯氮气保护下操作。

在烘烤后的三口瓶中依次加入一定量的四氢呋喃溶剂, 氯化锂以及 DPE, 降温到一定温度; 加入定量的自制 *n*-BuLi 的环己烷溶液, 体系立即变成深红色(反应形成 DPHL 显色), 反应 15 min 后, 再次降温, 向体系中加入 VEAA, 反应一定时间后, 加入甲醇终止反应, 挥发部分溶剂后倒入甲醇/水的混合溶剂内析出, 再次溶于四氢呋喃, 挥发部分溶剂后倒入甲醇/水的混合溶剂内析出, 重复两次, 把聚合物放真空烘箱烘干。通过 IR、GPC 以及核磁分析其结构。

2 结果与讨论

2.1 不同相转移催化剂对产率的影响

相转移法合成 VEAA 分以下两步进行:



丙烯酸钠是固体粉末, CLVE 是有机相, 两者之间的反应属于固-液非均相反应, 丙烯酸钠不溶于 CLVE, 导致两种反应物即使在高温下也很难发生反应, 但是通过加入相转移剂的方法, 使相转移剂与反应物形成络合物, 通过离子交换, 就可以达到反应的目的。在本文我们考察了不同的相转移剂, 在 110℃ 下, 液: 固($n_{\text{CLVE}}: n_{\text{SA}}$)=5:1, 反应 4 h, 通过相

转移剂的作用让两种反应物发生反应, 发现相转移剂对产物产率有很大影响, 如表 1 所示。

表 1 不同相转移剂对丙烯酸钠盐转化率的影响
Table 1 Influence of different phase transfer catalysts on the yield of 2-vinyloxyethyl acrylate

编号	催化剂	VEAA 产率/%
1	三苯基磷	52.7
2	四丁基氯化铵	77.4
3	三乙基苄基氯化铵(TEBA)	88.6
4	三乙胺	35.2

由表 1 可以看出 TEBA 的催化效果最好, 而三苯基磷较低。四丁基氯/溴化铵以及三乙基苄基氯化铵在反应中, 显示了较高的反应活性。这与其结构有很大关系, 原因是它们中心 N 原子的正电荷被周围取代基包裹紧密, 导致季铵离子与被它携带到有机相中的负离子之间结合不紧密, 负离子更加裸露, 因此其亲核性也更强。同时季铵阳离子体积较大, 较易与无机相中亲核试剂进行阴离子交换, 形成有机离子对进入有机相, 在两相间达到平衡, 因此, 季铵盐类的相转移剂在固液相转移中是非常好的一类相转移剂。因此, 本实验采用三乙基苄基氯化铵(TEBA)为相转移剂。

2.2 物料比对产率的影响

在固-液相转移反应中, 由于两者不相互溶解, 为了增大固液相之间的接触几率, 一般会加大液相的用量, 待反应结束后, 通过减压蒸馏回收过量的单体。为了提高产率还可以通过加大液相反应物的浓度, 以减小体系黏度从而增加固液相接触的几率。此外增加液相的量, 也能使反应向产物方向移动, 提高反应速率。如表 2 所示, 在 110℃ 下, 反应 4 h, TEBA 用量为丙烯酸钠 7% 时, 随着 CLVE 的用量的增大, 产物的产率也同时提高, 当 CLVE 与丙烯酸钠的物质的量比为 5:1 时, 产率达到 88.6%, 再继续增加 CLVE 的用量, 产率变化不再明显。

表 2 单体比对丙烯酸(SA)钠盐转化率的影响
Table 2 Influence of the reactant ratio on the conversion of sodium acrylate

编号	$n_{\text{CLVE}}: n_{\text{SA}}$	丙烯酸钠盐转化率/%
1	4:1	72.3
2	5:1	88.6
3	6:1	88.5
4	7:1	88.6

2.3 反应温度与反应时间对产率的影响

以 TEBA 为相转移剂时,温度和时间都对反应有很大影响,图 1 是液固比为 5:1,反应在不同温度

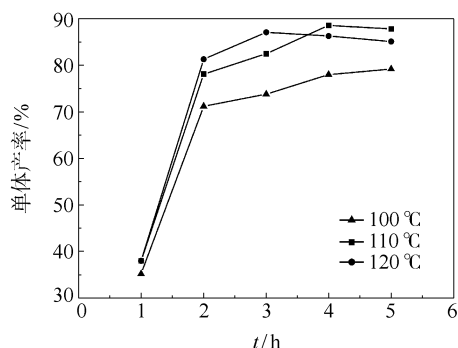


图 1 不同反应温度下反应时间对单体产率的影响

Fig. 1 Influence of varying reaction time and temperature on the conversion

如图 1 所示在反应过程中,前期较快,因为初期反应物浓度增大,固-液接触的几率最大,4 h 达到最大值。随着反应的进行,固相迅速减少,到后期反应明显变慢,固体已基本反应完全,反应到 5 h 左右不再增大甚至开始降低,可能由于温度高而产生了副反应,所以转化率有所下降。反应温度对相转移催化反应有很重要的影响,提高温度可以加快相转移催化反应反应速率,缩短反应时间,然而温度过高,同时也会使体系副反应加剧,因此,在 120 °C 条件下,反应一段时间后,转化率不再提高,反而出现下降。

2.4 单体的表征

2.4.1 单体的红外检测

图 2 是 VEAA 的红外谱图,从图 2 中可以看到 1636 cm^{-1} 以及 1620 cm^{-1} 处分别存在丙烯酸酯以及乙烯基醚的双键特征峰,1728 cm^{-1} 存在不饱和酯的

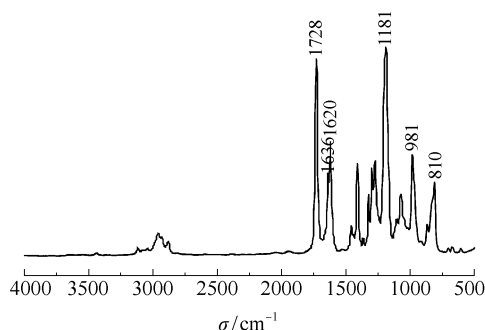


图 2 VEAA 的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of VEAA

特征峰,1184 cm^{-1} 处则是醚键的特征峰,981 cm^{-1} 处是乙烯基醚的次甲基特征峰,810 cm^{-1} 处则是乙烯基醚的亚甲基特征峰。通过以上特征峰的分析,可以看到合成的单体中含有设计单体的特征基团,可以初步表明得到了 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯。

2.4.2 单体的核磁分析

通过核磁图 3 可以看到单体含有 10 个氢,且化学位移在 4.0 和 4.1 处为乙烯基醚亚甲基的氢(f),6.5 处为乙烯基醚中的次甲基的氢(e),4.4 和 3.8 处为分子中乙烷基的氢(c 和 d),6.2 处为丙烯酸中次甲基的氢(a),5.9 和 6.4 处为丙烯酸中亚甲基的氢(b)。由以上的数据,与理论值符合。可以表明合成的单体是 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯。

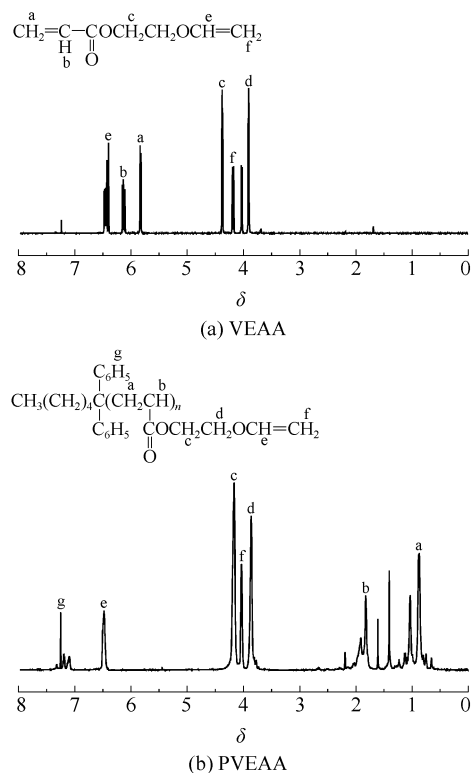


图 3 单体以及聚合物的 ^1H -NMR 谱图

Fig. 3 ^1H -NMR spectra of VEAA and PVEAA

2.4.3 单体元素分析

表 3 是单体的元素分析的实测值和标准值。

从表 3 可以看出单体元素百分比实测值非常接近标准值,证明合成的单体就是目标单体。

2.5 单体的阴离子聚合

单体 VEAA 的阴离子聚合结果如表 4 所示。在 -78 °C 下,以 DPHL 为催化剂,在有氯化锂存在或者不加入氯化锂时,反应一定的时间后,可以得到

表 3 单体的元素分析

Table 3 Elemental analysis of VEAA

元素	$w/\%$	
	实测值	标准值
C	58.59	59.15
H	7.32	7.04
O	34.09	33.81

表 4 VEAA 的阴离子聚合

Table 4 Anionic polymerization of VEAA

编号	$c/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$			M_n		M_w/M_n^*
	<i>n</i> -BuLi	DPE	LiCl	计算值	实测值	
PAA-1	51.7	62.0	0	2000	2100	1.31
PAA-2	51.7	62.0	103.4	2000	2100	1.21
PAA-3	34.1	40.9	68.2	3000	2860	1.21
PAA-4	25.0	30.0	50.0	4000	3770	1.15
PAA-5	19.8	23.7	39.6	5000	4850	1.13
PAA-6	16.3	19.6	32.6	6000	5930	1.11
PAA-7	13.9	16.7	27.8	7000	6880	1.13
PAA-8	9.6	11.6	19.2	10000	9670	1.18

聚合反应在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 40 min, 单体转化率为 100%;
 $n_{1,1\text{-二苯乙烯(DPE)}}/n_{\text{丁基锂}}=1.2; n_{\text{氯化锂}}/n_{\text{丁基锂}}=2;$

* GPC 测量

PVEAA。但是通过样 PAA-1 以及 PAA-2 均可以看出,氯化锂在丙烯酸酯类的阴离子聚合过程中有很大的作用^[8-9],在氯化锂存在下,得到的聚合物的分子量分布明显变窄(如图 4 所示),这是因为在聚合过程中氯化锂与增长链之间形成 μ -型络合物, μ -型络合物能够阻止副反应的发生。同时,这些结果也表明了氯化锂存在下,VEAA 的阴离子聚合反应过程是一个没有链转移和链终止的活性聚合,最终得的聚合物分子量分布窄,PDI(分子量分布指数)在 1.11~1.21 之间。

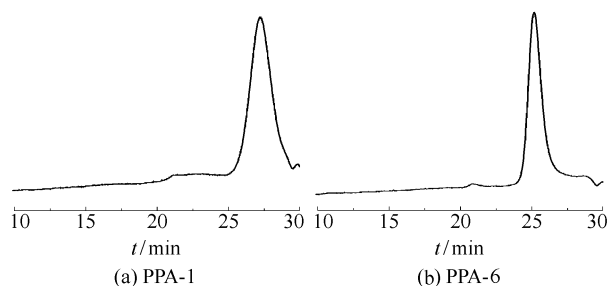


图 4 聚合物 PAA 的 GPC 谱图

Fig. 4 GPC traces of PAA

2.6 聚合物的表征

2.6.1 聚合物的红外检测

从图 5 中可以看到 1620 cm^{-1} 处仍然存在乙烯基醚的双键特征峰,而在 1640 cm^{-1} 左右的丙烯酸酯的特征峰已经基本消失了, 1727 cm^{-1} 存在聚丙烯酸酯的特征峰, 1200 cm^{-1} 处则是醚键的特征峰。 980 cm^{-1} 处是乙烯基醚的次甲基特征峰, 810 cm^{-1} 处则是乙烯基醚的亚甲基特征峰。通过以上特征峰的分析,可以看到丙烯酸酯的双键已经发生阴离子聚合,而乙烯基醚的双键并没有被破坏。

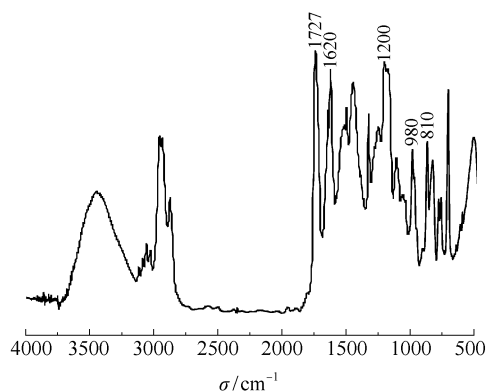


图 5 PVEAA 的红外谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of PVEAA

2.6.2 聚合物的核磁氢谱分析

阴离子聚合后聚合物中的 a、b 氢的化学位移与聚合前发上了变化,而其它位置的氢没有发生位移,也就说明了在阴离子聚合过程中,除了丙烯酸酯的双键选择性的发生了化学反应外,乙烯基醚并没有发生反应。

3 结论

(1)以三乙基苄基氯化铵为相转移剂,由相转移反应可以合成一种新型双官能团单体 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯;其最佳反应条件为:反应时间 4 h,反应温度 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,2-氯乙基醚与丙烯酸钠物质的量比为 5:1;通过控制反应条件,单体的产率可以高达 88%。

(2)通过活性阴离子聚合实现了选择性的聚合丙烯酸酯,同时并不影响乙烯基醚上的双键;在氯化锂存在下,制备了单分散的聚丙烯酸酯聚合物。

参考文献:

- [1] 孙宝国,何坚. 香精概论——香料、调配、应用[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,1999:109.

- [2] Nishikubo T, Kameyama A, Kishi K, et al. Synthesis of new photoresponsive polymers bearing norbornadiene moieties by selective cationic polymerization of 2-[(3-Phenyl-2, 5-norbornadienyl-2)-carbonyl]oxyethyl vinyl ether and photochemical reaction of the resulting polymers[J]. *Macromolecules* 1992, 25(18): 4469 – 4475.
- [3] Ruckenstein E, Zhang Hongmin. A novel route to poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and its amphiphilic block copolymers[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36(11): 1865 – 1872.
- [4] Zhang Hongmin, Ruckenstein E. A novel successive route to well-defined water-soluble poly(2,3-dihydroxypropyl methacrylate) and amphiphilic block copolymers based on an osmylation reaction[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(13): 4738 – 4744.
- [5] Zhang Hongmin, Ruckenstein E. Selective living anionic polymerization of a novel bifunctional monomer 4-(vinylphenyl)-1-butene and the preparation of uniform sizefunctional polymers and amphiphilic block copolymers[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(17): 5495 – 5500.
- [6] Zhang Hongmin, Ruckenstein E. Living anionic polymerization of 1-(alkoxy)ethyl methacrylates and the preparation of well-defined poly(methacrylic acid)[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(22): 7575 – 7580.
- [7] 梁芳, 鲁建民, 刘亚康. 相转移催化合成丙烯酸缩水甘油酯[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2006, 33(4): 26 – 29.
- [8] Fayt R, Forte R, Jacobs C, et al. New initiator system for the living anionic polymerization of tert-alkyl acrylates[J]. *Macromolecules* 1987, 20(6): 1442 – 1444.
- [9] Varshney S K, Jerome R, Bayard P, et al. Anionic polymerization of (meth)acrylic monomers. 7. Macrocyclic crown ethers as promoters of the living polymerization of methyl methacrylate using monofunctional initiators[J]. *Macromolecules* 1992, 25(18): 4457 – 4463.

The synthesis of 2-vinyloxyethyl acrylate and anion polymerization

HOU JinShun DENG JianPing HAN BingYong LIU YaKang
KONG LingChao YANG WanTai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In the presence of a phase transfer catalyst, 2-vinyloxyethyl acrylate (VEAA) was synthesized via the reaction of 2-chloroethyl vinyl ether and sodium acrylate. The effects of varying the catalyst and reaction conditions were investigated. The results showed that the optimum reaction conditions were: molar ratio of 2-chloroethyl vinyl ether to sodium acrylate, 5:1; reaction temperature, 110 °C; reaction time, 4 h and TEBA as phase transfer catalyst. Anionic polymerization of VEAA in THF was also carried out with 1,1-diphenylhexyllithium (DPHL) as catalyst. The molecular weight was found to be controllable and mono-disperse polymers were obtained.

Key words: phase transfer catalyst; 2-vinyloxyethyl acrylate (VEAA); 2-chloroethyl vinyl ether; anionic polymerization

反溶剂重结晶法制备无定形依贝沙坦微粉

王志富 黄巧萍 王洁欣 邵 磊 陈建峰*

(北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用反溶剂重结晶法对疏水性药物依贝沙坦进行了微粉化研究。实验考察了依贝沙坦的质量浓度、体系温度、溶液与反溶剂的体积比以及搅拌转速等因素对微粉化过程的影响。结果表明较优的微粉化条件为: 溶液中依贝沙坦的浓度 0.01 g/mL, 体系温度 15℃, 溶液与反溶剂体积比 1:20, 搅拌转速 1000 r/min; 鼓风干燥后得到的依贝沙坦微粉粒度分布在 1~2 μm。红外分析显示所制得的样品与原料药化学结构基本相同; XRD 分析结果表明微粉化产品的晶型为原料药的结晶形转变为无定形; 溶剂残留检测结果表明微粉化后的依贝沙坦中甲醇的残留量符合药典标准; 溶解速率实验表明微粉化后的依贝沙坦微粉溶解速率显著提高。

关键词: 依贝沙坦; 反溶剂重结晶; 微粉化; 溶出

中图分类号: TQ460.6

引 言

依贝沙坦(IBS)是一种口服血管紧张素Ⅱ受体拮抗剂。作为一种新型降压药, IBS 具有降压作用强, 副作用少, 依从性好等特点^[1-2]。由于该药物亲脂性强, 水溶性差, 而且其口服片剂和胶囊中 IBS 颗粒粒度多在几十到几百 μm, 故口服后因溶出速度慢而引起吸收不足与起效慢的缺点。由于药物颗粒经微粉化后可增大其比表面积, 从而增大药物的溶出速率和提高其生物利用度^[3]。因此将依贝沙坦微粉化可以显著提高其生物利用度。

常用的药物微粉化技术有超临界法^[4]、高压均质法^[5]和反应结晶法^[6-7]等技术。超临界技术和高压均质法对设备和溶剂的要求高, 而且不容易得到粒度分布均匀的药物。反应结晶法仅适用于酸性或碱性药物粉体的制备。反溶剂重结晶法^[8-11]通过加入药物的不良溶剂改变其饱和溶解度而使药物颗粒重新结晶析出, 故成为制备微粉化药物的又一种重要方法。依贝沙坦在水中几乎不溶解, 而在无水甲醇中则较易溶解, 质量浓度在 0.01~0.02 g/mL。因此, 考虑通过反溶剂重结晶法制备粒径较小的药

物, 以改善其溶出与吸收性能。本文采用了反溶剂重结晶法, 通过控制结晶过程中的工艺条件, 制备微粉化的依贝沙坦。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

依贝沙坦原料药, 纯度 99.6% 以上, 修正药业集团柳河制药有限公司; 无水甲醇, 分析纯, 北京化工厂; 去离子水, 自制。

DK-98-1 型电子恒温水浴锅, 天津市泰斯特有限公司; JJ-1 型精密定时电动搅拌器, 江苏金坛荣华仪器制造有限公司; ZK-35 电热真空干燥器, 上海申光仪器仪表有限公司; JEOL JSM-6360LV 型电子扫描电镜(SEM), 日本电子株式会社; XRD-D/max-PB 型 X 射线衍射仪, 日本岛津; Magna760 型傅立叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; Agilent 6890N 气相色谱仪, 7694 顶空加热器, FID 检测器及色谱工作站, 美国 Agilent; Waters Alliance 2695 高效液相色谱仪, 美国 Waters。

1.2 依贝沙坦微粉的制备

依贝沙坦-甲醇溶液的配制: 称取 1.0 g 依贝沙坦原料药溶解在 100 mL 无水甲醇中搅拌溶解, 定容配制质量浓度为 0.01 g/mL 的依贝沙坦-甲醇溶液, 其他浓度溶液如法配制。实验在恒温水浴中带有搅拌装置的烧杯中进行。在一定的搅拌速度下, 将一定浓度的依贝沙坦-甲醇溶液加入到装有适量去离子水的烧杯中, 通过改变依贝沙坦-甲醇溶液与

收稿日期: 2008-03-05

基金项目: 国家“863”计划(2006AA030202)

第一作者: 男, 1981 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn

去离子水的体积比、混合温度、依贝沙坦-甲醇溶液浓度、搅拌转速等参数,考察其对颗粒粒径和形貌的影响;并且采用了顶空气相色谱法测定了甲醇的残留量^[12];将所得到的干粉和原料药进行溶解速率实验,并加以比较。

1.3 产物表征

用 SEM 测定颗粒外貌和粒度大小,电压 10 kV,电流 50 mA;使用软件 Image-Pro Plus(5.0, Media Cybernetics, USA)精确测量 SEM 照片中的颗粒粒径,取其中 n 个($n > 200$)颗粒的平均粒径;用 XRD 测定产品的晶体结构,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度 $5(^{\circ})/\text{min}$;用红外光谱仪测定产品的化合物结构,进行物相分析, KBr 压片, $450 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 进行扫描;采用顶空气相色谱法检测残留溶剂含量; Waters Alliance 2695 高效液相色谱仪用于检测溶出实验中依贝沙坦含量。

2 结果与讨论

2.1 依贝沙坦微粉化的影响因素

2.1.1 溶液和反溶剂的体积比

在 15°C , 1000 r/min 的搅拌转速下将浓度为 0.01 g/mL 的依贝沙坦-甲醇溶液加入水中,考察体积比对结晶过程的影响。实验采用 1:1, 1:5, 1:10, 1:20 体积比,结果见表 1。从表 1 可以看出,当溶液反溶剂的体积比由 1:1 增加到 1:20 时,平均粒径逐步降低,同时粒度分布越来越均匀,如图 1;几种体积比的产品收率都超过 90%。因此,可选用 1:20 的体积比作为适宜的体积比条件。

表 1 溶剂和反溶剂的体积比对浆料颗粒粒径和收率的影响

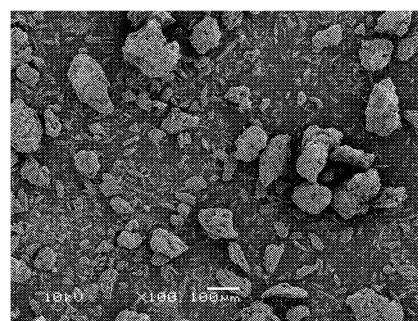
Table 1 Effect of varying the solvent to antisolvent volume ratios on the particle size in the slurry and the recovery

体积比*	粒径/ μm	回收率/%
1:1	5.0 ± 0.5	93.2
1:5	2.0 ± 0.5	92.5
1:10	1.2 ± 0.2	92.3
1:20	0.7 ± 0.1	91.5

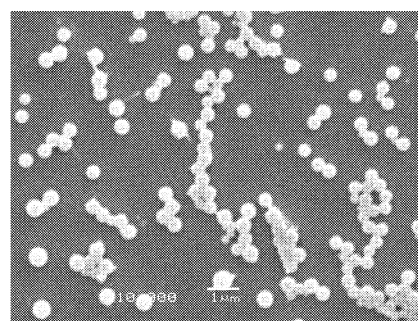
* 依贝沙坦-甲醇溶液与去离子水的体积之比

2.1.2 结晶温度

温度是影响药物的溶解度与结晶速度的因素之一。实验中采用 1:20 的体积比,在 1000 r/min 的搅拌转速下将依贝沙坦-甲醇溶液加入水中,分别采用



(a) 原料药



(b) 浆料 (体积比 1:20)

图 1 依贝沙坦原料(a)和浆料(b)颗粒扫描电镜照片

Fig. 1 SEM image of crude IBS (a) and micronized IBS particles in the slurry (b)

$5, 10, 15$ 和 30°C 4 种结晶温度,所得结果见表 2。当结晶温度在 $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 时,结晶速度很快,产品有些结块与团聚现象。当结晶温度在 15°C 时,得到的产品结晶粒度开始趋于稳定,约为 $0.7 \mu\text{m}$ 左右。当结晶温度提高到 30°C 或以上时,颗粒粒径开始变大,主要原因可能是温度超过 30°C 时依贝沙坦在甲醇-水混和液中的溶解度提高,大大降低其过饱和度,从而使颗粒结晶成核后继续生长。

表 2 体系温度对浆料颗粒形貌的影响

Table 2 Effect of varying the system temperatures on the particle morphology in the slurry

温度/ $^{\circ}\text{C}$	粒径/ μm	颗粒形貌
5	6.0 ± 0.5	结块、团聚
10	2.0 ± 0.4	团聚
15	0.7 ± 0.1	球状
30	2.0 ± 0.3	球状

2.1.3 溶液浓度

依贝沙坦-甲醇溶液浓度对颗粒的形貌有很重要的影响。在 15°C 和 1000 r/min 的反应条件下,分别将浓度为 0.02 g/mL , 0.01 g/mL , 0.005 g/mL , 0.0025 g/mL 的依贝沙坦-甲醇溶液,按 1:20 的体积比加入水中,所得浆料颗粒粒径见表 3。采用

0.02 g/mL 的浓度时,由于颗粒析出速度非常快,容易发生球状颗粒团聚现象,且产品粒度较大,约为 $2\ \mu\text{m}$ 以上;当依贝沙坦-甲醇溶液的浓度在 0.01 g/mL 时,析出沉淀较快,得到的依贝沙坦颗粒松软,粒径约为 $0.7\ \mu\text{m}$;而当依贝沙坦-甲醇溶液的浓度降到 0.005 g/mL 或 0.0025 g/mL 时,得到的依贝沙坦产品仍然疏松,颗粒变成长枝条状,粒径 $\geq 2\ \mu\text{m}$ 。

表 3 依贝沙坦-甲醇溶液浓度对浆料颗粒形貌的影响

Table 3 Effect of varying the solution concentration on the particle morphology in the slurry

ρ^* (g/mL)	粒径/ μm	颗粒形貌	诱导时间/min
0.02	5.0 ± 0.6	球状团聚	0.25
0.01	0.7 ± 0.1	球状	0.5
0.005	5.0 ± 0.5	长棒状	1
0.0025	50.0 ± 0.5	长棒状	2

* 依贝沙坦-甲醇溶液的质量浓度

2.1.4 搅拌转速

在 $15\ ^\circ\text{C}$ 的结晶温度下,按 1:20 的体积比将 0.01 g/mL 依贝沙坦-甲醇溶液加入水中,分别采用 500、800、1000 和 1500 r/min 4 种转速搅拌,结果见表 4,同时使用软件分析搅拌转速为 1000 r/min 时依贝沙坦浆料颗粒粒度分布,结果如图 2 所示。从表 4 可以看出,随着搅拌转速的增大,产物颗粒尺寸逐渐减小,高搅拌转速下制备的颗粒要比低搅拌转速下所得颗粒小,并且粒度分布更窄,颗粒更加均匀。高速搅拌强化了液相间的微观混合效果,使溶液混合更加均匀,促使晶核快速生成,利于颗粒均匀生长,从而能够得到粒度分布较好的依贝沙坦微粉。因此,一般选择搅拌转速在 1000 r/min 以上。

表 4 搅拌速度对浆料颗粒粒径的影响

Table 4 Variation of particle diameters of IBS with stirring speed of the slurry

搅拌速度 (r/min)	粒径/ μm	均匀度
500	10.0 ± 0.8	较差
800	1.0 ± 0.5	好
1000	0.7 ± 0.1	较好
1500	0.7 ± 0.1	较好

2.1.5 干燥方式

实验分别考察了 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥、 $60\ ^\circ\text{C}$ 度鼓风干燥和冷冻干燥 3 种干燥条件对产物形貌的影响,结果如图 3 所示。

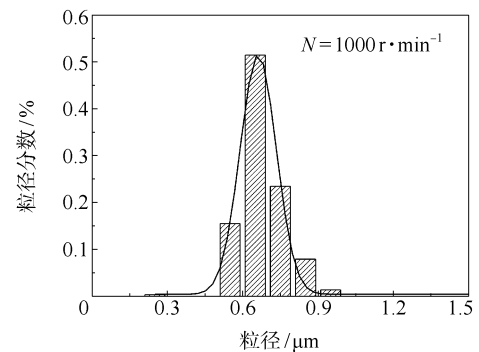
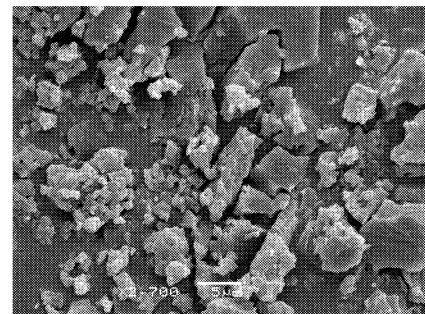
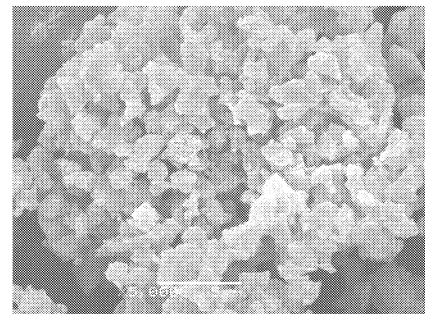


图 2 依贝沙坦浆料颗粒粒度分布

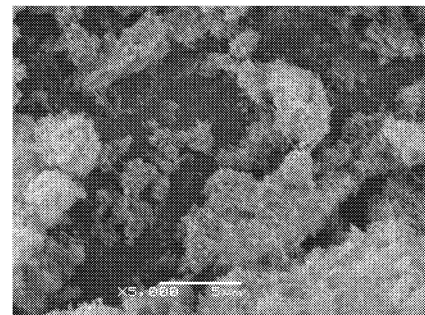
Fig. 2 Grain size distribution of micronized IBS particles in the slurry



(a) 真空干燥



(b) 鼓风干燥



(c) 冷冻干燥

图 3 不同干燥条件依贝沙坦干粉的 SEM

Fig. 3 SEM images of IBS powders dried by different methods

图 3(a)显示真空干燥所制备的依贝沙坦干粉,它呈现出不规则的块状,而不是浆料中的球形,且颗

粒粒径较大,约为 $2 \sim 10 \mu\text{m}$,粒度分布很不均匀。原因可能是在真空干燥箱中滤饼中含有的甲醇不能及时去除,反过来又溶解了部分干燥的微粉颗粒,在滤饼表面形成了较硬的大块。图 3(b)是鼓风干燥所制备的产品,粒度分布比较均匀,但粒径较大,约为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,这可能是由于溶液和反溶剂在挥发过程中,挥发速度的差异造成了颗粒的再次溶解和小颗粒的长大。图 3(c)是冷冻干燥所制备的依贝沙坦干粉,其呈现较小的枝状,但是粒径较小,约为 $1 \mu\text{m}$,粒度分布比较均匀。这是因为在冷冻干燥过程中,甲醇挥发得比较快,去离子水挥发较慢,所以颗粒并没有长大,但冷冻干燥耗能较大,且一次处理量很小,费用较高。因此,实验采用鼓风干燥的方式制备依贝沙坦微粉。

2.2 依贝沙坦微粉中溶剂残留检测

在利用溶液反溶剂方法中所使用的有机溶剂不可避免的会残留到所制得的微粉化药物中,对于后续剂型的研究会有很大的影响,所以进行溶剂残留的检测很有必要,采用顶空气相色谱法检测微粉化后依贝沙坦中甲醇的残留量,检测结果显示甲醇残留平均为 0.02% ($n=5$),中国药典(2005 版)规定甲醇最高残留限度为 0.3% ,所以所制备的依贝沙坦微粉溶剂残留符合药典规定标准。

2.3 依贝沙坦微粉的溶出性能

采用甲醇-水体系,在最优条件下制备的依贝沙坦微粉与原料药在磷酸缓冲液中进行溶出度实验^[13],实验结果如图 4。实验表明重结晶产品的溶出速率明显加快,溶出 50% 的依贝沙坦微粉只需 25 min,而溶出同样多的原料药则需 110 min;在 120 min 时 3 种干燥方式下的依贝沙坦微粉溶出均达到 80% 以上,而原料药只溶出了 55.4%。可见重结晶

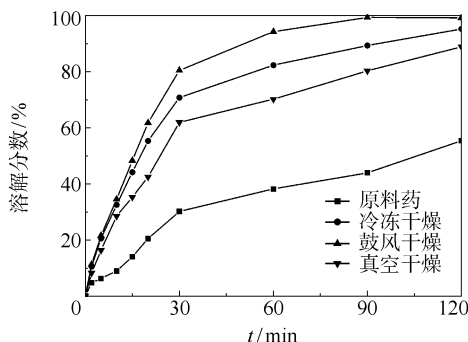


图 4 微粉化依贝沙坦和原料药溶出曲线

Fig. 4 Dissolution experiments for micronized IBS and crude IBS

微粉化明显提高了依贝沙坦的溶出速度。

2.4 依贝沙坦微粉的结构和晶型

将所得实验样品和原料药进行红外光谱和 XRD 对比分析。红外谱图结果如图 5 所示:两者的红外吸收峰位置基本相同,说明所制得的样品与原料药的化学结构基本没有变化;XRD 结果如图 6 所示:反溶剂重结晶法所制得的样品为无定形,而原料药为结晶形。

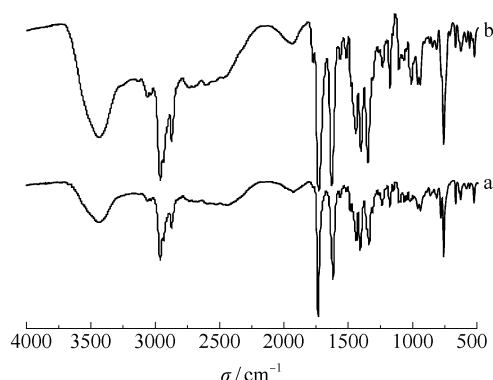


图 5 微粉化依贝沙坦(a)与原料药(b)的红外谱图

Fig. 5 IR spectra of micronized IBS (a) and crude IBS (b)

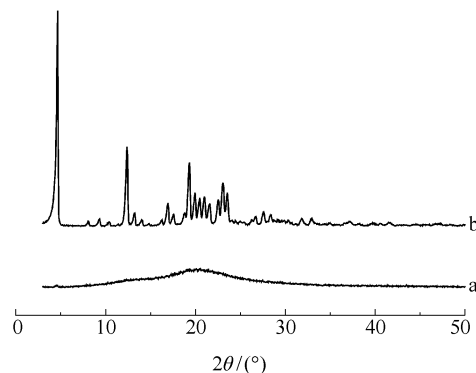


图 6 微粉化依贝沙坦(a)和原料药(b)的 XRD 图谱

Fig. 6 X-ray patterns of micronized IBS (a) and crude IBS (b)

3 结论

制备依贝沙坦微粉的适宜条件为:依贝沙坦-甲醇溶液与水的体积比为 $1:20$,体系温度为 15°C ,依贝沙坦-甲醇溶液的质量浓度为 0.01 g/mL ,搅拌转速为 1000 r/min ,以及鼓风干燥。在此条件下,所得产品收率大于 90% ,粉体平均粒径约为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$;微粉化后依贝沙坦的残留溶剂含量为 0.02% ,符合药典规定范围;微粉化后的依贝沙坦在 30 min 时溶出已达 60% 以上,在 120 min 时微粉化产品溶出接近

100%, 溶出速率显著提高。

参考文献:

- [1] Chawla G, Bansal A K. A comparative assessment of solubility advantage from glassy and crystalline forms of a water-insoluble drug[J]. *European Journal of Pharmaceutical Science*, 2007, 32(1): 45–57.
- [2] Shakya A K, Al-Hiari Y M, Alhamami O M O. Liquid chromatographic determination of irbesartan in human plasma[J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 848(2): 245–250.
- [3] 平其能. 纳米药物和纳米载体系统[J]. *中国新药杂志*, 2002, 11(1): 42–45.
- [4] 夏春辉, 刘亚琴, 张杰. 超临界 CO₂ 流体萃取新技术在医药中的应用[J]. *医学信息*, 2005, 18(5): 541–543.
- [5] Müller R H, Jacob C, Kayser O. Nanosuspensions as particulate drug formulations in therapy: rationale for development and what we can expect for the future[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, 47(1): 3–19.
- [6] 褚睿智, 孟献梁, 张宝. 头孢拉定结晶工艺[J]. *化工进展*, 2006, 25(10): 1211–1213.
- [7] 杨芳, 沈志刚, 陈建峰. 反应结晶法制备萘普生超细微粒[J]. *北京化工大学学报*, 2006, 33(3): 16–18.
- [8] 周敏毅, 陈建峰, 刘晓林. 重结晶法制备微粉化布洛芬的初步探索[J]. *化工进展*, 2003, 22(5): 524–527.
- [9] 杨雁, 钟杰, 沈志刚, 等. 头孢拉定微粉化的研究[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2004, 31(5): 15–17.
- [10] Zhang Jiyao, Shen Zhigang, Zhong Jie, et al. Preparation of amorphous cefuroxime axetil nanoparticles by controlled nanoprecipitation method without surfactants[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2006, 323(1–2): 153–160.
- [11] Wang Zhe, Chen Jianfeng, Le Yuan, et al. Preparation of ultrafine beclomethasone dipropionate drug powder by antisolvent precipitation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(14): 4839–4845.
- [12] 肖巧清, 钱万桥, 黄仕璋, 等. 头孢呋辛钠有机溶剂残留量的气相色谱法测定[J]. *中国医药工业杂志*, 2003, 34(9): 468–472.
- [13] United States Pharmacopeial Convention. United states pharmacopeia[M]. 28 Rev Rockville M D: The United States Pharmacopeial Convention, 2005.

Preparation of amorphous micronized irbesartan by an antisolvent precipitation method

WANG ZhiFu HUANG QiaoPing WANG JieXin SHAO Lei CHEN JianFeng

(Key Lab for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Micronization of irbesartan (IBS) has been studied using an anti-solvent recrystallization method. The influence of varying the IBS concentration, system temperature, solution/anti-solvent volume ratio, stirring speed and drying method on the particle size and morphology was investigated. The optimum micronization conditions were found to be as follows: irbesartan concentration of 0.01 g/mL, system temperature of 15 °C, solution/anti-solvent ratio of 1:20, stirring speed of 1000 r/min and use of oven drying. The as-prepared particles had a particle size distribution of 1–2 μm. IR spectra indicated that the micronized IBS powder had the same chemical composition as that of the crude drug. XRD revealed that the micronized product was amorphous while the crude drug was crystalline. Solvent residue test results showed that the product meets the standards of the Chinese Pharmacopoeia (2005). Dissolution rate experiments showed that the dissolution rate of the irbesartan was significantly increased after micronization.

Key words: irbesartan; antisolvent recrystallization; micronization; dissolution

固定化混合菌种发酵玉米秸秆水解液的研究

李艳华 张 雯 房彩琴 张建刚 熊蓉春 魏 刚*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 通过固定化混合菌种发酵法,研究了嗜单宁管囊酵母(*Pachysolen tannophilus*)和酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)共固定于海藻酸钙中发酵玉米秸秆水解液工艺。研究表明,所得到的固定化混合菌种能同时利用玉米秸秆水解液中的木糖和己糖共同发酵,其效果明显优于游离混和菌种发酵,也明显优于 *S. cerevisiae* 和 *P. stipitis* 两种细胞共固定发酵。在发酵周期 24 h,初始 pH 值 6.0,初始糖浓度 118.42 g/L 的条件下,酒精转化率可达到 0.4 g/g 糖。

关键词: 固定化混合菌种; 乙醇发酵; 玉米秸秆水解液

中图分类号: TK6; TQ517.2

引 言

乙醇作为一种可再生的清洁能源,被作为石油的代用资源而日益受到人们的关注。目前,工业上主以糖蜜和谷物为主要生产原料,生产成本高、污染环境。木质纤维素是地球上最丰富、最廉价的的可再生能源^[1]。玉米秸秆是大宗的农作物废料,其有机成分以纤维素、半纤维素为主(纤维素含量占 35% 以上)^[2],近年来正成为研究的热点。

玉米秸秆水解液中主要含有木糖和己糖,酿酒酵母(*S. cerevisiae*)和运动发酵单胞菌(*Z. mobilis*)是发酵己糖的优良菌种,但不能发酵木糖。而木糖发酵菌如休哈塔假丝酵母(*C. shehatae*)和树干毕赤酵母(*P. stipitis*)发酵己糖的能力不如 *S. cerevisiae* 和 *Z. mobilis*。为了充分利用水解液中的木糖和己糖发酵,混和培养两种单糖各自的适宜发酵菌以实现一个反应器中共发酵生产酒精受到了关注^[3]。但游离的混和菌混合培养共发酵己糖和木糖存在己糖发酵菌限制木糖发酵菌的问题。随着细胞固定化技术的发展,人们开始采用细胞共固定化方式共发酵己糖和木糖。它可以克服游离混和菌混合培养共发酵的缺点,消除己糖对木糖代谢酶的阻

遏,Grootjen 等^[4]将 *S. cerevisiae* 和 *P. stipitis* 共固定于海藻酸钙中,采用连续发酵方式,实现了木糖己糖同步发酵。但 *P. stipitis* 长得不好,木糖消耗率低于己糖。为了提高木糖转化率,就必须采用较低的稀释率和较高的 *P. stipitis* 细胞浓度^[3]。Lebeau^[5]等将 *S. cerevisiae* 和 *C. shehatae* 共固定于琼脂凝胶中,采用对称性供氧和不对称性供氧两种方式间歇发酵。虽然两种细胞都有生长,但木糖的消耗率远低于己糖。进一步研究表明^[6],转化木糖能力低的原因可能是菌种本身发酵能力不强。

为了提高菌种的发酵能力,充分利用水解液中的己糖和木糖,本文以一种新的木糖发酵菌嗜单宁管囊酵母(*P. tannophilus*)与酿酒酵母(*S. cerevisiae*)共固定化发酵植物纤维原料水解糖液。该混合菌种可以同时利用水解液中的己糖和木糖进行发酵,发酵周期也大大缩短,且发酵效果明显优于游离混合菌种和单一固定化菌种。

1 材料与方 法

1.1 材料

玉米秸秆水解液:北京昌平玉米秸秆用电催化法处理后再用酸水解得到,还原糖含量 118.42 g/L。

1.2 菌种

嗜单宁管囊酵母(*P. tannophilus*):该菌种能够同步发酵木糖和己糖,北京化工大学保藏;酿酒酵母(*S. cerevisiae*):由北京化工大学保藏。

1.3 培养基

酵母细胞培养基:葡萄糖 20 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5

收稿日期: 2008-04-07

基金项目: 国家“863”计划(2007AA05Z409)

第一作者: 女,1984 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: weigangmail@263.net

g/L, 蛋白胨 20 g/L, 酵母膏 10 g/L, 琼脂 20 g/L。

酵母细胞液体培养基: 葡萄糖 20 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5 g/L, 蛋白胨 20 g/L, 酵母膏 10 g/L。

固定化增殖培养基: 葡萄糖 20 g/L, 木糖 20 g/L, 蛋白胨 5 g/L, 酵母膏 5 g/L, KH_2PO_4 2 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 g/L。

发酵培养基: 玉米秸秆水解浓缩糖液 50~120 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5 g/L, 酵母膏 5 g/L, KH_2PO_4 2 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 g/L。

1.3 酵母细胞菌悬液的制备

将保藏的试管菌种接入酵母细胞培养基上活化, 酿酒酵母 2 d, 嗜单宁管囊酵母 4 d, 活化后的菌种接入液体培养基中, 在 30℃、100 r/min 的条件下活化 2 d, 得到菌悬液。

1.4 固定化细胞的制备与增殖

分别取嗜单宁管囊酵母和酿酒酵母各 2 mL 菌液与 68 mL 3% 的海藻酸钠溶液于常温下混合, 注入 100 mL 2% CaCl_2 水溶液中, 固化 4 h, 用无菌水将固化后的海藻酸钠凝胶球洗涤 3 次, 再移入 100 mL 1% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中, 放置冰箱 4℃ 中固化 24 h。

将固定化好的凝胶球用无菌水洗涤 3 次后接入增殖培养基中, 30℃、100 r/min 的条件下增殖培养, 24 h 更换一次新鲜培养液, 增殖 48 h。

1.5 玉米秸秆水解液的酒精发酵

玉米秸秆粉在稀硫酸质量分数为 3%、液固比为 10:1、水解温度为 100℃ 下水解 180 min, 过滤、中和、再过滤浓缩后, 制备发酵培养基。

将增殖培养后的固定化凝胶球用无菌水洗涤 3 次后, 移入发酵培养基中。发酵液体积与凝胶球的堆积体积为 3:2, 其中发酵液体积为 50 mL, 总体积 80 mL。固定化混合菌种置于 30℃、100 r/min 摇床上恒温发酵, 固定化酿酒酵母置于 30℃ 烘箱中静止发酵。利用固定化细胞进行重复式发酵, 即每一批发酵结束后, 收集发酵液, 接入新鲜发酵液。

1.6 分析方法

采用比色法测定酒精含量^[7], 酒精转化率为每克所消耗的糖转化为酒精的质量; 用 DNS 法 (3, 5-二硝基水杨酸法) 测定发酵液中的还原糖含量^[8]。

2 结果与讨论

2.1 发酵周期对玉米秸秆水解液发酵的影响

酿酒酵母菌悬液 3 mL 与海藻酸钠凝胶混合得固定化酿酒酵母。接入初始糖质量浓度 118.42 g/L

的玉米秸秆水解液的发酵培养基中, 30℃ 静止发酵, 每隔一定时间测定酒精质量浓度。

嗜单宁管囊酵母与酿酒酵母各 2 mL (1:1) 与海藻酸钠凝胶混合得固定化混合菌种接入初始糖质量浓度 118.42 g/L 的玉米秸秆水解液的发酵培养基中, 30℃、100 r/min 摇床发酵。两种发酵方式中得到的酒精质量浓度随发酵周期长短变化结果如图 1 所示。

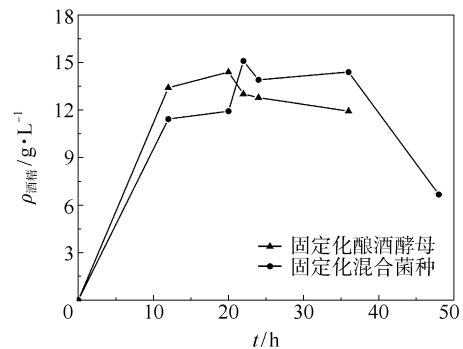


图 1 固定化酿酒酵母与固定化混合菌种发酵时间对比图

Fig. 1 Comparison of immobilized *S. cerevisiae* cells and co-immobilized multi-microorganisms at different fermentation times

由图 1 可看出, 固定化酿酒酵母在 20h 酒精质量浓度最高, 固定化混合菌种在 24h 酒精质量浓度达到最大, 且酒精质量浓度高于固定化酿酒酵母的最高值。通常认为, 真核生物对木糖的代谢途径比己糖代谢更为复杂。木糖发酵首先需将木糖还原为木糖醇, 然后氧化成木酮糖, 进一步磷酸化后进入磷酸木糖循环途径, 并最终生成乙醇^[9]。因此在木糖与葡萄糖共存的水解液中, 固定化混合菌种达到发酵的最佳值的时间会滞后于葡萄糖发酵。

在对比试验中, 采用游离嗜单宁管囊酵母发酵, 96h 达到发酵的最佳值, 酒精质量浓度为 11.42 g/L, 游离酿酒酵母发酵 48h 酒精质量浓度为 16.18 g/L。由于固定化细胞技术利用凝胶载体提供的微环境, 可以获得高密度的细胞^[10], 并加快生化反应, 所以大大缩短了发酵周期, 提高了酒精质量浓度。

2.2 初始 pH 值对发酵性能的影响

发酵糖液的初始 pH 值对固定化细胞酒精发酵的影响较大。由图 2 可知, 发酵初始糖液初始 pH 值在 3.0~6.2 范围内, 初始 pH 值越低, 越不利于固定化细胞的生长和繁殖。当发酵液初始 pH=3.5 时, 发酵 24 h 后, 固定化混合菌种的酒精质量浓度

为 11.42 g/L, 固定化酿酒酵母的酒精质量浓度为 9.94 g/L, 显微镜下观察, 酵母细胞大部分变形, 即长时间在低 pH 值下, 酵母细胞变形, 生物功能降低。而初始 pH=5.6 时, 酵母细胞形态圆滑, 酒精质量浓度分别为 13.40 g/L 和 12.91 g/L。

从图 2 可见, 初始 pH 值在 6.0 左右最适宜固定化细胞发酵, 发酵周期 24 h, 初始糖质量浓度 118.42 g/L 的条件下, 固定化混合菌种的酒精质量浓度可达到 19.84 g/L, 酒精得率也达到最高值 78.5%, 酒精转化率为 0.4 g/g 糖。而固定化酿酒酵母酒精质量浓度则为 16.27 g/L, 由此可以看出, 固定化混合菌种可以同时利用水解液中的己糖和木糖进行发酵, 木糖的发酵提高了固定化混合菌种的发酵效率。

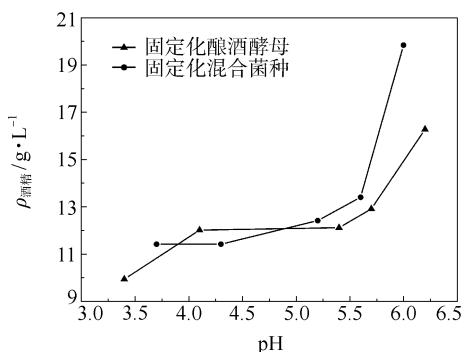


图 2 固定化混合菌种和固定化酿酒酵母 pH 值的影响

Fig. 2 Comparison of immobilized *S. cerevisiae* cells and co-immobilized multi-microorganisms for different initial pH

2.3 初始糖质量浓度对发酵性能的影响

糖的初始质量浓度直接影响到发酵性能。为了确定固定化混合菌种和固定化酿酒酵母发酵所适宜的糖质量浓度, 本试验采用了一系列不同的初始糖浓度, 在 30℃ 下振荡发酵 24 h, 分别测定固定化细胞对糖的发酵情况。结果如图 3 所示, 糖的初始质量浓度以 90 g/L 左右较为适宜, 发酵 24 h, 酒精质量浓度分别达到 15.09 g/L、13.01 g/L。

本试验中所采用的固定化凝胶粒的体积与发酵液的体积比为 2:3, 若进一步增加凝胶粒子的数量, 则初糖浓度可以进一步提高。

2.4 发酵温度的影响

一般认为, 酵母细胞的最适发酵温度为 29~33℃。初始糖浓度为 90 g/L 时, 考察固定化酿酒酵母分别在 24, 28, 30, 33, 35℃, 发酵 24 h, 酒精质量浓度和还原糖利用率如图 4 所示。

由图 4 得知, 在发酵温度为 33℃ 时酒精质量浓度最高, 但是还原糖利用率最低。综合考虑酒精质量浓度和还原糖利用率, 选 30℃ 为最佳发酵温度。

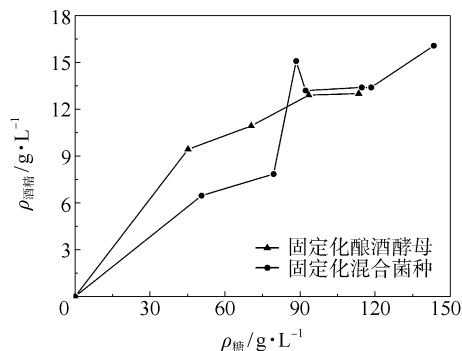


图 3 固定化混合菌种和固定化酿酒酵母初始糖浓度的影响

Fig. 3 Comparison of immobilized *S. cerevisiae* cells and co-immobilized multi-microorganisms for different glucose-xylose concentrations

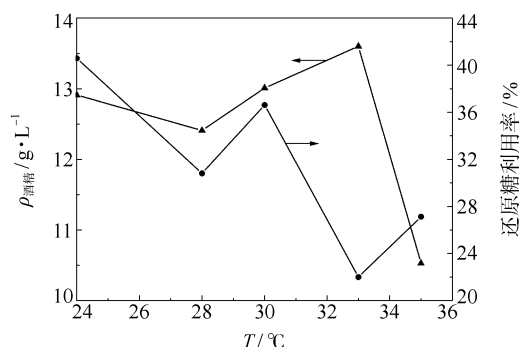


图 4 固定化酿酒酵母发酵温度对发酵性能的影响

Fig. 4 The effect of varying temperature on fermentation by immobilized *S. cerevisiae* cells

2.5 不同发酵菌种发酵效果的对比

为了进一步说明固定化混合菌种的发酵性能, 对比研究了游离混合菌种、游离酿酒酵母、游离嗜单宁管囊酵母、固定化酿酒酵母和固定化嗜单宁管囊酵母单一菌种发酵玉米秸秆水解液的情况, 均选用最优发酵条件的最佳发酵结果见表 1。

由表 1 数据可知, 固定化菌种的发酵效果均优于游离菌种。游离混合菌种在发酵 48 h 的酒精质量浓度为 17.54 g/L, 而固定化混合菌种在发酵 24 h 的酒精质量浓度可达到 19.84 g/L, 相对于游离菌种的发酵, 玉米秸秆水解液中的木糖利用率得到提高。可能是固定化混合菌种中两菌种协同作用的结果, 具体机理还待进一步研究。总的来说, 固定化混合菌种的发酵效果明显优于单一菌种, 也优于游离混合菌种。

表 1 不同类型菌种发酵结果对比

Table1 Fermentation results for different microorganisms

菌种类型	酒精质量浓度/g·L ⁻¹
固定化混合菌种	19.84
游离混合菌种	17.54
固定化酿酒酵母	16.27
游离酿酒酵母	16.18
固定化嗜单宁管囊酵母	13.28
游离嗜单宁管囊酵母	11.42

3 结论

(1)固定化混合菌种可以同时利用玉米秸秆水解液中的木糖和葡萄糖发酵,在 30℃、100 r/min、初始 pH=6.0,发酵周期 24 h 的条件下,酒精质量浓度达到 19.842 g/L,酒精转化率达到 0.4 g/g 糖。

(2)固定化细胞的发酵周期与游离细胞的发酵相比大大缩短,酒精质量浓度也相应提高。固定化混合菌种的发酵性能明显优于游离混合菌种、固定化酿酒酵母和固定化嗜单宁管囊酵母。

参考文献:

- [1] 冯玉杰,李冬梅. 混合菌群降解发酵木质纤维素类物质生产酒精的方法:中国,1896254A[P]. 2007-01-17.
- [2] 王瑞明,关凤梅,马霞,等. 玉米秸秆水解与木糖酒精发酵的初步研究[J]. 酿酒,2002,29(1):56-57.

- [3] 邓立红,王艳辉,马润宇. 混和培养在酒精发酵中的研究进展[J]. 酿酒,2005,32(1):32-34.
- [4] Grootjen D R J, Meijlink H H M, van der Lans R G J M, et al. Cofermentation of glucose and xylose with immobilized *Pichia stipitis* and *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Enzyme Microb Technol, 1990, 12: 860-864.
- [5] Lebeau T, Jouenne T, Junter G A. Simultaneous fermentation of glucose and xylose by pure and mixed cultures of *Saccharomyces cerevisiae* and *Candida shehatae* immobilized in a two-chambered bioreactor[J]. Enzyme and Microbial Technology, 1997, 21(4): 265-272.
- [6] Lebeau T, Jouenne T, Junter G A. Diffusion of sugars and alcohols through composite membrane structures immobilizing viable yeast cells[J]. Enzyme and Microbial Technology, 1998, 22(6): 434-438.
- [7] 魏冬梅,张艳芳,张予林. 利用比色法测定葡萄酒的酒精精度[J]. 食品工业,2001,4:45-46.
- [8] 杨小寒. 废弃植物纤维水解的研究[D]. 上海:东华大学环境科学与工程学院,2003.
- [9] Helle S, Cameron D, Lam J, et al. Effect of inhibitory compounds found in biomass hydrolysates on growth and xylose fermentation by a genetically engineered strain of *S. cerevisiae* [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, 33(6): 786-792.
- [10] 夏黎明,余世袁,丁红卫. 固定化依哈塔假丝酵母细胞发酵玉米秸秆水解液的研究[J]. 林业化学与工业, 1994,14(1):51-54.

Fermentation of corn stalk hydrolysate by co-immobilized multi-microorganisms

LI YanHua ZHANG Wen FANG CaiQin ZHANG JianGang XIONG RongChun WEI Gang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemistry Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: *Pachysolen tannophilus* and *Saccharomyces cerevisiae* yeast cells were co-immobilized by entrapment in marine alga calcium gel. Fermentation of corn stalk hydrolysate was studied using the immobilized yeast cells. It was found that the co-immobilized multi-microorganisms could utilize both hexoses and xyloses in the corn stalk hydrolysate. The fermentation results were superior to those obtained with suspended multi-microorganisms, or separate samples of immobilized *P. tannophilus* or immobilized *S. cerevisiae*. The ethanol yield coefficient reached a maximum of 0.4 g/g under the optimal fermentation conditions which were determined on the basis of a single diathesis test to be as follows: fermentation time, 24 h; concentration of glucose-xylose, 118.42 g/L; fermentation temperature, 30℃.

Key words: co-immobilized multi-microorganisms; ethanol production; corn stalk hydrolysate

兽疫链球菌磷脂酰甘油磷酸合成酶基因的分离

曲 凯 田平芳* 谭天伟

(北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 根据化脓链球菌 (*Streptococcus pyogenes*) 磷脂酰甘油磷酸合成酶 (phosphatidylglycerophosphate synthase, PGPS) 基因序列设计引物, 通过 PCR 从兽疫链球菌 (*Streptococcus zooepidemicus*) 基因组中克隆得到开读框为 531bp 的同源序列 *pgsa-sz*。 *pgsa-sz* 的预测编码蛋白含有 176 个氨基酸残基, 分子量 19400, 等电点 8.8, 其中含有 63 个疏水氨基酸, 预示其可能的膜结合特性。二级结构预测发现该蛋白含 3 个跨膜域。此外, 该蛋白与 *S. pyogenes* 的 PGPS 具有 85% 的氨基酸序列相似性。将该蛋白与金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、大肠杆菌 (*Escherichia coli*) 和酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) 的 PGPS 进行序列比对, 发现该蛋白包含 PGPS 中保守的活性位点区域。上述结果表明, *pgsa-sz* 为 *S. zooepidemicus* 细胞膜中 PGPS 的编码基因。

关键词: 兽疫链球菌; 磷脂酰甘油磷酸合成酶; 克隆; 序列分析

中图分类号: Q291

引 言

透明质酸 (Hyaluronic acid or hyaluronan, HA) 是一种天然黏多糖, 不仅在生物体内发挥重要作用, 而且在医药、化妆品、食品等领域均具有广阔市场。兽疫链球菌 (*Streptococcus zooepidemicus*) 是工业生产 HA 的常用菌种^[1]。除已证实透明质酸合成酶 (Hyaluronan synthase, HAS) 是细胞膜上催化 HA 合成的关键酶, 还发现磷脂酰甘油磷酸合成酶 (phosphatidylglycerophosphate synthase, PGPS) 指导磷脂酰甘油和心磷脂的合成^[2], 而心磷脂可提高 *S. zooepidemicus* 中 HAS 的结构稳定性^[3]。由于向纯化的 HAS 中添加心磷脂可使其活性提高 10 倍^[4], 推断 PGPS 的编码基因在 HA 合成中发挥作用。虽然已有关于 HAS 的报道^[5], 但对 PGPS 编码基因的研究则较少。本文首次从 *S. zooepidemicus* 克隆了 PGPS 的编码基因, 并对其进行生物信息学分析。

1 材料和方法

1.1 材料

S. zooepidemicus、大肠杆菌 (*Escherichia coli*)

DH5 α 为本实验室保藏, 载体为 pET28a。 *E. coli* 质粒提取采用 Promega 试剂盒。实验用 Tag 酶 (Ex tag)、T4 连接酶、dNTPs 和限制性内切酶购自 Takara 公司。SDS 和 Tris 为 Sigma 公司产品。其余常规药品均为国产分析纯。电转化仪为 Bio-rad MicroPluser。

1.2 方法

1.2.1 菌种培养与 *S. zooepidemicus* 基因组提取

S. zooepidemicus 为 37℃ 有氧生长, 在 THY 培养基上生长 12h 后提取基因组 DNA 作为 PCR 模板。 *E. coli* DH5 α 培养条件为: LB 培养基, 37℃, 14 h; 抗生素为氨苄青霉素, 用量为 100 μ g/mL。 *S. zooepidemicus* 基因组 DNA 质量及浓度测定, 采用 0.8% 琼脂糖凝胶电泳和光吸收值测定相结合的方法。测定其在 260 nm 和 280 nm 下的光吸收值, 根据光吸收值和二者比值计算其浓度及纯度。

1.2.2 *pgsa-sz* 基因的克隆

根据化脓链球菌 (*Streptococcus pyogenes*) *pgsa-sp* 基因序列 (存取号: AE004092) 设计一对分别带 *Eco*RI 和 *Xho*I 酶切位点的引物, P1: GCTCGAATTCCTAACAAGGACAATCCAT; P2: GTACCTCGAGAGGGTATATCGCTCCTGATC。 PCR 扩增条件为: 94℃ 预变性 3min, 94℃ 变性 30s, 55℃ 退火 50s, 72℃ 延伸 50s, 共 30 个循环, 最后 72℃ 延伸 10min。将 PCR 产物进行 0.8% 琼脂糖凝胶电泳, 纯化后酶切过夜, 然后连接到用 *Eco*RI 和

收稿日期: 2008-02-19

基金项目: 北京化工大学生命科学与技术学院创新基金

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: tianpf@mail.buct.edu.cn

*Xho*I 线性化的 pET28a 载体上,电转化 *E. coli* DH5 α (10 kV/cm, 5.2 ms),交由北京三博生物公司测序。

1.2.3 序列分析

核酸及氨基酸组分分析、理化性质分析、最大开放阅读框查找及序列编辑使用 DNAMAN 5.2 和 DNASTar 5.0 程序。核酸和氨基酸序列比对采用 NCBI 在线程序 Blast 和 DNAMAN 5.2 软件。蛋白质二级结构、亲水性/疏水性和跨膜结构预测采用在线程序 SOPMA (<http://pbil.ibcp.fr>)、ProtScale (<http://www.expasy.org>)、TMHMM 2.0(<http://www.cbs.dtu.dk>)和 EMBOSS 4.0 软件。

2 结果与讨论

2.1 基因组 DNA 提取

基因组 DNA 质量关系 PCR 反应的成败。本文提取的 *S. zooepidemicus* 基因组 DNA 用 RNase 除掉 RNA,然后用 0.8% 琼脂糖凝胶电泳鉴定(图 1)。图 1 中条带清晰表明提取的基因组 DNA 完整性很好。测定基因组 DNA 的吸光度 3 次,发现 260 nm 处与 280 nm 处吸光度比值都在 1.8~2.0 之间,说明其纯度较高可用作 PCR 模板。

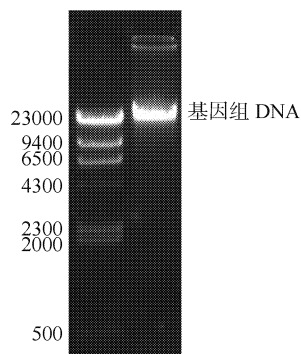


图 1 兽疫链球菌基因组 DNA 电泳分析

Fig.1 Electrophoresis analysis of Genomic DNA from *S. zooepidemicus*

2.2 *pgsa-sz* 基因的克隆

根据 *S. pyogenes* 的 *pgsa-sp* 基因序列,覆盖编码区设计引物,以 *S. zooepidemicus* 基因组 DNA 为模板进行 PCR 扩增,产物经琼脂糖凝胶电泳检测(图 2,(a))。用试剂盒纯化回收扩增片段,酶切过夜,连接到用相同限制酶线性化的 pET28a 载体上,电转化 *E. coli* DH5 α 。从转化平板上随机挑选 2 个克隆,提质粒后用 *Eco*RI 和 *Xho*I 双酶切鉴定,片段约为 800 bp(图 2,(b)),表明 PCR 产物已连接到

pET28a 载体上。将鉴定过的菌液交付公司测序。用 DNAMAN 5.2 软件进行序列分析,发现一个 531 bp 的最大阅读框,与其他细菌的 PGSA 编码基因具有高度相似性。将该克隆序列提交 GenBank,存取号为 EU196239。

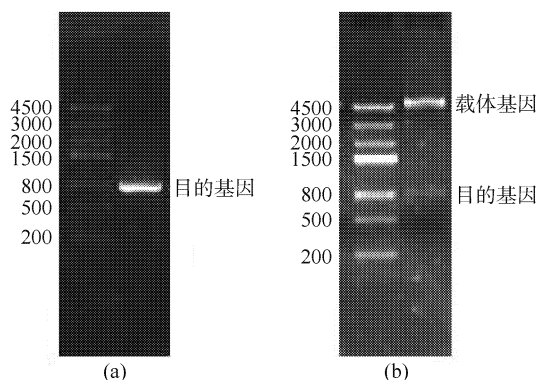


图 2 PCR 产物(a)和载体酶切验证(b)

Fig.2 PCR amplification of the gene(a) and vector digestion (b)

2.3 *pgsa-sz* 基因序列分析

测序发现该 PCR 扩增序列含 791 个核苷酸,利用 DNASTar 5.0 进行分析,发现一个长为 531 bp 的阅读框,与 NCBI 中 ORFinder 程序(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/ORFinder>)预测结果一致,命名为 *pgsa-sz*。该阅读框编码 176 个氨基酸。对 *pgsa-sz* 进行 Blast 搜索,发现它与 *S. pyogenes* 的 PGPS 基因(GenBank 存取号:AE004092)有 78% 同源性。氨基酸序列分析发现, *pgsa-sz* 编码蛋白的分子量为 19400,等电点为 8.8。当 pH 为 7.0 时其电荷为 3.18。该蛋白含 14 个碱性氨基酸(KR)、11 个酸性氨基酸(DE)、63 个疏水性氨基酸(AIFWV)以及 41 个极性氨基酸(NCQSTY)。其中 63 个疏水性氨基酸提示其具有膜蛋白性质。为进一步阐明其详细结构和性质,用 SOPMA 预测其二级结构(图 3),发现该蛋白约含 65.9% 的 α 螺旋、5.1% 的 β 折叠、14.2% 的延伸链和 14.8% 的不规则卷曲。

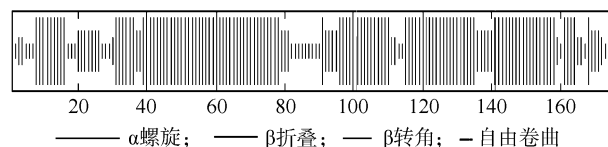


图 3 SOPMA 预测的二级结构

Fig.3 Predicted secondary structure using SOPMA software

用 ProtScale 在线程序预测其疏水性和亲水性(图 4)。发现亲水性最强部位分值为 -1.30;疏水

性最大区域分值为 3.08。疏水性氨基酸多于亲水性氨基酸,且携带 3 个疏水性很强的区域,推断这 3 个区域为穿越磷脂双分子层的跨膜区。已知 *E. coli* 的 PGPS 为膜蛋白^[2,6],从进化角度推断该蛋白也为疏水的膜蛋白。

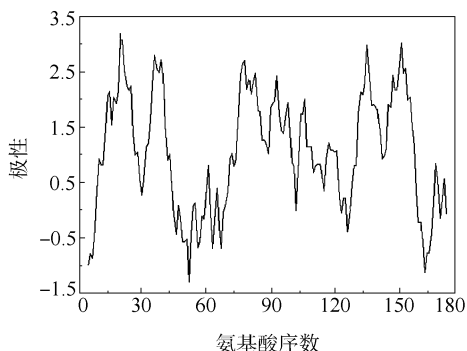


图 4 Protscale 分析氨基酸序列的极性分布图

Fig. 4 Hydrophobicity analysis using the Protscale program

根据惯例,为确保预测跨膜结构的准确性,一般采用两种或两种以上程序进行预测。本文采用 EMBOSS 4.0 的 Tmap 和 TMHMM 2.0 两个经典程序对 PGSA-SZ 进行跨膜区预测,得到非常相似的结果(图 5,图 6)。跨膜预测显示 PGSA-SZ 存在 3 个跨膜区,位置大约为第 20 个氨基酸到第 40 个氨基酸、第 70 个氨基酸到第 90 个氨基酸和第 140 个氨基酸到第 160 个氨基酸。由于跨膜区氨基酸处于磷脂双分子层中,具有疏水特性,从疏水性来看,图 5 图 6 图 4 的预测结果是完全相符的,图 4 中的 3 个疏水氨基酸集中区域恰恰是图 5 显示的 3 个跨膜区域。此外,该预测结果也与其他同属微生物的 PGPS 跨膜结构大致相似(文章待发表),进一步佐证了 PGSA-SZ 的膜蛋白性质。

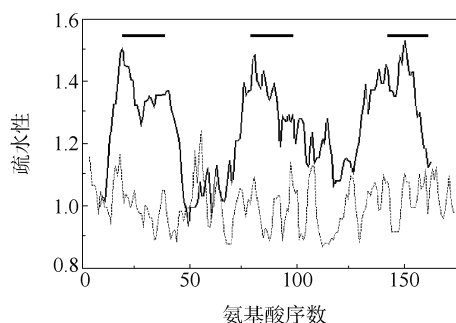


图 5 跨膜预测图(TMAP)

Fig. 5 Transmembrane prediction of Tmap

2.4 同源比对和进化分析

将 *pgsa-sz* 与 GenBank 中氨基酸序列进行

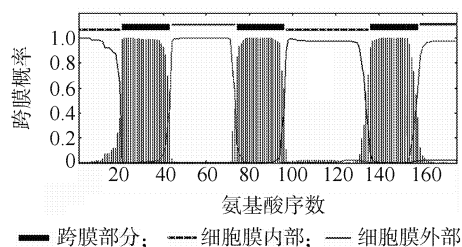
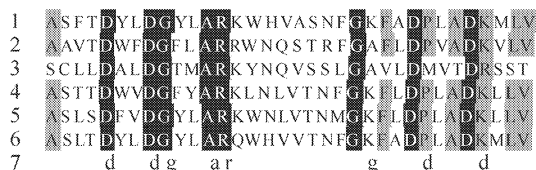


图 6 跨膜预测图(TMHHM)

Fig. 6 Transmembrane prediction of TMHMM

Blast 比对,发现 PGSA-SZ 与 *S. pyogenes* 的 PGPS-SP(存取号:AE004092)具有 85% 相似性。利用 MOTIF 寻找程序^[7]分析 PGSA-SZ 序列,以及对来自 5 种不同菌的 PGPS 序列与 PGSA-SZ 进行氨基酸序列比对,发现在 PGPS 起催化作用的保守序列^[8]也存在于 PGSA-SZ 中(图 7)。



1—化脓链球菌;2—大肠杆菌;3—酿酒酵母;4—枯草芽孢杆菌;5—金黄色葡萄球菌;6—兽疫链球菌;7—保守氨基酸位点

图 7 PGPS 保守区域序列同源比对

Fig. 7 Alignment of the conserved active sites of PGPS

从 PGPS 序列相似程度来看,*S. zooepidemicus* 与同属的 *S. pyogenes* 的亲缘关系最近,然后依次是金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)、大肠杆菌(*E. coli*),最后为酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)。

3 结束语

本文首次用 PCR 法克隆了 *S. zooepidemicus* 中的 PGPS 编码基因 *pgsa-sz*。序列比对发现该克隆与其他菌的 PGPS 基因具有同源性,且携带保守的 PGPS 活性位点序列,提示该预测蛋白具有与其他菌 PGPS 相同或相似的催化作用。序列分析发现该蛋白含有大量疏水性氨基酸,提示其膜结合酶特点。通过在线程序和本地化软件进行了疏水性、二级结构和跨膜区分析,各种结果均一致证明 *pgsa-sz* 为 *S. zooepidemicus* 细胞膜上的 PGPS 基因。该研究是 *S. zooepidemicus* 中 PGPS 编码基因的首次报道。

由于 PGPS 催化心磷脂的合成,而心磷脂可提高 HAS 的活性^[5]并维持其结构稳定性,因此推断

PGPS 基因直接或间接参与了 HA 的生物合成。此外,该基因的成功克隆不仅有利于 HA 代谢工程研究,而且完善了 *S. zooepidemicus* 的功能网络。

参考文献:

- [1] 郝宁,张晋宇,陈国强. 在兽疫链球菌中表达 *vgb* 基因和 HA 合成基因提高透明质酸产量[J]. 中国生物工程杂志,2005: 25(6):56-60.
- [2] Usui M, Sembongi H, Matsuzaki H, et al. Primary structures of the wild-type and mutant alleles encoding the phosphatidylglycerophosphate synthase of *Escherichia coli* [J]. Journal of Bacteriology, 1994, 176 (11): 3389-3392.
- [3] Tlapak-Simmons V L, Kempner E S, Baggenstoss B A, et al. The active streptococcal hyaluronan synthases (HASs) contain a single HAS monomer and multiple cardiolipin molecules[J]. The Journal of Biological Chemistry, 1998, 273(40): 26100-26109.
- [4] Weigel P H, Kyosseff Z, Torres L C. Phospholipid dependence and liposome reconstitution of purified hyaluronan synthase[J]. The Journal of Biological Chemistry, 2006, 281(48): 36542-36551.
- [5] Tlapak-Simmons V L, Baggenstoss B A, Kkumari K, et al. Kinetic characterization of the recombinant hyaluronan synthases from *Streptococcus pyogenes* and *Streptococcus equisimilis* [J]. The Journal of Biological Chemistry, 1999, 274(7): 4246-4253.
- [6] Gopalakrishnan A S, Chen Y C, Temkin M, et al. Structure and expression of the gene locus encoding the phosphatidylglycerophosphate synthase of *Escherichia coli*[J]. The Journal of Biological Chemistry, 1986, 261 (3): 1329-1338.
- [7] Bairoch A. PROSITE: a dictionary of sites and patterns in proteins[J]. Nucleic Acids Research, 1992, 20(suppl): 2013-2018.
- [8] Dryden S C, Dowhan W. Isolation and Expression of the *Rhodobacter sphaeroides* Gene (*pgsA*) Encoding Phosphatidylglycerophosphate Synthase[J]. Journal of Bacteriology, 1996, 178(4): 1030-1038.

Isolation of the gene encoding phosphatidylglycerophosphate synthase from *S. zooepidemicus*

QU Kai TIAN PingFang TAN TianWei

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The homologous sequence from *Streptococcus zooepidemicus* has been cloned by PCR using primers designed according to the *pgsa* gene encoding phosphatidylglycerophosphate synthase (PGPS) in *Streptococcus pyogenes*; it is designated as *pgsa-sz*. Its largest open reading frame was 531 bp in length and the putative protein (PGSA-SZ) comprised 176 acid residues. The presence of 63 hydrophobic amino acids in PGSA-SZ suggested a membrane-bound protein. In order to confirm this, SOPMA, TMHMM 2.0 programs and EMBOSS 4.0 software were employed to conduct hydrophobicity analysis and transmembrane prediction, and three transmembrane domains were found residing in the protein, which also appear in the PGPSs of other strains. PGSA-SZ not only shares 85% similarity with PGPS of *S. pyogenes* but, moreover, also retains its active site, which also exists in PGPSs of *S. pyogenes*, *Streptococcus aureus*, *Bacillus licheniformis*, *Escherichia coli* and *Saccharomyces cerevisiae*. The above evidence suggests that PGSA-SZ is the PGPS of *S. zooepidemicus* and is localized in the cytoplasmic membrane.

Key words: *Streptococcus zooepidemicus*; phosphatidylglycerophosphate synthase (PGPS); cloning; sequence analysis

重组人干扰素 α_{2b} 和胸腺肽 α_1 融合蛋白的分离纯化

罗 琪 陈劲春*

(北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 考察了大肠杆菌 *E. coli* 表达的重组人干扰素 α_{2b} 和胸腺肽 α_1 融合蛋白包涵体的变性、复性及融合蛋白的分离纯化过程。实验结果表明:包涵体经 7 mol/L 盐酸胍, 10 mmol/L DTT 变性; 1 mol/L 尿素, 2 mmol/L 还原型谷胱甘肽, 0.2 mmol/L 氧化型谷胱甘肽脉冲加样稀释复性; 金属螯合层析收集 0.3 mol/L 咪唑洗脱峰, 冷干后经重组肠激酶 30℃ 酶切 24 h, Sephadex G-50 柱纯化, 可得到纯度达 90% 的重组人干扰素 α_{2b} 和胸腺肽 α_1 融合蛋白, 且最终目的融合蛋白产量达 68 mg/g 干菌体。

关键词: 人干扰素 α_{2b} ; 胸腺肽 α_1 ; 融合蛋白; 金属螯合层析

中图分类号: Q512.7

干扰素 (IFN) 是一类重要的抗病毒、抗肿瘤的治疗药物, 其抗病毒活性最为公认^[1]。胸腺肽 (THY) 广泛用于治疗免疫缺陷、肿瘤、病毒性肝炎和自身免疫等疾病。国外已有化学合成的胸腺肽 $T\alpha_1$ 制剂生产, 但价格昂贵。国内也有重组胸腺肽 $T\alpha_1$ 串联体的研制成功^[2]。近几年人们对于干扰素和胸腺肽进行了联合应用, 研究证实, 它们的联合应用, 具有促进 T 细胞的生长、增殖、分化和激活 NK 细胞活性等功能, 并有协同作用, 可增强机体的免疫能力, 对肿瘤和艾滋病以及其他病毒性疾病的治疗作用比它们单独使用时更强^[3]。但国内外对于干扰素和胸腺肽都是单独生产, 临床上也是单独给药。目前为止, 国内仅有郭冬生^[4]等曾在家蚕细胞中成功构建过干扰素 α_{2b} -胸腺肽 α_1 的融合蛋白, 还无在 *E. coli* 中表达并分离纯化此融合蛋白的报道。

本文考察了 *E. coli* 表达的重组人干扰素 α_{2b} 和胸腺肽 α_1 的融合蛋白的分离纯化条件, 为进一步研究重组融合蛋白的分离纯化提供理论指导。

1 实验部分

1.1 菌种

pET28 a(+) *E. coli* Rosetta 菌株由本实验室构建并保存。

收稿日期: 2008-03-11

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: jingchunchen@hotmail.com

1.2 试剂与仪器

胰蛋白胨、酵母提取物, Oxoid 公司; 重组肠激酶、异丙基硫代- β -D 半乳糖苷 (IPTG), Sigma 公司。其余试剂选用国产分析纯。

Ni-Sepharose、Sephadex G-50, Pharmacia 公司; JY98-3D 超声波细胞破碎仪, 宁波新芝科器研究所; GL-20G-II 型冷冻离心机, 上海安亭科学仪器厂; DYY-III 5 型稳压稳流电泳仪, 北京六一仪器厂。

1.3 实验方法

1.3.1 基因工程大肠杆菌的发酵培养

大肠杆菌表达融合蛋白的发酵条件参考文献 [5]。接种于 $2 \times$ YT 培养基中培养 3 h, 添加 0.5% IPTG 诱导, 促使菌体表达重组蛋白。菌体的收集及包涵体制备参考文献 [3]。此发酵过程可得精制包涵体 2.5 g/g 干菌体。

1.3.2 包涵体的变性与复性

包涵体的变性复性条件参考文献 [3]。上清液在缓冲液 E (50 mmol/L 磷酸, 0.5 mol/L NaCl, 5 mmol 咪唑, pH 7.5) 中于 4℃ 透析 24 h, 离心取上清获得复性液。

1.3.3 金属螯合层析

复性液经金属螯合层析, 采用含 0.1, 0.3, 0.5 mol/L 咪唑的缓冲液 E 梯度洗脱, 收集 0.3 mol/L 咪唑的洗脱峰。冷干得样品 95 mg/g 干菌体。

1.3.4 融合蛋白的酶切

纯化的蛋白冷冻干燥后, 按质量比 150:1 在 50 mmol/L Tris-HCl, pH 8.0, 1 mmol/L CaCl_2 , 体积分数 0.1% Tween20, 0.1 mol/L NaCl 的酶切缓冲液

中与重组肠激酶混合, 30℃ 酶切 24 h, 切掉载体上的基因序列表达的蛋白质。酶切产物经缓冲液 E 透析, 上样至金属螯合层析柱, 收集穿过峰, 冷冻干燥后上样至以水为流动相的 Sephadex G-50 凝胶层析柱, 收集 280 nm 吸收峰, 冷冻干燥即得高纯度的目标蛋白。产量为 68 mg/g 干菌体。

1.3.5 融合蛋白的酶联质谱检测

将目的融合蛋白送上海复旦大学蛋白质组研究中心进行氨基酸测序。

1.3.6 融合蛋白的 RP-HPLC 分析

色谱条件: Waters 2487 泵, 双波长紫外检测器; Platisil C18, id 5 μ m, 250 mm \times 4.6 mm 色谱柱; 柱温: 25℃; 流动相 A 为 0.1% TFA/水; 流动相 B 为 0.1% TFA/75% 乙腈, $V_A: V_B = 70:30$; 流速 1 mL/min; 检测波长: 214 nm; 进样量 5 μ L。

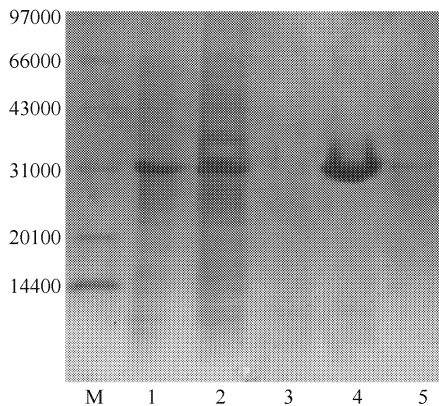
2 结果与讨论

2.1 融合蛋白的氨基酸序列设计原理

融合蛋白的 N 端为 IFN α_{2b} 的氨基酸序列, C 端为 THY α_1 的氨基酸序列, 它们之间通过十几个氨基酸残基形成的连接肽相连。为方便分离纯化, 构建时选用带 His 的质粒 pET28a(+)。

2.2 融合蛋白的 SDS-PAGE 分析

收集金属螯合层析后的洗脱峰, 采用 Laemmli 不连续 SDS-PAGE 电泳, 图谱如图 1 所示。



1—复性液上清; 2—复性液; 3—金属螯合 0.1 mol/L 咪唑洗脱; 4—0.3 mol/L 咪唑洗脱; 5—0.5 mol/L 咪唑洗脱

图 1 融合蛋白金属螯合层析梯度洗脱的 SDS-PAGE 图谱

Fig. 1 SDS-PAGE analysis of fusion protein using Ni-chelating-Sepharose

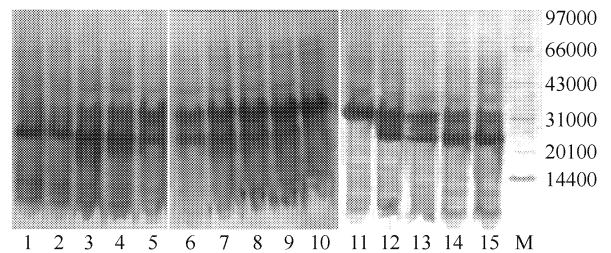
结果表明 0.3 mol/L 咪唑的洗脱峰电泳图谱在分子量约为 31000 位置有一清晰的单一蛋白带, 与预

期分子量相符。光密度扫描, 融合蛋白纯度为 86%。

前人的研究中多采用蛋白质变性液上金属螯合层析柱^[6], 但耗费大量尿素及谷胱甘肽, 成本高不适于放大, 故尝试采用复性液上柱, 并取得与变性液上柱一样的效果。在干扰素的提纯过程中, 多采用抗干扰素单克隆抗体为亲和配基, 此法提纯特异性好, 但价格昂贵, 容量小, 难处理, 不适用于大规模产业化生产^[7]。依据构建的融合蛋白基因序列 N 端带有 (His)₆ 序列, 选用金属螯合层析进行分离纯化。在金属亲和柱内含组氨酸残基的蛋白质受到阻滞^[8]。金属亲和层析特异性介于生物特异性亲和层析和低特异性的普通吸附分离之间, 具有吸附量大, 特异性适中, 重复使用性好, 成本低廉等优点^[9]。

2.3 融合蛋白的酶切鉴定

肠激酶的酶切温度范围 4~40℃, pH4~9。对酶切温度及酶切时间进行对比实验, 从而确定最优条件。酶切电泳图如图 2 所示。



1, 2, 3, 4, 5—30℃ 分别切 24 h, 16 h, 12 h, 8 h, 4 h; 7, 8, 9, 10—8℃ 分别切 24 h, 16 h, 12 h, 8 h; 11—融合蛋白酶切前; 12, 13, 14, 15—20℃ 分别切 8 h, 12 h, 16 h, 24 h

图 2 不同酶切时间及温度对比 SDS-PAGE 电泳图谱

Fig. 2 SDS-PAGE analysis of the effect of the enzyme with different times and temperatures

电泳图谱在第一道相对分子质量为 26000 位置有一清晰的单一融合蛋白, 分子量与预期相符。实验结果表明, 最优酶切条件为: 30℃ 酶切 24 h。

2.4 融合蛋白的序列鉴定

测序结果如图 3 所示。其分析结果如表 1 所示。

表 1 融合蛋白序列分析

Table 1 Consequence analysis of fusion proteins

观察分子量	预期分子量	计算分子量	衡量因子 δ	起始~终止
2225.96	2224.95	2224.99	-0.04	32~49
1954.85	1953.84	1953.86	-0.02	34~49
2459.26	2458.26	2458.29	-0.04	50~70

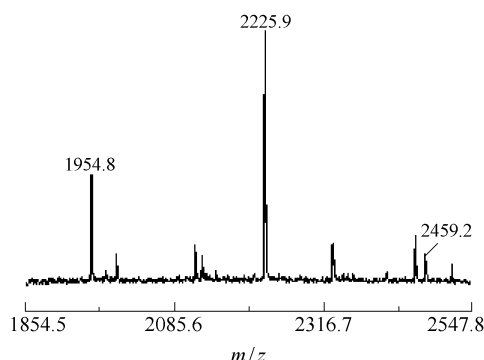


图3 融合蛋白的酶联质谱谱图

Fig.3 Mascot search results of fusion proteins

表1中检测的片段分子量与计算分子量基本吻合,偏差仅为0.04,在误差范围内,且酶切前后的电泳图均显示融合蛋白分子量与预期一致,该图谱证明融合蛋白的分子结构设计与表达相符。

2.5 融合蛋白的纯度鉴定

移取5 μ L 纯化后的重组人干扰素 α_{2b} 和胸腺肽 α_1 融合蛋白样品溶液,进行 RP-HPLC 检测,得到如图4所示的色谱图。

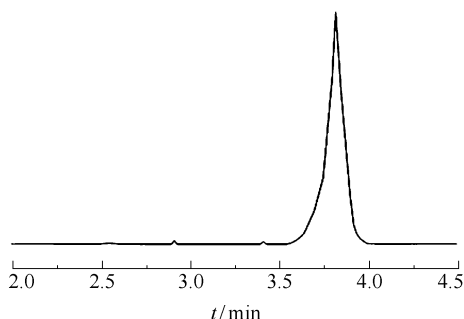


图4 融合蛋白的 RP-HPLC 分析

Fig.4 RP-HPLC chromatogram of fusion proteins

图4可知,纯化后的样品溶液出峰时间为3.820 min,由外标法峰面积定量得重组人干扰素 α_{2b} 和胸腺肽 α_1 融合蛋白的纯度达90%以上。

参考文献:

- [1] Runkel L, Pfeffer L, Lewerenz M, et al. Differences in activity between α and β type I interferons explored by mutational analysis[J]. Biological Chemistry, 1998, 273 (14): 8003–8008.
- [2] 薛晓畅,颜真,韩苇,等. 胸腺肽 α_1 基因串联体的构建[J]. 第四军医大学学报, 2001, 22(16): 1532–1533.
- [3] 张雪霞,陈劲春. 重组人干扰素 α_{2a} 和胸腺肽 α_1 融合蛋白的分子设计及其基因表达产物的鉴定[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(1): 23–26.
- [4] 郭冬生,朱成钢,张耀洲,等. 人干扰素 α_{2b} 胸腺肽 α_1 融合基因在家蚕细胞中的表达和活性研究[J]. 生物化学与生物物理进展, 2003, 30(5): 803–807.
- [5] 秦伟涛,陈劲春,李冬冬. 一种简便快速工艺制备重组人胸腺肽 α_1 [J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2007, 34(3): 296–299.
- [6] 吴盛,陈新园,陈均勇,等. 重组人胸腺肽 α_1 在大肠杆菌中的表达纯化和鉴定[J]. 南京大学学报, 2004, 40 (1): 49–57.
- [7] 尹洪志. 应用金属螯合层析法提纯重组人干扰素 α_{2b} 的研究[D]. 吉林: 吉林大学生命科学学院, 2007.
- [8] 汪家政,范明. 蛋白质技术手册[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 257.
- [9] Clark R, Olson K, Fuh G, et al. Long-acting growth hormones produced by conjugation with polyethylene glycol[J]. Biological Chemistry, 1996, 271 (36): 21969–21977.

Separation and purification of recombinant fusion proteins of IFN α_{2b} -THY α_1

LUO Qi CHEN JinChun

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: An optimized method has been developed for separation and purification of recombinant fusion proteins of IFN α_{2b} -THY α_1 with transgenic *E. coli*. After denaturation and renaturation, the fusion proteins were purified using three chromatographic columns—namely Ni-chelating-Sepharose before and after enzyme digestion, and Sephadex G-50—were operated in series. The purity of the resulting fusion proteins was more than 90%, as shown by RP-HPLC analysis. The yield of recombinant fusion proteins can be as high as 68 mg/g dry thalli.

Key words: IFN α_{2b} ; THY α_1 ; fusion proteins; Ni-chelating-Sepharose

不等梯形迷宫螺旋泵内部三维流场的数值模拟

郭亚男 张有忱* 黎镜中

(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 借助 Fluent 软件, 采用湍流模型对一种转子螺纹头数与定子螺纹头数不等的梯形迷宫螺旋泵的内部流场进行了数值模拟, 并分析了内部流场的速度与压力的分布规律。结果表明, 此模拟泵的增压效果明显, 泵内螺旋区域流体处于紊流状态, 沿螺旋区域壁面法向, 流体的速度梯度和压力梯度较大, 流体对壁面冲击较大。

关键词: 梯形迷宫螺旋泵; Fluent; CFD 数值模拟

中图分类号: TH38

引言

作为一种高扬程、小流量的流体机械, 迷宫螺旋泵与扬程和流量相同的齿轮泵、螺杆泵和各种类型的容积泵相比, 具有结构简单、尺寸小、效率较高、自吸能力强、运行性能好等优点, 目前已普遍应用在石油化工、机械、灌溉、航天等多项介质输送领域^[1-2]。迷宫螺旋泵的主要做功元件是一对非接触型多头螺纹的旋向相反的定子和转子, 目前发表的大多数论文中迷宫螺旋泵的转子和定子都有头数相同而旋向相反的螺纹, 螺纹的齿形有梯形、三角形和矩形^[3-4], 为了扩大迷宫螺旋泵的应用范围, 本文模拟设计了转子和定子上分别有头数不同, 旋向相反的不等梯形迷宫螺旋泵, 并运用 CFD 商业软件 Fluent, 采用雷诺平均 N-S 方程和标准 RNG $k-\epsilon$ 湍流模型, 以及 SIMPLEC 速度与压力耦合算法^[5-7]模拟泵内流场。考察泵内部流体流动的速度和压力分布规律。研究结果可用来对新型迷宫螺旋泵的性能进行预测, 为其优化设计提供有益参考。

1 几何模型和基本参数

本文模拟设计的不等梯形迷宫螺旋泵几何结构参数如图 1 所示, 梯形齿的详细几何尺寸为: 螺旋槽深 $h = 3\text{ mm}$, 螺旋槽节距 $t = 3.5\text{ mm}$, 间隙 $c = 0.5\text{ mm}$, 螺棱宽 $a = 0.6\text{ mm}$, 螺槽斜面宽 $b = 0.75\text{ mm}$,

螺槽底宽 $t = 3.5\text{ mm}$ 。选取的不等梯形迷宫螺旋泵螺旋段长度为 160 mm , 转子内径 78 mm , 转子转速 $n = 2900\text{ r/min}$, 流量 $Q = 1.0\text{ m}^3/\text{h}$ 。模型泵内定子螺纹头数是转子螺纹头数的 2 倍, 转子螺纹头数为 15, 定子螺纹头数为 30。模拟介质为水。

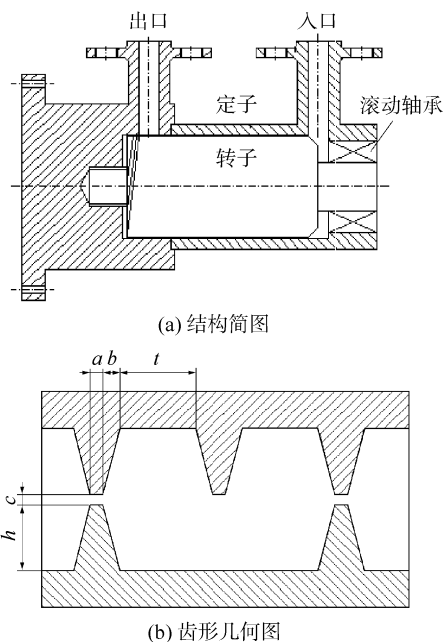


图 1 迷宫螺旋泵结构简图(a)及齿型几何图(b)

Fig.1 Configuration of the labyrinth screw pump (a) and geometry of the tooth space (b)

2 数学模型

根据所要模拟的不等梯形迷宫螺旋泵内部流道的具体形状和工作原理, 流道内流体应处于湍流状态, 因此采用的控制方程为连续性方程和 Navier-Stokes 时均方程, 湍流模型为标准 RNG $k-\epsilon$ 双方程

收稿日期: 2008-01-03

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangyc@mail.buct.edu.cn

模型^[8]。

描述不可压粘性流动的质量方程、动量方程、湍流模型方程构成了一组封闭的基本方程组,可以表示为如下形式:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \text{div}(\rho v \phi - \Gamma_\phi \text{grad} \phi) = q_\phi \quad (1)$$

对连续性方程

$$\phi = 1, \Gamma_\phi = 0, q_\phi = 0 \quad (2)$$

对 x 方向动量方程

$$\phi = u, \Gamma_\phi = \mu_{\text{eff}}, q_\phi = -\frac{\partial P_{\text{eff}}}{\partial x} + \text{div}\left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial v}{\partial x}\right) \quad (3)$$

y, z 方向动量方程具有类似的表达式。

采用标准 $k-\epsilon$ 模型,湍流动能方程为

$$\phi = k, \Gamma_\phi = \mu_{\text{eff}} | \sigma_k, q_\phi = G_k - \rho \epsilon \quad (4)$$

采用标准模型,湍流耗散率方程为

$$\phi = \epsilon, \Gamma_\phi = \mu_{\text{eff}} / \sigma_\epsilon, q_\phi = \frac{\epsilon}{k} (C_1 G_k - C_2 \rho) \quad (5)$$

其中湍流动能生成项为

$$G_k = \mu_t \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad (6)$$

有效粘性系数为

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_1 + \mu_t, \mu_t = C_\mu \rho k^2 / \epsilon \quad (7)$$

式(1)~(5)中, v 为速度, ρ 为密度, t 为时间, μ 为动力黏度,各常数 C_1 、 C_2 、 C_μ 、 σ_k 、 σ_ϵ 分别为 1.44、1.92、0.09、1.0、1.3。

3 数学方法

3.1 计算方法及离散格式

采用有限体积法来离散上述多维偏微分方程组,针对控制方程的求解,为了保证计算的稳定和降低数值上的扩散误差,离散格式均采用二阶迎风差分格式,在采用交错网格的基础上,流场计算方法采用求解不可压流场的压力修正——SIMPLEC 算法。

3.2 网格划分

考虑到模型界面是由复杂的螺旋曲面组成,为了保证划分网格的方便和计算的合理,把整个流场分为 4 部分:随定子静止的部分、随转子转动的部分以及进口、出口流体部分。转子流域采用旋转坐标系,其他三部分采用静止坐标系。整体采用分块划分方案,在对转子和定子区域划分网格时减小网格尺寸,进行局部加密^[9]。详细网格划分结果如图 2。

3.3 边界条件

边界条件设置如下:进口采用质量入口边界条件,出口采用出流边界条件,随转子旋转的流域与其

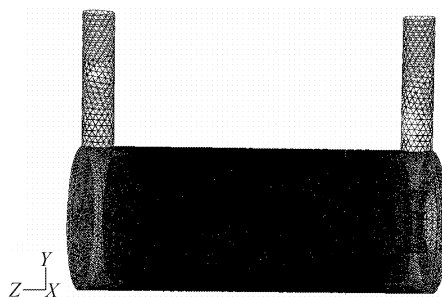


图 2 计算网格示意图

Fig. 2 Sketch of the grid mesh

他三部分流域的接触面定义为内边界,流体与壁面接触的所有界面上满足无滑移壁面条件,近壁区采用标准壁面函数。

4 模拟结果分析

根据所建立的数学模型,用 Fluent 软件进行模拟计算后,截取三维图像进行分析。在截取的各图中, z 轴正向表示泵的轴向正向, x, y 轴表示泵的径向。转子和定子的连接面设为内边界面。图 3 为内边界上压力分布图,从图 3 中可以看出随着螺旋段的生长,流体的压力逐渐增大。进口处出现负压现象,分析原因是在转子高速旋转下,距转子较近处的流体被吸入螺旋段,后面的刚进入进口区域的流体没有填补上液体被吸入转子区域后留下的空隙,造成流体高速回流,形成负压区。

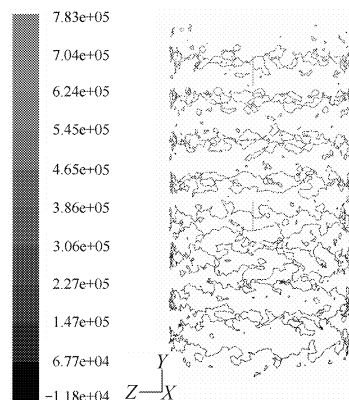


图 3 内边界压力分布图

Fig. 3 Pressure distribution on the interior boundary

图 4 为整机对称面纵切速度矢量图,从图 4 中可以看出,螺旋段流体的速度方向大致沿螺旋法线方向,螺旋段流体在转子的高速旋转的作用下,速度明显大于进口及出口段流体的速度,螺旋段出口有回流现象发生。为了详细说明泵内螺旋段流体的流

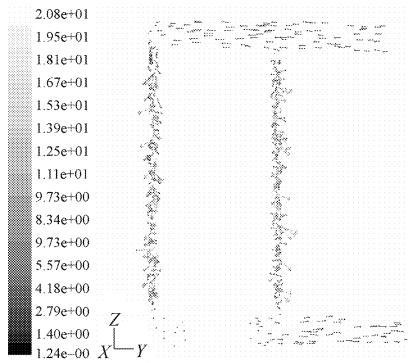


图 4 整机纵切速度矢量图

Fig.4 Longitudinal vector graph of the velocity

动情况,截取螺旋段中段横截面的速度及压力分布图,进行分析。

图 5 为中段横截面速度等值线图。从图 5(a)中可以看出在转子高速旋转的作用下,转子腔内流体速度明显大于定子腔内流体的速度,距转子齿壁表面近处的流体受到的动压效果最强,液流在转子

齿壁表面法线方向有较大的速度梯度,沿转子齿槽壁面法线方向,速度由大变小。在粘性作用力下,定子腔内的流体同时沿周向和轴向流动,但速度明显小于转子腔内流体的速度,图 5(b)为中段横截面局部速度放大图,从图 5(b)可以看出,距转子齿槽壁面较近处的流体的速度最大,转子齿槽旋转方向后方的流体出现回流现象,在转子高速旋转的作用下,由于转子齿槽旋转方向前方和后方的流体的速度的不均匀性,转子齿槽旋转方向后方的流体发生流动紊乱,距齿面较远处流体继续向前流动,靠近边界的流体发生倒流,并且伴有涡旋的形成。

图 6 为螺旋中段横截面静压等值线图。从图 6(a)中可以看出静压的分布并不均匀,有一定的规律性。图 6(b)为螺旋中段横截面局部静压放大图,可以看出静压的详细分布情况,在转子高速旋转过程中,流体流动发生紊乱,定子反旋螺线对过流液体有反作用力,使流体的动能转变为压动能,故定子腔内靠近齿顶处的流体的压力达到最大值。在转子腔内

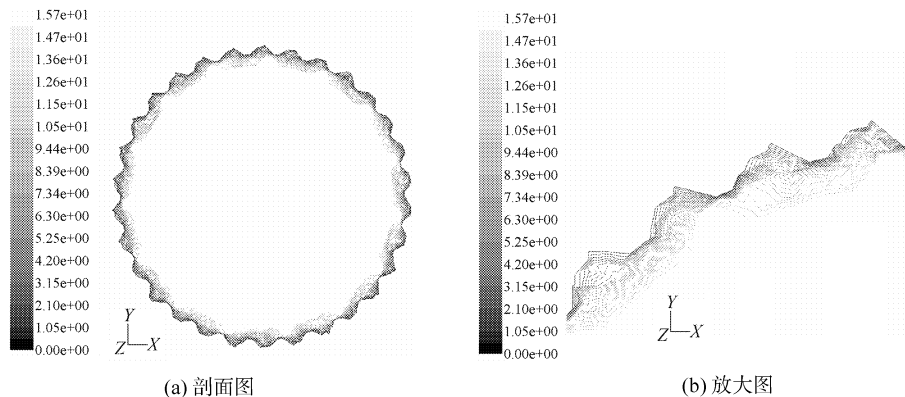


图 5 螺旋区中段速度剖面图(a)及放大图(b)

Fig.5 Velocity distribution for the middle screw section (a) and enlargement of part of the diagram (b)

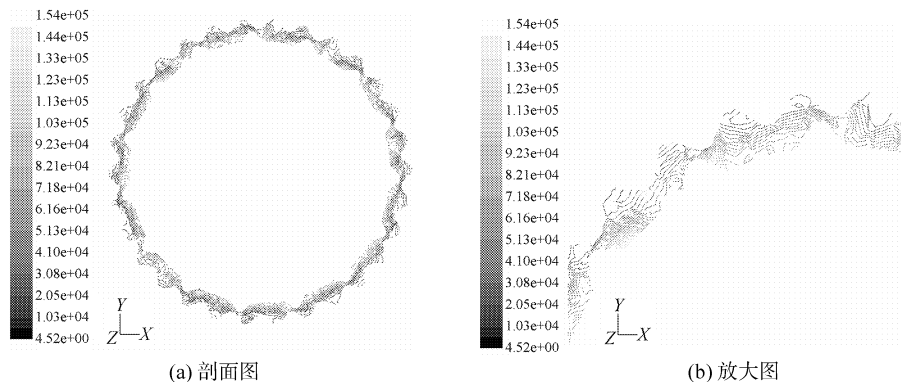


图 6 螺旋区中段压力剖面图(a)及放大图(b)

Fig.6 Pressure distribution for the middle screw section (a) and enlargement of part of the diagram (b)

转子齿槽旋转方向前方,水流通过转子和定子之间突然变窄的间隙时,流速升高而压力降低,因此靠近间隙处的流体压力较低。转子齿槽旋转方向后方压力较小,转子齿槽壁面附近压力梯度较大,流动现象复杂。

5 结论

本文选取的不等梯形迷宫螺旋泵的转子流域过流面积较大,增大了泵的流量范围,泵的增压效果同样明显,泵内部螺纹腔内的流体处于紊流状态,转子和定子的壁面附近的压力梯度和速度梯度较大,流体对壁面有冲击作用,因此对泵的材料和加工工艺有一定的要求。

参考文献:

- [1] 韩国军,朱毅征,赵振文. 迷宫-螺旋泵的原理及工作特性[J]. 水泵技术,1995(3):16-18.
- [2] 马润梅,黎镜中,段成红. 迷宫螺旋泵的设计[J]. 流体机械,2002,30(3):12-14.
- [3] 龚林,王春林,施爱平. 迷宫螺旋槽的选取研究[J]. 农业装备技术,2004,30(3):33-35.
- [4] 王春林,邢岩,阮劲松,等. 迷宫螺旋泵螺旋槽的实验研究[J]. 水泵技术,2006(2):18-20.
- [5] 郑刚,潘红良. 基于数值模拟的迷宫螺旋泵性能研究[J]. 润滑与密封,2006(9):120-124.
- [6] 李仁年,王秋红,刘成胜. 求解螺旋离心泵内部流动的数值模型[J]. 兰州理工大学学报,2006,32(1):57-60.
- [7] 朱毅征,罗进,韩国军. 迷宫螺旋泵和密封的数值分析[J]. 航空学报,1991,12(8):323-331.
- [8] 陈作斌. 计算流体力学及应用[M]. 北京:国防工业出版社,2003:180-181.
- [9] 王福军. 计算流体力学分析——CFD 软件原理与应用[M]. 北京:清华大学出版社,2004.

Numeric simulation of the internal flow in a complex trapeziform labyrinth screw pump

GUO YaNan ZHANG YouChen LI JingZhong

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The flow field of a trapeziform labyrinth screw pump for which the thread number of the stator was twice that of the rotor has been simulated using the Computational Fluid Dynamics software Fluent. Analysis of the flow characteristics, including the velocity and pressure fields, showed that the fluid in the field of the stator is subject to significant disturbance, and that the velocity and pressure gradients vary markedly along the direction normal to the wall.

Key words: trapeziform labyrinth screw pump; Fluent; CFD numerical simulation

一种基于机器学习的专家系统知识获取方法

马 昕 刘长龙 张贝克

(北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 提出一种基于机器学习的混合知识获取方法,该方法结合了基于历史数据的规则提取方法和基于模型的规则提取方法。使用这两种方法提取规则,将其应用于对原油电脱盐系统的故障诊断中。实验结果表明,该方法能够有效的进行规则的提取,为故障诊断打下了良好的基础。其中基于历史数据的规则提取方法通过基于遗传算法的粗糙集约简来实现;基于模型的规则提取方法利用了符号有向图(SDG)的计算机自动推理结果,将因果图转化为规则。利用两种规则获取方法同时充实专家系统知识库,提供覆盖整个工艺流程的知识。

关键词: 知识获取;粗糙集约简;符号有向图;故障诊断

中图分类号: TP182

引 言

专家系统故障诊断^[1]是故障诊断中研究最多、应用最广的一类智能故障诊断技术。专家系统的建造过程主要分为知识获取、知识表示和系统实现三个部分^[2]。其中,知识获取是专家系统建造过程中最困难的一部分,也是最重要的一个阶段。专家系统的性能在很大程度上取决于所获知识的质量。

随着自动化技术、计算机和网络通信技术的飞速发展和广泛应用,人们面临的控制系统日益复杂,要求也越来越高,随之而来的对系统故障的快速诊断和处理也提出了更高的要求。成功及时的故障诊断将能够对系统实施良好的控制,从而保证控制系统能够高效稳定地运行。由于基于知识的故障诊断方法可以避免对精确数学模型的过分依赖,对于难以得到系统解析模型的复杂非线性系统的故障诊断问题是一种非常实用的方法。然而在实际的故障诊断问题中由于系统复杂的非线性特性,描述故障模式的信息常有某种程度的不完备、不确定性。对于故障特征的提取一直受到广泛的重视^[3]。有主元特征提取,基于人工神经网络的提取,模糊信息优化处理及基于互信息熵提取方法等。但主元特征提取

会因为输入变量的变化而改变主分量的特征值计算结果;当特征输入太多时,基于人工神经网络的方法存在耗时费工以及合适的网络结构选取问题;模糊信息优化处理和基于互信息熵的方法需要预先确定隶属函数或数据样本的概率分布。

本文提出一种基于机器学习的混合知识获取方法,利用符号有向图^[4]建立工艺流程机理模型,根据符号有向图计算机自动推理结果进行规则提取;利用粗糙集^[5]规则提取方法,从历史数据中挖掘出有用规则。将两种从不同途径获取的规则知识经过相容性检验后存入专家系统规则库,这样建立的规则库能够覆盖与工艺流程相关的深、浅层知识,帮助解决专家系统知识获取的“瓶颈”问题。

1 基本知识

1.1 粗糙集

一个信息系统 S 可以表达为四元组^[5-6]: $S = \langle U, C \cup D, V, f \rangle$ 。 U 是对象的非空有限集合; $C \cup D = A$ 是属性集合,子集 C 和 D 分别称为条件属性和决策属性; $V = \bigcup_{a \in A} V_a$ 是属性值的集合, V_a 表示了属性 $a \in A$ 的范围,信息函数 $f: U \times A \rightarrow V$ 指定 U 中每一个对象的属性值。

在粗糙集(RS)理论中,信息系统表示成决策表形式,决策表的列表示属性,行表示对象,每个单元格表示对象的属性值。容易得知,一个属性对应一个等价关系,一个决策表可以看作是对一族等价关系的定义。

对于每个 $R \subseteq A$,我们可以定义不可分辨关系

收稿日期: 2008-04-01

基金项目: 北京化工大学青年教师基金(QN0730)

第一作者: 女,1975年生,讲师,博士

E-mail: maxin@mail.buct.edu.cn

$IND(R) = \{(x, y) \in U^2, \forall a \in R, a(x) = a(y)\}$ 。
对每个子集 $X \subseteq U$, 把以下两个集合分别称为 X 的
 R 下近似和 R 上近似: $RX = \bigcup \{x \in U \mid [x]_R \subseteq X\}$; $\overline{R}X = \bigcup \{x \in U \mid [x]_R \cap X \neq \emptyset\}$ 。

R 是等价关系的一个族集, $r \in R$ 。若 $IND(R) = IND(R - r)$, 则称关系 r 在族集 R 中是可省略的, 否则就是不可省略的。若族集 R 中每个关系 r 都是不可省略的, 则称族集 R 是独立的, 否则就是依赖的或非独立的。若 $Q \subseteq R$ 是独立的, 并且 $IND(Q) = IND(R)$, 则称 Q 是关系族集 R 的一个约简 RED。

1.2 符号有向图

符号有向图 (SDG) 是一种定性模型表达方式。数学描述^[5]如下: SDG 模型 γ 是有向图 G 与函数 φ 的组合, 即 $\gamma = (G, \varphi)$ 。有向图 G 由 4 部分组成 $G = (V, E, \delta^+, \delta^-)$: 节点集合 $V = \{v_i\}$; 支路集合 $E = \{e_k\}$; 邻接关联符 δ^+ 表示 $E \rightarrow V$ (支路的起始节点) 和 δ^- 表示 $E \rightarrow V$ (支路的终止节点), 该“邻接关系”分别表示每一个支路的起始节点 $\delta^+ e_k$ 和终止节点 $\delta^- e_k$ 。函数 $\psi: E \rightarrow \{+, -, 0\}$, $\varphi(e_k) = \varphi(v_i, v_j)$ ($e_k = (v_i, v_j) \in E$) 称为支路 e_k 的符号。

SDG 模型 $\gamma = (G, \varphi)$ 的样本是节点状态值的函数 $\psi: V \rightarrow \{+, 0, -\}$, $\psi(v_i)$ ($v_i \in V$) 称为节点 v_i 的符号:

$$\begin{cases} \psi(v_i) = + & Xv_i - \overline{X}v_i \geq \epsilon v_i \\ \psi(v_i) = 0 & |Xv_i - \overline{X}v_i| < \epsilon v_i \\ \psi(v_i) = - & \overline{X}v_i - Xv_i \geq \epsilon v_i \end{cases}$$

其中 ϵv_i 代表节点 v_i 处于正常状态的域值。 $\psi(v_i)$ 为 0, 说明节点 v_i 的真实值在正常值范围内; $\psi(v_i)$ 为正, 说明节点 v_i 的真实值超出了上限阈值; $\psi(v_i)$ 为负, 则说明节点 v_i 的真实值超出了下限阈值。SDG 模型除了具有很强的系统状态表示能力外, 还能够进行有效的推理。在 SDG 模型样本中, 从初始节点的状态偏离开始, 导致其邻接下游节点的状态偏离, 并沿着相容路径, 一直影响到末端的节点, 导致其状态发生偏差。通过对相容路径的搜索即因果图的搜索, 就可以发掘出故障在复杂系统内部的发展演变过程。

2 基于机器学习的综合知识获取方法

由于专业领域知识的启发性难以捕捉和描述, 加之领域专家通常善于提供实例而不善于提供知

识, 所以知识获取被认为是专家系统研究开发中的“瓶颈”问题^[2]。

机器学习机制是知识获取的高级方式, 是人工智能领域的一个研究热点, 也是解决知识获取“瓶颈”问题的根本出路所在。机器学习可用图 1 所示的简化模型来说明。环境表示客观世界中获得的信息集合; 学习系统负责对所获取信息去粗取精、归纳总结; 知识库是知识存储的仓库; 执行环节利用知识库中的知识完成指定任务, 同时把情况反馈到学习系统。

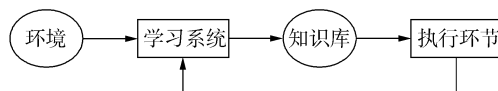


图 1 机器学习模型

Fig. 1 The model of machine learning

机器学习的结果一般都用产生式规则来表示, 因为产生式规则既可以表示过程性知识也可以表示说明性知识, 知识表达能力较强, 且直观、易于理解。

2.1 基于 RS 约简的规则提取

RS 主要用于增强系统自学习以及处理不完备信息的能力, 消除属性冗余值, 提取最小规则集合, 实现专家系统“由事例学习”的过程, 充实知识库。

下面采用基于遗传算法的近似计算方法, 来得到约简属性集合。虽然结果是次优的, 但大大节省了计算时间。基于遗传算法的约简算法步骤为:

输入: 决策表 $T = (U, C \cup D)$ 和遗传算法产生的变异率 τ 。

输出: 输出基于 τ 的一个约简 RED。

初始令冗余集 $L = \emptyset$ 和约简集 $S = \emptyset$, $n = \text{card}(C)$ 。

1) 由遗传算法计算变异率 τ , 根据 τ 对条件属性集合 $R = \{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ 排序, 得集合 $R = \{b_1, b_2, \dots, b_n\}$;

2) 对 R 中每一个元素: 令 $R = R - \{b_i\}$; 调用子函数 $(\text{flag}, S, L) = \text{RED}(R, S, L, T)$, 如果 $\text{flag} = 1$ 则将元素 b_i 保留, 否则删除;

For $i = 1$ to n

$R = R - \{b_i\}$

$(\text{flag}, S, L) = \text{RED}(R, S, L, T)$

If $\text{flag} = 1$ then $R = R \cup b_i$

Next i

3) 集合 R 即为所求约简集。

子函数 $(\text{flag}, S, L) = \text{RED}(R, S, L, T)$ 负责

计算不可分辨关系,算法步骤如下:

1) 若集合 R 属于约简集 S , 令 $\text{flag} = 1$, 退出子程序转至上面的步骤 2); 如果 R 属于冗余集 L , 令 $\text{flag} = 0$, 退出子程序转至上面的步骤 2);

2) 对 U 中的对象重新排序, 将 R 中属性排列至前 $\text{card}(R)$ 位置;

3) For $i = 2$ to $\text{card}(U)$

sign = 1

For $j = 1$ to $\text{card}(R)$

If $a_j(x_i) \neq a_j(x_{i-1})$ then sign = 0

Next j

If sign = 1 then 将 R 加入集合 L 中, 令 $\text{flag} = 0$, 退出子程序

Next i

4) 将 R 加入集合 S 中, $\text{flag} = 1$, 退出子程序

该算法的计算结果总是获得一个约简, 重复使用该算法, 可以得到决策表的所有约简, 约简结果依赖于条件属性的排列顺序。

2.2 基于 SDG 模型的规则提取

除了通过对历史数据分析之外, 可以对工艺流程建立 SDG 模型, 利用 SDG 的推理能力, 得到描述流程机理的因果图集合。作者所在课题组开发了计算机辅助 SDG 推理软件^[7], 在对复杂工艺流程建模后, 可自动推理获得描述整个工艺流程的因果图集合, 如图 2 所示。

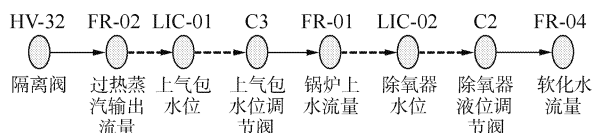


图2 SDG因果图示例

Fig.2 Cause-effect graph

图2中, 圆圈表示节点, 带箭头的线表示支路。实线表示支路上游节点对下游节点的影响关系为正, 虚线则表示支路上游节点对下游节点的影响关系为负。图2表示的内容转化为产生式规则如下:

IF FR-04 偏低 AND C2 偏低 AND LIC-02 偏高 AND FR-01 偏低 AND C3 偏低 AND LIC-01 偏高 AND FR-02 偏低 THEN HV-32 误差

因此可在各因果图基础上进行规则提取。假设有图3所示 SDG 模型, 其结论形式如下: A 变大 \rightarrow B 变小 \rightarrow C 变小。

2.3 规则相容性检验

为避免两种途径提供的规则可能存在非法性,

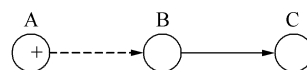


图3 A出现正偏差的解释

Fig.3 Explanation when the status of A is higher

系统中需引入对规则的检验功能:

1) 冗余性检验。若规则中结论相同, 只是所表示的故障征兆属性中, 有一些征兆互逆而其余征兆相同, 则合并该条规则;

2) 多义性检查。若出现故障条件相同而结论不同的规则, 则显示该条规则, 交由专家进行判别;

3) 完整性检验。若给出前提条件, 必然能得出结论。

经过以上规则的提取和检验后, 将各条规则加入到知识库中, 实现规则学习的全过程, 如图4所示。

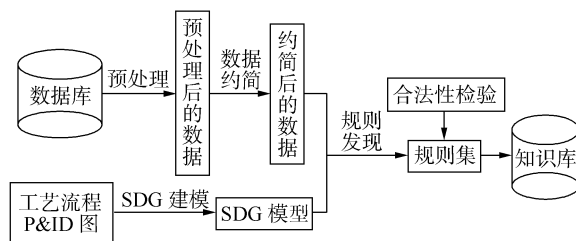


图4 混合知识获取方法框图

Fig.4 Framework of knowledge acquisition

3 知识获取实例的研究

以常减压蒸馏装置的一个组成部分为例, 同时应用基于粗糙集和 SDG 模型两种方法来获取规则。此装置主要有以下几部分组成: 原油换热系统、原油电脱盐系统、初馏系统、常压蒸馏系统、减压蒸馏系统、加热炉及烟气余热回收系统、航煤精制系统、轻烃压缩回收系统、剂类加入系统。

这里以原油电脱盐系统为例, 其系统如图5所示。原油电脱盐就是在一定温度下, 在破乳剂、注水、混合、电场等因素综合作用下, 原油中小水滴结成水滴, 靠油水密度差而将原油中的水和溶解在其中的盐同时分离的过程。在原油电脱盐系统中涉及的操作参数有电脱盐温度、电脱罐压力、原油与破乳剂和水的混合压差、注水量、乳化层厚度、破乳剂、电脱盐罐的油水界面、电场强度(变压器输出电压)、罐底沉积物、电脱盐罐电流、电脱盐罐电压。这些参数都会影响原油的脱盐效果。

影响脱盐率的参数有很多, 但是在涉及到具体

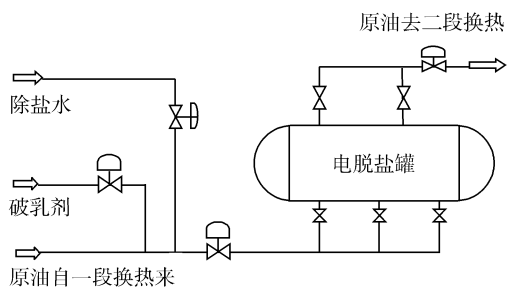


图 5 原油电脱盐系统图

Fig. 5 Electric desalting system

的故障诊断问题时,并不是每个参数都是同等重要的。我们在进行相关的数据分析时,其复杂度和这些参数的数目关系呈线性、平方,甚至更高。因此,去除一些无关的参数和相关性很小的参数是我们关心的问题。根据以上介绍的基于遗传算法的粗糙集属性约简方法对某石化厂一个月的数据进行处理。选择一个包含较少参数的原油脱盐系统数据源来说明属性约简问题。打开数据源后,可见此数据源共有 8 个字段(属性),如图 6 所示。共有 22720 条记录,如图 7 所示。与这些数据相对应的非正常工况有 18 种模式。

电脱盐系统 : 表		
字段名称	数据类型	
电脱盐温度	数字	
电脱盐操作压力	数字	
混合压差	备注	
乳化层厚度	数字	
油水界位	数字	
罐底沉积物	数字	
电脱盐罐的电流	数字	
电脱盐罐的电压	数字	

图 6 数据源字段

Fig. 6 The fields in the data source

电脱盐系统参数 : 表							
电脱盐温度	电脱盐操作压力	混合压差	乳化层厚度	油水界位	罐底沉积物	电脱盐罐的电流	电脱盐罐的电压
128.5	0.96	0.035	0.21	0.53	1	16	262
128.6	1.05	0.042	0.28	0.54	1	16	262
128.1	0.93	0.034	0.24	0.54	0	17	262
129.4	0.95	0.032	0.26	0.53	0	16	262
129.3	1.08	0.046	0.31	0.58	1	16	265
129.1	1.07	0.043	0.28	0.57	0	17	264
129.4	0.96	0.039	0.21	0.57	1	16	264
129.2	0.96	0.031	0.26	0.56	0	16	264
127.7	0.91	0.029	0.24	0.56	1	18	264
128.5	0.94	0.034	0.27	0.54	1	16	262
128.4	0.94	0.036	0.26	0.52	1	16	262
128.2	0.93	0.034	0.22	0.53	0	15	262
129.4	0.96	0.038	0.21	0.54	0	16	262

图 7 数据源记录

Fig. 7 The records in the data source

图 8 给出了一个电脱盐系统的信息系统,利用上面提到的基于遗传算法的属性约简方法对此信息系统进行数据分析。分析后的结果如图 8 所示。

电脱盐系统参数 : 表			
电脱盐温度	混合压差	油水界位	罐底沉积物
128.5	0.038	0.51	1
128.6	0.034	0.58	0
129.3	0.036	0.49	1
129.6	0.038	0.54	0
127.4	0.031	0.54	0
127.6	0.035	0.52	0
129.2	0.029	0.57	1
130.5	0.034	0.56	0
128.8	0.036	0.47	1
129.4	0.031	0.45	1
127.3	0.035	0.52	0

图 8 约简后结果

Fig. 8 The records after reduction

从图 8 中可以看到,对电脱盐系统的信息系统进行属性约简后,就只剩下了 4 个字段:电脱盐温度、混合压差、油水界位和罐底沉积物。利用这 4 个字段就可以表示原信息系统中的所有信息,而且这个过程是不损害原有信息表中的信息的,即根据原信息系统所获得的任何分类知识,通过约简后的字段集组成的信息系统同样可以得到。如果采用一般的属性约简算法,即去判断每个属性是不是必要的,如果不是就删除它,否则保留。此方法能够得到一个属性约简结果,但不一定能得到一个满意的属性约简结果。对于本信息系统若采用这种方法得到的一个约简则是字段电脱盐温度、电脱盐操作压力、混合压差、乳化层厚度、油水界位、罐底沉积物这 6 个字段。但像电脱盐操作压力对原油脱盐效果的影响其实是很小的。

从实际应用的角度来说,通过属性约简,减少信息系统的属性字段,可以大大减少信息系统的数量,从而提高数据分析的效率和速度。因为在化工系统监测采集的数据都是数以万计的,因此通过约简去除一个属性,其减少的数据量也是相当可观的,再加上很多数据分析的复杂度是字段数和记录数的平方,甚至更高的关系,所以通过约简后带来的数据分析效率的提高和速度的加快是非常显著的。

4 结束语

本文提出的混合知识获取方法,将基于粗糙集理论的规则提取方法和基于危险与可操作性分析的规则获取方法结合在一起,从知识库完备性、准确性出发,进行产生式规则知识的获取。并将其应用到原油电脱盐系统的故障诊断中,有较好的实用价值。专家系统的知识库采用 Access 数据库,规则提取算

法和人机交互界面采用 VC 编程实现。从不同途径获取的规则经过相容性检验后存入专家系统规则库,这样建立的规则库能够覆盖与工艺流程相关的深、浅层知识,帮助解决专家系统知识获取“瓶颈”问题。

参考文献:

- [1] 张萍,王贵增,周东华. 动态系统的故障诊断方法[J]. 控制理论与应用, 2000, 17(2): 153-158.
- [2] 石松芳,宋建萍. 专家系统中知识库维护的若干问题[J]. 湖北教育学院学报, 2006, 23(8): 24-26.
- [3] 郭小芸,马小平. 基于粗糙集故障诊断特征提取[J]. 计算机工程与应用, 2007, 43(1): 221-224.
- [4] 吴重光,夏涛,张贝克. 基于符号定向图(SDG)深层知识模型的定性仿真[J]. 系统仿真学报, 2003, 15(10): 1351-1355.
- [5] 任永功,王杨,闫德勤. 基于遗传算法的粗糙集属性约简算法[J]. 小型微型计算机系统, 2006, 27(5): 862-865.
- [6] Pawlak Z. Rough sets and intelligent data analysis[J]. Information Sciences, 2002, 147(1): 1-12.
- [7] 张贝克,夏涛,吴重光. 集成化 SDG 建模、推理与信息处理软件平台[J]. 系统仿真学报, 2003, 15(10): 1360-1363.

Knowledge acquisition methods for expert systems based on machine learning

MA Xin LIU ChangLong ZHANG BeiKe

(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The objective of this paper is to present a hybrid method for knowledge acquisition which combines rule acquisition methods based on historical data with model-based methods. The former method derives rules through rough set reduction of a genetic algorithm, while the latter transforms the cause-effect graph to rules by using the automatic reasoning result of a signed directed graph (SDG). Using the rules obtained by the above hybrid method to enrich the rules base provides knowledge covering the whole flow process. An example of the use of the method is given for an electric desalting system.

Key words: knowledge acquisition; rough set reduction; signed directed graph (SDG); fault diagnosis

模块化思想在 CGPC 控制软件中的应用

陈 栋 魏 环 李全善 赵 众* 潘立登
(北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 讨论了基于连续时间模型的广义预测控制软件的开发和应用, 避免了传统离散时间方法的采样时间选择问题。本文中的软件采用 OPC 数据采集技术, 以基于随机数搜索的连续时间模型辨识方法为基础, 实现了连续时间控制律的模块化仿真与在线控制。通过该软件平台可以计算具有多种组合形式的连续时间控制律, 并能实时在线的获取和观察各个模块的输入、输出以及状态, 设计整定控制器参数。基于 VC 平台开发的控制软件, 既有与 Matlab 类似的仿真功能, 又可以用于工业现场实时控制。通过对济南炼油厂一个实际模型的控制效果, 证明了该软件的有效性, 推广了连续时间控制律的应用。

关键词: 模块化; 连续时间广义预测控制; 软件开发

中图分类号: TP13

引 言

模型预测控制是一种先进的计算机控制算法, 30 多年的研究与发展, 已经取得了丰硕的理论与应用成果^[1], 目前国际上应用比较广泛的预测控制产品主要有 IDCOM、DMCplus、PFC 等^[2]。但是这些先进控制软件价格昂贵, 维护困难, 或者不能适应我国工厂的实际情况, 因此未能得到推广应用。为了解决这个问题, 国内已经有许多优秀的先进控制软件产品得到了成功的应用^[3-4]。

传统的预测控制算法为了适合计算机实现, 所使用的预测模型都是基于离散时间的, 即使辨识出连续时间模型, 也要在合理的采样时间选择下做离散化处理, 以适应基于离散时间模型的预测控制算法的需要。这样在模型离散化的过程中, 受到采样时间及近似方法的局限, 难免会产生模型误差。通常采样时间的选择主要靠长期的经验和扎实的控制理论知识, 如果选择不当, 甚至会导致系统不稳定。尤其是复杂的多变量系统包含有许多具有不同时间常数的过程, 若为其设计离散时间的多变量控制系统, 就不得不采用多采样速率, 或者尽管采用单一的采样速率, 但各控制变量的更新周期不相同, 因此引

入了多采样多速率情况下的预测控制, 有些学者在这方面取得较好的成果^[5-7]。另外 Gawthrop^[8]提出了一种新的控制方法——连续时间广义预测控制(CGPC), 它的适用范围更广、与时间连续的真实世界更加贴切, 避免了单纯的离散时间 GPC 方法中存在的诸如数值灵敏度、采样速率选择、非最小相位零点等问题, 而且充分发挥了连续时间方法的优点, 具有良好的鲁棒性能和抗干扰能力^[9-11]。

为此从实际应用角度出发, 本文以基于随机数搜索(NLJ)的连续时间模型辨识方法为基础, 开发了连续时间广义预测控制软件, 并给出相关的参数设计方法, 既能对算法作仿真研究, 又能实施在线控制。计算过程中将控制律分解为不同的信号流模块, 单独计算, 不用求解单独的控制形式, 能够充分发挥连续广义预测控制器中观测器的重要作用, 解决了复杂控制律的实现问题, 为在线控制奠定基础。

1 CGPC 模块化实现

经典的控制器通常可以用一个传递函数形式表示, 但是随着工艺技术和控制要求的不断提高, 传统的单一的控制已经不能满足控制的要求, 因此控制理论和技术的不断发展催生了越来越复杂的控制器形式, 例如预测控制。连续时间广义预测控制采用如下单输入单输出的正则系统, 可用传递函数模型表示如下:

$$Y(s) = \frac{B(s)}{A(s)} U(s) + \frac{C(s)}{A(s)} V(s) \quad (1)$$

收稿日期: 2008-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(60774080)

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhaozhong@mail.buct.edu.cn

根据 CGPC 控制理论, 最终的控制律可以表示如下:

$$U(s) = g[W(s) - Y(s)] - \frac{G_0}{C}U(s) - \frac{F_0}{C}Y(s) \quad (2)$$

CGPC 的闭环控制框图如图 1 所示, 通过适当调节 T_1 、 T_2 、 N_y 、 N_u 、 λ 及参考轨迹模型等参数便可得到 CGPC 控制器参数: g 、 G_0 、 F_0 。

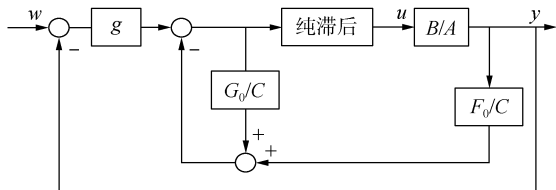


图 1 CGPC 闭环框图

Fig. 1 CGPC close loop architrave

如果将 CGPC 控制律表示成单一的控制器形式, 无法体现中间信号的作用, 观测器 $C(s)$ 的作用就被剔除了, 然而这个观测器在连续时间广义预测控制中有着非常重要的作用, 可以调节系统的鲁棒性能和保持系统结构的内部稳定性。

在进行控制系统的仿真时, 为了计算闭环系统的输出, 一般会先计算出闭环传递函数, 然后利用龙格库塔法计算该传递函数的输出。在实际中, 一方面系统的输出是通过传感器等装置检测出来再反馈给控制器; 另一方面如图 1 中的闭环系统, 观测器 $C(s)$ 的作用必须体现出来, 直接计算闭环传函就会将 $C(s)$ 从分子分母中约掉。所以控制器不可能与被控对象组成一个闭环传函。为了实现在线控制, 必须将控制器与被控对象分离, 同时为了能实时显示闭环系统中各个模块的输入、输出及状态, 将整个系统按照各传递函数分割为小模块, 对各个模块逐个求取其输出, 并作为与其相邻的下一个模块的输入, 这样就将图 1 中的系统分为了 5 个模块。

模块化在线控制方法比较直观, 对不同的对象可以很方便的修改或者添加删除模块, 甚至修改控制器的结构, 改变控制算法, 只要是基于连续模型的控制算法均能使用(如 CGPC、IMC 等)。由于可以实时的观测各模块的输入输出, 所以当被控对象参数发生漂移后, 用户可以根据实际情况修改对象模型。

2 CGPC 控制软件

该软件的主界面如图 2 所示。主要包括数据获

取、模型辨识、CGPC 控制器仿真设计几个部分。



图 2 CGPC 控制软件界面

Fig. 2 CGPC control software interface

2.1 OPC 客户端

OPC 是 OLE 技术在控制领域的应用。利用 OPC 技术控制软件可以高效、稳定地对硬件设备进行数据存取操作。目前 DCS 中一般都为用户提供 OPC 接口, 它定义了定制接口和自动化接口, 自动化接口能为 VB 等高级语言客户程序提供极大的便利, 但数据传输效率较低, 而定制接口则为用 C/C++ 语言编写的客户程序带来灵活高效的调用手段。由于本文中开发工具为 VC, 所以选择定制接口。通过 OPC 客户端便可实现控制软件包与 OPC 服务器之间的数据通讯。客户端实时接收到给定信号 w 及被控对象的输出 y 后, 经过 CGPC 控制回路计算出相应的给定信号 u , 然后发送回服务器端, 再由服务器端送到被控对象前, 从而完成一次在线控制。

2.2 模型辨识

该控制软件所采用的模型辨识方法是 NLJ 随机搜索法。首先将模型参数初值在一定搜索区域内随机地增大或减小, 得到 n 组参数值, 然后用这 n 组参数值和闭环系统输入数据, 配合分别进行闭环系统仿真, 将这 n 组仿真得到的闭环系统输出与闭环系统实际输出比较, 分别计算偏差平方和, 找到偏差最小的一组, 用这一组的参数值作为新的参数初值, 再计算出新的 n 组参数值, 再从中找偏差最小的一组, 如此周而复始, 同时减小搜索区域, 以加快收敛速度。这样重复 20 次之后得到的参数值就是辨识结果^[12-13]。

2.3 CGPC 仿真控制

CGPC 仿真控制模块的计算流程如下。

参数整定。通过模型辨识模块获得对象模型, 然后根据模型 $B(s)/sA(s)$ 的单位阶跃响应做如下参数预设置。最大预测时域 T_2 : 模型 $B(s)/sA(s)$

的单位阶跃响应第一次达到设定值的时间,是达到设定值还是达到设定值的某个程度可以依据实际过程的快慢程度设置,如果实际过程响应较快,可以适当减小 T_2 ,就可以获得较快的跟踪响应性能。最小预测时域 T_1 :模型 $B(s)/sA(s)$ 的单位阶跃响应第一次达到设定值幅值 10% 的时间,如果系统的滞后时间可以确定, T_1 可以选择为滞后时间,如果不能确定系统的滞后时间,可以根据过程特性设置达到相应设定值幅值的时间,适当设置 T_1 值可以增强系统性能。对于非最小相位系统, T_1 值的设置必须包括所有的负向特性时间。参考轨迹参数 r :参考轨迹设置为一阶形式,其时间常数设置为 $r = T_2 - T_1$,主要用来限制系统过量的超调和较大的控制量。控制阶次 N_u :设定 $N_u = 0$,即只计算当前时刻的控制量。控制量加权系数 λ :因为参考轨迹可以很好的对控制量进行限制,因此可以设定 $\lambda = 0$,预测阶次 N_y :上述参数确定后,在无模型误差的情况下,可以确定 N_y 在一定值后系统参数 g 、 G_0 、 F_0 不再变化,此时系统的 ISE 值最小。观测多项式 $C(s)$: $C(s)$ 必须是稳定多项式,阶次 $n = \deg(A(s))$,理论上 $C(s)$ 的形式是不受约束的,为了简化参数设计,设定 $C(s) = \left(\frac{s}{\omega_c} + 1\right)^n$ 。然后根据最小增益原理设置合适的 ω_c 值。

计算出控制参数后便可按照图 1 中的闭环系统,采用龙格库塔法循环计算各模块的输出,其计算流程如下(程序中 B/A 、 G_0/C 、 F_0/C 几个模块的输出记为 BA 、 GC 、 FC ,控制量记为 u)。

给各模块的输出赋初值。 $BA[1] = 0$, $GC[1] = 0$, $u[1] = 0$,值得注意的是由于 F_0/C 模块的分子和分母阶次相等,为了防止阶跃输入时, F_0/C 模块的输入发生突变,给计算带来误差,为此将其初值 $FC[1] = 0$,如果 B/A 模块存在纯滞后环节则向后平移相应的步数。

根据(2)式计算 $u[1]$,之后利用龙格库塔法开始循环计算 $GC[1]$ 、 $BA[1]$ 、 $FC[1]$ 、 $u[2]$ 、 $GC[2]$ 、 $BA[2]$ 、 $FC[2]$...

对于带纯滞后的对象,在计算 CGPC 控制参数时,利用 Pade 近似进行处理(本文中采用二阶非对称 Pade 近似),在循环计算各模块输出时,如果也采用 Pade 近似必然会为整个系统引入一个非最小相位环节,从而会降低控制精度及系统的鲁棒性,所以本文采用了移位法,对与纯滞后相关的向量进行

移位。

3 CGPC 控制软件的实际应用

利用 NLJ 模型辨识方法,可以得到济南炼油厂某个控制回路模型如下:

$$Y(s) = \frac{0.32}{s^2 + 5.046s + 0.763} e^{-0.4s} U(s) \quad (3)$$

按照第 2 章中给出的控制参数设置原则,可以设置 CGPC 的参数如下: $T_1 = 0.4$ 、 $T_2 = 2$ 、 $N_y = 20$ 、 $N_u = 3$ 、 $\lambda = 0$,参考轨迹模型为 $\frac{1}{2s+1}$ 。计算出来的控制参数如下: $g = 17.2918$ 、 $G_0 = [43.2 \quad 120.7]$ 、 $F_0 = [514.1 \quad 1932.8 \quad 285.3]$,按照第 2 章中的方法循环计算,采样时间为 $0.01s$,由于对象中有 $0.4s$ 的纯滞后,所以 $FC[0] \cdots FC[39]$ 均为 0, $FC[40]$ 设为 514.1, $BA[0] \cdots BA[40]$ 均为 0,在计算 $BA[41]$ 时, B/A 模块的输入取 $u[0]$,即将输入向前推 40 步。该仿真软件计算出来的结果与 simulink 的仿真结果进行比较如图 3 所示。由图 3 可以看出,CGPC 的控制效果比较好,计算结果能达到比较理想的精度。

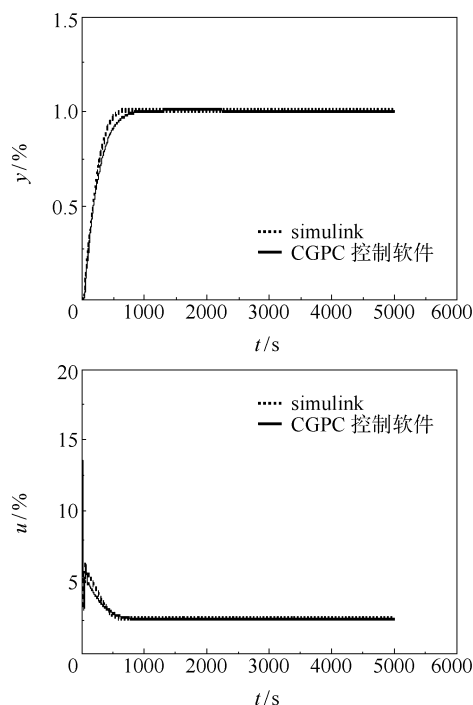


图 3 CGPC 软件与 simulink 比较图

Fig. 3 Comparison of CGPC control software and simulink

4 结束语

本文中的软件,采用了基于 OPC 数据采集技术

的模块化连续时间广义预测控制,实现了实时在线控制,通过对实际模型的控制效果分析,表明了 CGPC 这种控制算法的正确性和实用性;在计算输出及控制量时,采用了逐步递推的方法,得到的结果与 simulink 中的结果相似,这种方法也是可行的;对纯滞后的处理采用移位法,没有出现负增益的情况,而且控制精度也很理想,可见这种方法比 Pade 近似更加实用可靠。

参考文献:

- [1] 黄湘云,朱学峰. 预测控制的研究现状与展望[J]. 石油化工自动化, 2005,27(2): 27-31.
- [2] Qin S J, Badgwell T A. A survey of industrial model predictive control technology[J]. Control Engineering Practice, 2003, 11(7): 733-764.
- [3] 王树青. 先进控制技术的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [4] 邹涛,李少远. 基于 PC 平台的预测控制软件包开发与应用[J]. 中南工业大学学报:自然科学版,2003,34(4): 380-382.
- [5] 邹媛媛,刘晓华,李少远. 满足因果约束的多速率单值广义预测控制[J]. 控制与决策, 2005, 20(7): 827-829.
- [6] Embirucu M, Fontes C. Multirate multivariable generalized predictive control and its application to a slurry reactor for ethylene polymerization[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(17): 5754-5767.
- [7] 张爽,王艳秋. 广义预测控制算法及其应用研究[J]. 信息技术, 2005,34(6):20-21.
- [8] Demircioglu H, Gawthrop P J. Continuous-time Generalized Predictive Control (CGPC)[J]. Automatica, 1991, 27(1):55-74.
- [9] Demircioglu H, Karasu E. Generalized predictive control: a practical application and comparison of discrete and continuous-time versions[J]. IEEE control system magazine, 2000, 20(5): 36-47.
- [10] 李明,陈宗海,张海涛,等. 连续时间广义预测控制算法的应用研究[J]. 测控技术,2004,23(7):61-63.
- [11] 杨平,翁思义. 连续时间广义预测控制用于电厂锅炉汽压控制的仿真研究[J]. 中国电机工程学报, 1993, 13(1):50-55.
- [12] 姜景杰,甄新平,李全善,等. 一种基于改进 NLJ 算法的对象辨识方法及其应用[J]. 中国化学工程学报, 2007,15(1):88-91.
- [13] 马俊英,罗元浩,潘立登. 用改进的 NLJ 方法辨识闭环系统的模型参数及滤波器设计[J]. 北京化工大学学报:自然科学版, 2003,30(4):95-97.

Application of module theory in continuous-time generalized predictive control (CGPC) control software

CHEN Dong WEI Huan LI QuanShan ZHAO Zhong PAN LiDeng

(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, we discuss the development and application of continuous-time generalized predictive control (CGPC) software, in order to avoid the arbitrary choice of sampling time necessary in traditional discrete-time theory. This software is based on a New Luus and Jaackola (NLJ) continuous-time module identification method, incorporates Object Linking and Embedding for Process Control (OPC) data sampling technology, and allows module continuous-time simulation and online control. Using this software, various kinds of continuous-time control laws can be obtained, the real-time input, output and status can be displayed and observed, and the controller parameters can be set in real-time mode. Developed with a virtual channel (VC), this software is characterized not only by its simulation function, but also by its real-time control ability in different fields. Through its successful application on a module in a Jinan refinery, the software is shown to be effective and extends the application of continuous-time control laws.

Key words: modelize; CGPC; software development

基于射影不变性的单幅图像测量

祝海江 杜 彬

(北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 设计了一种由正方形及其内切圆组成新的平面模板,在此基础上提出了一种基于射影不变性的单幅图像测量方法。在该方法中,首先利用 Canny 算子检测出空间平面和平面模板的图像中直线和椭圆的特征;然后运用最小二乘法拟合出直线和椭圆的方程,从而可以得到直线与椭圆的切点;根据射影几何中直线和点的结合性保持不变的性质,得到空间平面上的点与图像特征点间的对应,从而估计出空间平面与图像平面之间的单应矩阵;最后,由单应矩阵实现了对空间平面上任意两点距离的测量。模拟实验和真实图像实验说明本文的方法是可行的。

关键词: 射影不变性;平面测量;单应矩阵

中图分类号: TP391

引 言

从单幅图像恢复空间场景的部分或全部的三维信息一直是计算机视觉的主要研究目标之一。近年来,利用单幅图像对空间场景进行测量引起了许多研究人员的兴趣,例如建筑物和室内场景测量、交通事故调查测量等。基于单幅图像的测量主要有两类,一类是应用双目视觉从两幅或多幅图像重建出三维场景结构进行测量^[1-5],这种方法涉及匹配和摄像机标定问题,因而测量精度受到影响。另外一种方法是直接应用未标定的图像进行测量^[5-8]。由于一幅图像不能提供足够的三维信息,所以必须提供空间场景中点,直线等的已知信息。通常,需要在被测量场景中放置一个几何信息精确已知的平面模板。

典型的模板有两种:一种是正方形模板^[9-13],主要通过提取正方形的 4 条边,计算出正方形 4 条边的交点作为图像数据,但是在这种方法中,如果摄像机在拍摄图像时与平面模板的位置不正对,则有两条边在提取时会造成比较大的误差;另一种是圆模板^[14-15],在图像中圆的像通常是椭圆,因此要提取椭圆的中心,而常用的提取椭圆中心的算法获得的图像数据对于测量会造成比较大的误差。

针对文献中常用的两种典型平面模板存在的问题,本文设计了一种新型的平面模板,该模板是由正方形及其内切圆组成。在此基础上,并提出了一种基于射影不变性的测量方法。该方法利用射影几何中直线和点的结合性保持不变的性质实现了对空间平面上任意两点之间距离的测量。模拟和真实图像实验验证了本文方法的可行性。

1 平面单应矩阵

在本文中,摄像机模型采用小孔模型,在该模型下三维空间中的点 \mathbf{X} 与其图像点 \mathbf{x} 之间的关系由一个 3×4 矩阵 \mathbf{P} 表示

$$\lambda \tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{P} \tilde{\mathbf{X}} = [\mathbf{p}_1 \quad \mathbf{p}_2 \quad \mathbf{p}_3 \quad \mathbf{p}_4] \tilde{\mathbf{X}} \quad (1)$$

其中 $\tilde{\mathbf{x}}$ 和 $\tilde{\mathbf{X}}$ 为齐次坐标表示 $\tilde{\mathbf{x}} = [u, v, 1]^T$, $\tilde{\mathbf{X}} = [X, Y, Z, 1]^T$, λ 是一个非零标量因子。对于三维空间平面上的点,可以假设 $Z=0$,则

$$\lambda \begin{bmatrix} u \\ v \\ 1 \end{bmatrix} = \mathbf{P} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \underbrace{[\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_4]}_{\mathbf{H}} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

因此,三维空间上的点和它对应的图像点间的关系能够由一个平面单应矩阵表示: $\mathbf{H} = [\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_4]$ 。这个单应矩阵是由的矩阵表示,在相差一个标量因子的情况下具有 8 个自由度,根据式(2),每

收稿日期: 2008-04-01

基金项目: 北京市教委共建项目建设计划(XK100100435)

第一作者: 男,1971 年生,讲师,博士

E-mail: zhuhj@mail.buct.edu.cn

对三维点与图像点能够提供两个独立约束,因此至少需要已知4对对应点能够唯一确定平面单应矩阵。

如果已知空间平面与图像平面之间的单应矩阵,则图像点能够经过 \mathbf{H}^{-1} 映射到空间平面上的三维点,从而空间平面上任意两个点的距离能够被估计出来。

2 基于射影不变性的测量

2.1 平面模板

图1是平面模板的基本结构与图像,平面模板是由两个共面、大小相同且不相交的圆组成,这两个相离的等圆共有4条公切线,其中有两条外公切线,如图1(a)中 L 表示一条外公切线, P_1, P_2 表示这条外公切线与圆 C_1, C_2 的切点。经过透视投影后,平面模板的图像如图1(b)所示,直线 l 是外公切线 L 的像,椭圆 E_1, E_2 是圆 C_1, C_2 的像,直线 l 也是椭圆 E_1, E_2 的公切线,并且切点 p_1, p_2 是 P_1, P_2 的图像点。

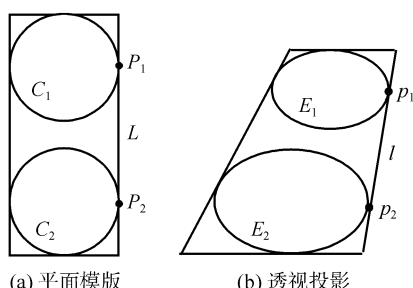


图1 平面模板的基本结构与图像

Fig. 1 Basic structure of the plane pattern and its image

根据射影几何中直线和点的结合性经过射影变换仍然保持不变的性质^[2]可知,两个共面的圆具有公共切线的性质在经过透视投影之后仍然是成立的。所以,公切线和椭圆的交点可以方便并准确的计算出来。因此,将图1(a)中的模板扩展可以得到一个方格和圆组成的模板,该模板和它的图像如图2所示,图2中的黑点表示公切线与椭圆的切点,并且由这个模板可以比较方便的计算出椭圆的中心来。

2.2 平面测量

提取了图像上的特征点后,包含平面模板的空间平面及其图像平面之间的单应矩阵可以估计出来。已知空间点和对应的图像点分别为 $\tilde{\mathbf{X}} = [X, Y, 1]^T$ 和 $\tilde{\mathbf{x}} = [u, v, 1]^T$, 则有

$$\begin{cases} X \cdot h_{11} + Y \cdot h_{12} + h_{13} - uX \cdot h_{31} - uY \cdot h_{32} - u \cdot h_{33} = 0 \\ X \cdot h_{21} + Y \cdot h_{22} + h_{23} - vX \cdot h_{31} - vY \cdot h_{32} - v \cdot h_{33} = 0 \end{cases}$$

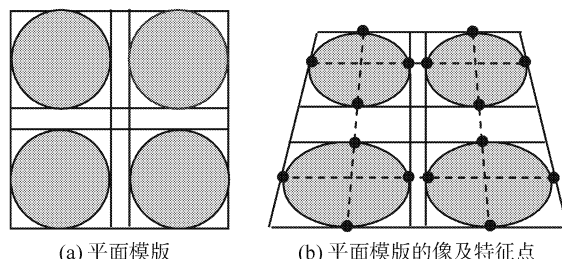


图2 实验用平面模板及其图像

Fig. 2 Experimental plane pattern and its image

因而,每对对应点能够提供两个关于单应矩阵 \mathbf{H} 的约束方程。若已知 n 对对应点,则

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{h} = 0 \quad (3)$$

其中

$$\mathbf{h} = [h_{11} \quad h_{12} \quad h_{13} \quad h_{21} \quad h_{22} \quad h_{23} \quad h_{31} \quad h_{32} \quad h_{33}]^T$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} X_1 & Y_1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -u_1 X_1 & -u_1 Y_1 & -u_1 \\ 0 & 0 & 0 & X_1 & Y_1 & 1 & -v_1 X_1 & -v_1 Y_1 & -v_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ X_n & Y_n & 1 & 0 & 0 & 0 & -u_n X_n & -u_n Y_n & -u_n \\ 0 & 0 & 0 & X_n & Y_n & 1 & -v_n X_n & -v_n Y_n & -v_n \end{bmatrix}$$

通过对矩阵 \mathbf{A} 做 SVD 分解,从而可以估计出 \mathbf{h} , 根据式(2)则确定单应矩阵 \mathbf{H} 。

在估计出空间平面和它的图像平面之间的单应矩阵 \mathbf{H} , 则由图像点可以求出空间平面上的三维点的坐标,因而,可以测量出在该空间平面上任意两点之间的距离。假如已知空间平面的图像平面上两点 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ 的坐标,则由式(2)可得

$$\mathbf{X}_1 = \lambda_1 \mathbf{H}^{-1} \mathbf{x}_1 \quad \mathbf{X}_2 = \lambda_2 \mathbf{H}^{-1} \mathbf{x}_2 \quad (4)$$

其中, λ_1 和 λ_2 是非零标量因子。在计算出空间平面上两点 $\mathbf{X}_1 = [X_1, Y_1, 1]^T$ 和 $\mathbf{X}_2 = [X_2, Y_2, 1]^T$ 的坐标之后,从而得到空间平面上这两点之间的距离

$$d = \sqrt{(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2} \quad (5)$$

综上可以得到空间平面上任意两点间距离测量的算法:

(1) 先从图像上检测出直线和椭圆的特征,从而拟合出直线和椭圆方程,最后根据射影几何中直线和点的结合性经过射影变换仍然保持不变的性质估计出特征点;

(2) 根据式(3)估计单应矩阵 \mathbf{H} ;

(3) 由式(4)和式(5)计算空间平面上任意两点间的距离。

在特征提取问题中,无论是自动提取还是手工提取都存在准确度问题。因此,简要讨论关于本文方法测量中的不确定性。在本文的测量中,不确定性主要存在两个方面:单应矩阵的估计以及图像特征点的提取。对于这种情况,在估计单应矩阵中通常可以获取更多对对应点,提高估计精度;而在特征提取时,尽可能用更多的特征点拟合出椭圆和直线,从而提高准确度。

3 实验结果

3.1 仿真实验

在模拟实验中,本文选择的摄像机的内参数为: $f_u = 1200, f_v = 1000, s = 1, u_0 = 320, v_0 = 240$ 。摄像机的运动参数为:旋转轴为 $r = [0.4364, 0.2182, 0.8729]^T$,旋转角为 $\theta = \pi/6$,平移向量为 $T = [5, 10, 250]^T$,图像大小为 600×600 。在某一个空间平面上,选择了一个如图 1(c)中的模板,在每条直线和每个圆上都均匀选择 100 个点,并且在每个图像点上都添加高斯噪声,对于直线和圆都采用最小二乘法来拟合。

实验中,在正方形模板,圆模板以及本文的模板下进行了平面测量,文中对图像数据加上均值为 0,方差为 $\sigma(0 \leq \sigma \leq 3.0)$ 的高斯噪声,在每一个噪声水平下,应用三种平面模型进行了 100 次随机实验,实验结果如图 3 所示,其中图 3(a)是平面上任意两点距离的测量值的相对误差随噪声的变化曲线,图 3(b)是测量值的标准差随噪声的变化曲线。

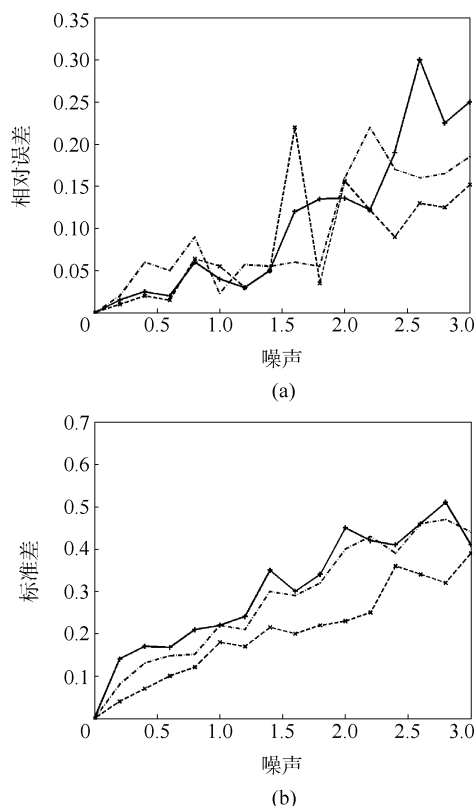
从实验结果来看,当由摄像机正对着平面模板拍摄的图像进行测量时,应用本文方法的测量精度稍低于基于方格的平面模板的测量精度,而高于基于圆点平面模板的测量精度。

为了进一步验证本文的方法,在拍摄图像时,使得摄像机的光轴与平面模板的夹角不垂直,尽量使得平面模板挤压的很扁,然后采用基于正方形平面模板和本文的平面模板进行平面测量,实验条件同前,实验结果如图 4 所示。其中图 4(a)是平面上任意两点距离的测量值的相对误差随噪声的变化曲线,图 4(b)是测量值的标准差随噪声的变化曲线。

从实验结果来看,当由摄像机拍摄的图像中平面模板挤压的比较扁时,应用本文方法的测量精度稍好于基于方格的平面模板的测量精度。

3.2 真实图像实验

在真实图像实验中,采用Kodak DX6340数码



— 本文方法; --- 基于正方形模板方法; ... 基于圆模板方法

图 3 三种平面模板的实验结果比较

Fig. 3 Comparison of experimental results for three types of plane pattern

相机拍摄图像,图像大小为,采用 Canny 算子来提取平面模板上的直线和二次曲线,并应用最小二乘法拟合出直线和二次曲线。图 5 是测试的两幅真实图像,左边的是摄像机正对着平面模板拍摄的图像,右边的图像是平面模板挤压的比较扁的情况。

根据拟合的直线和二次曲线计算出的直线交点和二次曲线的切点,分别应用基于正方形平面模板(SM)和本文模板(OM)的方法测量出了平面上任意两点之间的距离。表 1 给出了两种方法的测试结果

表 1 真实图像的测量结果

Table 1 Measurement results for real images

线段	d_r/cm	SM		OM	
		d_e/cm	$e_r/\%$	d_e/cm	$e_r/\%$
S_1	21.00	20.55	2.14	20.48	2.47
S_2	60.00	59.05	1.58	59.12	1.46
S_3	94.84	83.68	1.37	83.99	1.00
S_4	35.50	34.84	1.86	34.96	1.52
S_5	60.00	58.90	1.83	58.95	1.75

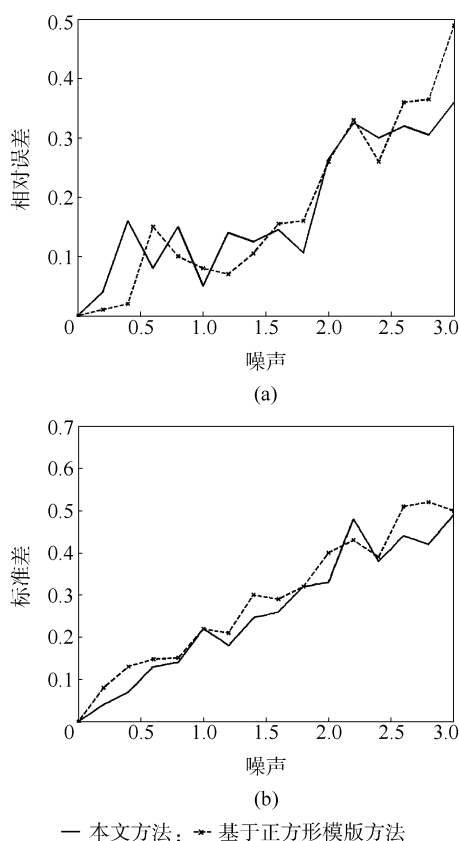


图4 正方形模板和本文模板的实验结果比较

Fig.4 Comparison of experimental results for a square pattern and our plane pattern

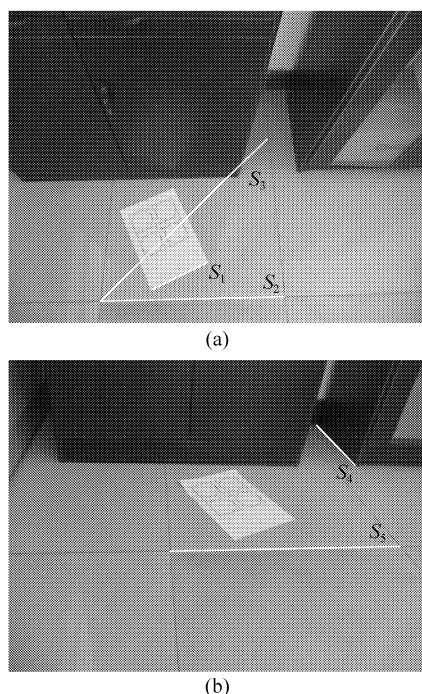


图5 两幅测试的真实图像

Fig.5 Two real test images

果,其中 S_1 表示普通打印纸的宽度。 S_2, S_3 表示地板上正方形地砖的边长,线段 S_3 表示实验室正方形地板的对角线长度,线段 S_4 表示实验室中柜子的宽度, d_r 表示线段的真实值, d_e 表示线段的估计值, e_r 表示相对误差,真实实验结果说明本文的方法是可行的。

4 结束语

本文研究了一种基于射影不变性的单幅图像测量方法,在该方法中,设计了一种新型模板并且利用了射影几何中直线和点的结合性保持不变的性质来实现了对于平面上任意两点之间距离的测量。模拟实验和真实图像实验表明该方法是可行的。通过和其他模板的方法相比较,说明该方法也具有一定的精度和鲁棒性,并且该方法可以避免在提取椭圆中心时产生较大误差的问题。

参考文献:

- [1] Liebowitz D, Zisserman A. Metric rectification for perspective images of planes[C] // In Proceedings of the CVPR, Santa Barbara, CA, USA June 23 – 25, 1998. New York: IEEE Computer Society, 1998.
- [2] Hartley R, Zisserman A. Multiple view geometry in computer vision[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- [3] Criminisi A, Reid I, Zisserman A. A plane measuring device[J]. Image and Vision Computing, 1999, 17(8): 625 – 634.
- [4] Criminisi A, Reid I, Zisserman A. Single view metrology [C]// In Proceedings of ICCV, Kerkyra, Corfu, Greece, September 20 – 25, 1999. New York: IEEE Computer Society, 1999.
- [5] Wang Guanghui, Tsui H T, Hu Zhanyi. Reconstruction of structured scenes from two uncalibrated images[J]. Pattern Recognition Letters, 2005, 26(2):207 – 220.
- [6] Wang Guanghui, Hu Zhanyi, Wu Fuchao, et al. Single view metrology from scene constraints[J]. Image and Vision Computing, 2005, 23(9): 831 – 840.
- [7] Clarke T A. An analysis of the properties of targets used in digital close range photogrammetric measurement[C] // Videometrics III, SPIE, Boston, 1994, 2350: 251 – 261.
- [8] Wang Guanghui, Tsui H T, Hu Zhanyi, et al. Camera calibration and 3D reconstruction from a single view based on scene constraints[J]. Image and Vision Computing,

- 2005, 23(2): 311 – 323.
- [9] Tsai R Y. A versatile camera calibration technique for high-accuracy 3D machine vision metrology using off-the-shelf TV cameras and lenses [J]. IEEE Journal of Robotics and Automation, 1987, 3(4):323 – 344.
- [10] Zhang Z Y. A flexible new technique for camera calibration[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2000,22(11): 1330 – 1334.
- [11] Zhang Z Y. Flexible camera calibration by viewing a plane from orientation[C] // In Proceedings of ICCV, Kerkyra, Corfu, Greece, September 20 – 25, 1999. New York: IEEE Computer Society, 1999.
- [12] Wang Guanghui, Wu Yihong, Hu Zhanyi. A novel approach for single view based plane metrology[C] // In Proceedings the 16th International Conference on Pattern Recognition, Quebec, Canada, August 11 – 15, 2002. New York: IEEE Computer Society, 2002.
- [13] Wang Guanghui, Hu Zhanyi, Wu Fuchao. Single view based measurement on space planes[J]. Journal of Computer Science and Technology, 2004, 19(3): 374 – 382.
- [14] Kannala J, Brandt S. A generic camera calibration method for fish-eye lens[C] // In Proceedings of International Conference Pattern Recognition, Cambridge, UK August 23 – 26 2004. New York: IEEE Computer Society, 2004.
- [15] Zhu Haijiang, Takeshita T K, Li Shigang. 2D Pattern vs. Surrounding 3D Pattern for Fisheye Camera Calibration[J]. International Journal of Innovative Computing, Information and Control, 2008, 4(6): 1449 – 1506.

Projective invariance based on single view metrology

ZHU HaiJiang DU Bin

(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new kind of plane target, which consists of squares with their tangent circles, is presented in this paper. A novel approach is then proposed for single view metrology based on projective invariance. Features of lines and ellipses in the image of the target may be detected using a Canny operator. And tangent points of lines with ellipses may be estimated using least squares methods. As a result, homography may be computed from point correspondences between space points and image points. Finally, by using the property of a common tangent to two coplanar circles remaining invariant to perspective projection, the distances between two points in a space plane are computed. Extensive experiments on simulated data as well as on real images validated our approach.

Key words: projective invariance; plane metrology; homography

双正交矩阵值小波的设计

翟波澜 崔丽鸿*

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 研究了矩阵值多分辨分析和双正交矩阵值小波。仿照传统的单小波存在性的证明方法, 证明了双正交矩阵值尺度函数存在性的充要条件。给出了构造双正交矩阵值小波滤波器的公式, 利用这个公式, 双正交矩阵值小波可以像双正交单小波一样, 小波所对应的高通滤波器可以通过尺度函数所对应的低通滤波器来表达, 基于双正交二尺度矩阵滤波器的因式分解公式, 提出了构造双正交矩阵值小波的两种设计, 并给出实例来说明本文所提出的算法的可行性。

关键词: 矩阵值小波; 双正交; 滤波器; 存在性; 因式分解

中图分类号: O174.2

引言

随着小波研究的发展, 矩阵值小波作为矩阵值函数空间的小波, 是多小波的一种扩展。文献[1]给出了矩阵值多分辨分析和矩阵值小波基的基本概念。文献[2]将正交矩阵值小波推广到了双正交的情形, 并从经典的 Daubechies 单小波出发构造了一族双正交矩阵值小波。文献[3]给出了一种构造正交矩阵值小波的方法。矩阵值小波的列向量可以构成多小波^[1], 所以研究矩阵值小波有利于研究多小波的理论及信号表示。矩阵值小波分解矩阵值信号时, 不仅能在时域上分解信号还能在矩阵信号的元素间进行分解。另外, 在进行离散多小波变换时往往需要预滤波, 但是离散矩阵值小波变换就不需要预滤波。在实际应用中, 经常遇到的矩阵值信号有电视图像、多谱图像和彩色图像等。

在已有的小波理论中, 双正交小波与正交小波相比有很多优点。比如, 双正交小波的构造自由度更大, 可以同时拥有更多良好的性质。将双正交多小波应用于图像压缩会取得更好的效果^[4]。本文研究了矩阵值双正交小波的理论及构造。证明了双正交矩阵值尺度函数存在性的充要条件, 并且给出双正交矩阵值小波滤波器的构造公式, 由于所给的

构造公式中含有自由参数, 所以能够构造出很多非平凡的双正交矩阵滤波器, 最后给出例子加以说明。

1 双正交矩阵值小波的基本理论

若存在矩阵值函数 $\Phi(t)$ 满足二尺度方程, 即

$$\Phi(t) = \sqrt{2} \sum_k H_k \Phi(2t - k) \quad (1)$$

其中 $\{H_k\}_{k \in \mathbb{Z}}$ 是 $r \times r$ 的矩阵序列, 称为低通滤波器, 且 $\Phi(t)$ 的伸缩平移构成的矩阵值函数集合是空间 $L^2(\mathbf{R}, \mathbf{C}^{r \times r})$ 的一个闭子空间 V_0 的 Riesz 基, 那么 $\Phi(t)$ 就称为一个矩阵值尺度函数。

在二尺度方程(1)的两边做 Fourier 变换, 可得

$$\hat{\Phi}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{H}\left(\frac{\omega}{2}\right) \hat{\Phi}\left(\frac{\omega}{2}\right) \quad (2)$$

其中 $\hat{H}(\omega) = \sum_k H_k e^{-i\omega k}$ 称为低通滤波器的二尺度矩阵符号。在方程(2)中, 令 $\omega = 0$, 可得到

$$\hat{H}(0) = \sum_k H_k = \sqrt{2} I \quad (3)$$

值得注意的是, 虽然多小波的滤波器也是矩阵, 但它一般不满足(3)式, 这也可以看成矩阵值小波滤波器和多小波滤波器的主要区别。

假设 $\Phi(t)$ 和 $\tilde{\Phi}(t)$ 是一对双正交的尺度函数, 那么对应于它们的低通滤波器符号 $\hat{H}(\omega)$ 和 $\tilde{\hat{H}}(\omega)$ 应满足下面的方程

$$\hat{H}(\omega) \tilde{\hat{H}}(\omega) + \hat{H}(\omega + \pi) \tilde{\hat{H}}(\omega + \pi) = 2I \quad (4)$$

由(3)式可以得到双正交尺度函数的滤波器符号仍满足

收稿日期: 2008-02-27

第一作者: 女, 1982年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: mathcui3@163.com

$$\hat{H}(0) = \sum_k H_k = \sqrt{2}I, \tilde{H}(0) = \sum_k \tilde{H}_k = \sqrt{2}I \quad (5)$$

本文只讨论 FIR 滤波器,也就是只有有限个元素非零的滤波器。

2 双正交矩阵值小波的存在性及构造

本文从尺度函数的滤波器出发来讨论双正交矩阵值小波的理论及构造^[5]。

定理 1 假设 \hat{H} 和 $\tilde{H}(\omega)$ 是三角多项式矩阵,并且满足(4),(5)式,如果

$$\inf_{|\omega| < \frac{\pi}{2}} |\lambda(\omega)| > 0, \inf_{|\omega| < \frac{\pi}{2}} |\tilde{\lambda}(\omega)| > 0 \quad (6)$$

其中 $\lambda(\omega)$ 和 $\tilde{\lambda}(\omega)$ 是矩阵 $\hat{H}(\omega)$ 和 $\tilde{H}(\omega)$ 的特征值函数。那么,由它们决定的二尺度方程的解 $\Phi(t)$ 和 $\tilde{\Phi}(t)$ 是双正交多分辨率分析的一对尺度函数。

证明 根据^[2]中的证明,如果三角多项式矩阵 $\hat{H}(\omega)$ 的特征值函数 $\lambda(\omega)$ 满足 $\inf_{|\omega| < \frac{\pi}{2}} |\lambda(\omega)| > 0$,那末存在常数 $C > 0$,自然数 K ,对任意的 $\omega \in (-2^K\pi, 2^K\pi)$ 有

$$\left\| \prod_{l=1}^K \hat{H}\left(\frac{\omega}{2^l}\right) \right\| \leq C \left\| \prod_{l=1}^{+\infty} \hat{H}\left(\frac{\omega}{2^l}\right) \right\|$$

所以,由条件(6)可得到

$$\left\| \prod_{l=1}^K \hat{H}\left(\frac{\omega}{2^l}\right) \right\| \leq C \left\| \prod_{l=1}^{+\infty} \hat{H}\left(\frac{\omega}{2^l}\right) \right\| \quad (7)$$

$$\left\| \prod_{l=1}^K \tilde{H}\left(\frac{\omega}{2^l}\right) \right\| \leq C \left\| \prod_{l=1}^{+\infty} \tilde{H}\left(\frac{\omega}{2^l}\right) \right\| \quad (8)$$

接下来,只需证明 $\Phi(t-k)$ 与 $\tilde{\Phi}(t-k)$ 之间的双正交性。关于尺度函数存在性的证明与传统的小波理论中的相应证明类似,可参见文献[6]。

由 Fourier 变换的性质,有,

$$\int_R \Phi(t) \tilde{\Phi}(t-n) dt = \frac{1}{2\pi} \int_R \hat{\Phi}(\omega) \tilde{\Phi}(\omega) e^{-in\omega} d\omega$$

对任意的整数 $K > 0$,令

$$\mu_K(\omega) = \prod_{l=1}^K \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{H}\left(\frac{\omega}{2^l}\right) \chi_{[-2^K\pi, 2^K\pi]}(\omega)$$

$$\tilde{\mu}_K(\omega) = \prod_{l=1}^K \frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{H}\left(\frac{\omega}{2^l}\right) \chi_{[-2^K\pi, 2^K\pi]}(\omega)$$

那么

$$\begin{aligned} \int_R \mu_K(\omega) \tilde{\mu}_K^*(\omega) e^{-in\omega} d\omega &= \int_{-2^K\pi}^{2^K\pi} \frac{1}{2^K} \hat{H}\left(\frac{\omega}{2}\right) \cdots \hat{H}\left(\frac{\omega}{2^K}\right) \tilde{H}^*\left(\frac{\omega}{2^K}\right) \cdots \tilde{H}^*\left(\frac{\omega}{2}\right) e^{-in\omega} d\omega \\ &= \int_0^{2^K\pi} \frac{1}{2^K} \prod_{l=1}^{K-1} \hat{H} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\omega}{2^l}\right) \left[\hat{H}\left(\frac{\omega}{2^K}\right) \tilde{H}^*\left(\frac{\omega}{2^K}\right) + \hat{H}\left(\frac{\omega}{2^K} + \pi\right) \tilde{H}^*\left(\frac{\omega}{2^K} + \pi\right) \right] \\ &\left(\prod_{l=1}^{K-1} \tilde{H}\left(\frac{\omega}{2^l}\right) \right)^* e^{-in\omega} d\omega = \int_R \mu_{K-1}(\omega) \tilde{\mu}_{K-1}^*(\omega) \\ &e^{-in\omega} d\omega = \cdots = \int_0^{2\pi} e^{-in\omega} d\omega \cdot I_r = 2\pi \delta_n I_r \end{aligned}$$

由(2)式可推出 $\mu_K(\omega)$ 和 $\tilde{\mu}_K(\omega)$ 分别逐点收敛到 $\hat{\Phi}(\omega)$ 和 $\tilde{\Phi}(\omega)$, 又由 $\hat{H}(0) = I_r, \tilde{H}(0) = I_r$ 和(7),(8)式得到,对任意的 $\omega \in R, \|\mu_K(\omega) \tilde{\mu}_K^*(\omega) - \hat{\Phi}(\omega) \tilde{\Phi}^*(\omega)\| \leq (C+1) \|\hat{H}(\omega) \tilde{H}^*(\omega)\|$ 由控制收敛定理,有当 $K \rightarrow +\infty$ 时, $\|\mu_K \tilde{\mu}_K^* - \hat{\Phi} \tilde{\Phi}^*\| \rightarrow 0$, 所以 $\int_R \Phi(t) \tilde{\Phi}^*(t-n) dt = \frac{1}{2\pi} \int_R \hat{\Phi}(\omega) \tilde{\Phi}^*(\omega) e^{-in\omega} d\omega = \frac{1}{2\pi} \lim_{K \rightarrow +\infty} \int_R \mu_K(\omega) \tilde{\mu}_K^*(\omega) e^{-in\omega} d\omega = \delta_n I_r$

这样,就证明了 $\Phi(t-k)$ 与 $\tilde{\Phi}(t-k)$ 是双正交的。

下面讨论满足存在性的双正交矩阵值滤波器符号 $\hat{H}(\omega), \tilde{H}(\omega), \hat{G}(\omega), \tilde{H}(\omega)$ 的构造方法。

命题 1 假设 $\hat{H}(\omega)$ 和 $\tilde{H}(\omega)$ 是三角多项式矩阵,且它们具有以下形式

$$\hat{H}(\omega) = \frac{e^{i\omega K}}{\sqrt{2}} (I_r + e^{i\omega} \hat{P}(2\omega)) \quad (9)$$

$$\tilde{H}(\omega) = \frac{e^{i\omega K}}{\sqrt{2}} (I_r + e^{i\omega} \tilde{P}(2\omega)) \quad (10)$$

其中 K 是有限整数, $\epsilon \in \{-1, 1\}$ 。那么 $\hat{H}(\omega)$ 和 $\tilde{H}(\omega)$ 满足(4)式和(5)式当且仅当

$$\hat{P}(\omega) \tilde{P}^*(\omega) = I \quad (11)$$

$$\hat{P}(0) = \tilde{P}(0) = I \quad (12)$$

由直接计算就可得到本定理的结论。由(9),

(10)式可得 $\hat{H}(\omega)$ 和 $\tilde{H}(\omega)$ 的特征值具有以下形式

$$\lambda[\hat{H}(\omega)] = \frac{e^{i\omega K}}{\sqrt{2}} (1 + e^{i\omega} \lambda[\hat{P}(2\omega)]) \quad (13)$$

$$\lambda[\tilde{H}(\omega)] = \frac{e^{i\omega K}}{\sqrt{2}} (1 + e^{i\omega} \lambda[\tilde{P}(2\omega)]) \quad (14)$$

如果 $\hat{H}(\omega)$ 和 $\tilde{H}(\omega)$ 具有上面指定的形式,此时,高通滤波器就可以由低通滤波器来表示。

命题 2 如果 $\hat{H}(\omega)$ 和 $\tilde{H}(\omega)$ 是三角多项式矩

阵,且它们形如(9),(10)式。那么对应于它们的高通滤波器符号可由下面的式子给出

$$\hat{G}(\omega) = e^{-i\omega(L'-1+\delta)} \tilde{H}^*(\omega + \pi) \quad (15)$$

$$\tilde{G}(\omega) = e^{-i\omega(L'-1+\delta)} \hat{H}^*(\omega + \pi) \quad (16)$$

其中 L^* 是低通滤波器的长度, $\delta \in \{0, 1\}$ 使得 $L' - 1 + \delta$ 是奇数。

要证明此命题,只需证明命题中给出的滤波器符号满足双正交条件,这可以通过直接计算来得到。

在充分性条件满足的前提下,公式(9),(10),(15),(16)给出了双正交矩阵滤波器的构造。

下面考虑满足 $\hat{Q}(\omega)\tilde{Q}^*(\omega) = I_r$ 的三角多项式矩阵 $\hat{Q}(\omega)$ 和 $\tilde{Q}(\omega)$ 的构造。在文献[7-8]中给出了下面的两个命题。

命题 3 假设 $\hat{Q}(\omega)$ 和 $\tilde{Q}(\omega)$ 是三角多项式矩阵,且它们具有下列形式的因式分解,令 $z = e^{-i\omega}$,

$$\hat{Q}(z) = \hat{Q}(0) V_1(z) V_2(z) \cdots V_k(z)$$

$$\tilde{Q}(z) = \tilde{Q}(0) \tilde{V}_1(z) V_2(z) \cdots V_k(z)$$

其中 $\hat{Q}(0)$ 和 $\tilde{Q}(0)$ 是常数矩阵,且 $\hat{Q}(0)\tilde{Q}^*(0) = I$, $V_i(z) = I - A_i + A_i z$, $\tilde{V}_i(z) = I - \tilde{A}_i + \tilde{A}_i z$, 且 $A_i^2 = A_i$, $\tilde{A}_i = A_i^*$, $i = 1, 2, \cdots, k$, 那么 $\hat{Q}(\omega)\tilde{Q}^*(\omega) = I_r$ 。

命题 4 假设 $\hat{Q}(\omega)$ 和 $\tilde{Q}(\omega)$ 是三角多项式矩阵,且它们具有下列形式的因式分解,令 $z = e^{-i\omega}$,

$$\hat{Q}(z) = V_1(z) V_2(z) \cdots V_k(z) C(z)$$

$$\tilde{Q}(z) = V_1(z) V_2(z) \cdots V_k(z) D(z)$$

其中 $C(z)D^*(z) = I_r$, $V_i(z) = I - v_i v_i^* + v_i v_i^* z$, v_i 是一个单位向量。那么 $\hat{Q}(\omega)\tilde{Q}^*(\omega) = I_r$ 。

上面的两个命题提供了两种构造满足(11),(12)式的 $\hat{P}(\omega)$ 和 $\tilde{P}(\omega)$ 的方法,有了 $\hat{P}(\omega)$ 和 $\tilde{P}(\omega)$ 就可以按照前面定理和命题中的方法来构造双正交矩阵值滤波器。

3 双正交矩阵值小波的算例

例 首先使用命题 4 给出的方法来构造满足(11),(12)式的 $\hat{P}(\omega)$ 和 $\tilde{P}(\omega)$, 即,

$$\hat{P}(z) = V_1(z) V_2(z) \cdots V_k(z) C(z)$$

$$\tilde{P}(z) = V_1(z) V_2(z) \cdots V_k(z) D(z)$$

为了简单起见,令 $k = 1$, $v_1 = [\cos\theta, \sin\theta]^T$, $C(z) = I - N + Nz$, $D(z) = -N^* z^{-1} + I + N^*$, 其中 N 是 2×2 的幂零矩阵。通过计算可以证明,这样的选择符合命题 4 的要求,进一步地,令幂零阵 $N = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$, 通过计算,可得到下面的低通滤波器符号,

$$\hat{H}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \hat{H}_{11}(\omega) & \hat{H}_{12}(\omega) \\ \hat{H}_{21}(\omega) & \hat{H}_{22}(\omega) \end{bmatrix}$$

$$\tilde{H}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \tilde{H}_{11}(\omega) & \tilde{H}_{12}(\omega) \\ \tilde{H}_{21}(\omega) & \tilde{H}_{22}(\omega) \end{bmatrix}$$

其中

$$\hat{H}_{11}(\omega) = 1 + \sin^2\theta z + \cos^2\theta z^3$$

$$\hat{H}_{12}(\omega) = (-\sin^2\theta - \cos\theta\sin\theta)z + (\sin^2\theta - \cos^2\theta + \cos\theta\sin\theta)z^3 + \cos^2\theta z^3$$

$$\hat{H}_{21}(\omega) = -\cos\theta\sin\theta z + \cos\theta\sin\theta z^3$$

$$\hat{H}_{22}(\omega) = 1 + (\cos\theta\sin\theta + \cos^2\theta)z - (2\cos\theta\sin\theta - \sin^2\theta)z^3 + \cos\theta\sin\theta z^5$$

$$\tilde{H}_{11}(\omega) = \cos\theta\sin\theta z^{-1} + 1 + (\sin^2\theta - 2\cos\theta\sin\theta)z + (\cos^2\theta + \cos\theta\sin\theta)z^3$$

$$\tilde{H}_{12}(\omega) = -\cos\theta\sin\theta z + \cos\theta\sin\theta z^3$$

$$\tilde{H}_{21}(\omega) = -\cos^2\theta z^{-1} - (\cos\theta\sin\theta - \cos^2\theta + \sin^2\theta)z + (\cos\theta\sin\theta + \sin^2\theta)z^3$$

$$\tilde{H}_{22}(\omega) = 1 + \cos^2\theta z + \sin\theta z^3$$

令 $tr(\cdot)$ 和 $\det(\cdot)$ 分别表示矩阵的迹和行列式, 则

$$\lambda_1[\hat{H}(\omega)]\lambda_2[\hat{H}(\omega)] = \frac{e^{i\omega 2\kappa}}{2} (1 + e^{\epsilon i\omega} tr(\hat{P}(2\omega)) + e^{2\epsilon i\omega} \det(\hat{P}(2\omega)))$$

$$\lambda_1[\tilde{H}(\omega)]\lambda_2[\tilde{H}(\omega)] = \frac{e^{i\omega 2\kappa}}{2} (1 + e^{\epsilon i\omega} tr(\tilde{P}(2\omega)) + e^{2\epsilon i\omega} \det(\tilde{P}(2\omega)))$$

为了保证矩阵值尺度函数的存在性,由定理 1 知,

$\hat{H}(\omega)$ 和 $\tilde{H}(\omega)$ 的特征值必须满足充分性条件(6)。

而由上式可得 $\hat{H}(\omega)$ 和 $\tilde{H}(\omega)$ 的特征值与 θ 和 ϵ 有关,当 $\theta = \frac{\pi}{4}$, $\epsilon = -1$ 时既满足(6)式。通过计算,

最后得到的低、高通矩阵滤波器分别是:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{I}_2, \mathbf{H}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1/2 & -1 \\ -1/2 & 1 \end{bmatrix}, \mathbf{H}_2 = 0, \\ \mathbf{H}_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 \end{bmatrix}, \mathbf{H}_4 = 0, \mathbf{H}_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 \end{bmatrix} \\ \tilde{\mathbf{H}}_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1/2 & 0 \\ -1/2 & 0 \end{bmatrix}, \tilde{\mathbf{H}}_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{I}_2, \\ \tilde{\mathbf{H}}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{bmatrix}, \tilde{\mathbf{H}}_2 = 0, \\ \tilde{\mathbf{H}}_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1/2 \\ 1 & 1/2 \end{bmatrix}, \tilde{\mathbf{H}}_4 = 0 \\ \mathbf{G}_1 &= 0, \mathbf{G}_2 = \frac{-1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}, \mathbf{G}_3 = 0, \\ \mathbf{G}_4 &= \frac{-1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{bmatrix}, \mathbf{G}_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{I}_2, \\ \mathbf{G}_6 &= \frac{-1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1/2 & -1/2 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \tilde{\mathbf{G}}_0 &= \frac{-1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}, \tilde{\mathbf{G}}_1 = 0, \\ \tilde{\mathbf{G}}_2 &= \frac{-1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 \end{bmatrix}, \tilde{\mathbf{G}}_3 = 0, \\ \tilde{\mathbf{G}}_4 &= \frac{-1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}, \tilde{\mathbf{G}}_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{I}_2 \end{aligned}$$

从上例的构造过程可以看出,它对参数的选择在计算简单的基础上只考虑了双正交性和存在性,而没有加入其它的限制条件,诸如光滑性等良好的应用性质对矩阵值小波的构造也是很重要的,有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] Xia Xianggen, Suter B W. Vector-valued wavelets and vector filter banks[J]. IEEE Transactions on Signal Processing, 1996, 44(3): 508–518.
- [2] Slavakis K, Yamada I. Biorthogonal unconditional bases of compactly supported matrix valued wavelets[J]. Numerical Functional Analysis and Optimization, 2001, 22(1): 223–253.
- [3] Walden A T, Serroukh A. Wavelet analysis of matrix-valued time-series[J]. Proceedings: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2002, 458(1): 157–179.
- [4] Tan H H, Shen Lixin, Tham J Y. New biorthogonal multiwavelets for image compression[J]. Signal Processing, 1999, 79(1): 45–65.
- [5] Cui Lihong, Cheng Zhengxing. A method of construction for biorthogonal multiwavelets system with $2r$ multiplicity[J]. Applied Mathematics and Computation, 2005, 167(2): 901–918.
- [6] Mallat S G. Multiresolution approximations and wavelet orthonormal bases of $L^2(\mathbf{R})$ [D]. New York: Courant Institute of Mathematical Sciences New York University, 1989.
- [7] Resnikoff H L, Tian Jun, Wells R O Jr. Biorthogonal wavelet space: parametrization and factorization [J]. SIAM Journal on Mathematical Analysis, 2002, 33(1): 194–215.
- [8] Hardin D P, Marasovich J A. Biorthogonal multiwavelets on $[-1, 1]$ [J]. Applied and Computational Analysis, 1999, 7(1): 34–53.

Existence and design of biorthogonal matrix-valued wavelets

ZHAI BoLan CUI LiHong

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Biorthogonal matrix-valued wavelets have been employed to analyse matrix-valued signals based on matrix multiresolution analysis. The sufficient condition for existence of a biorthogonal matrix-valued scaling function has been established in terms of the corresponding two-scale matrix symbols. Two designs based on factorization of biorthogonal two-scale matrix symbols are presented. In particular, explicit constructing formulations for biorthogonal matrix-valued wavelets are given. With these formulations, highpass filters of biorthogonal matrix-valued wavelets can be given explicitly by lowpass filters. Examples of two-scale matrix filter banks are given.

Key words: matrix-valued wavelets; biorthogonal; filter; existence; factorization

可压缩 Navier-Stokes 方程行波解的渐近稳定性

周培培 陈亚洲 李艳军 施小丁*
(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 研究了一维黏性可压缩 Navier-Stokes 方程组, 给出了在小扰动条件下冲击波解的渐近稳定性。考虑在小的初始扰动下黏性冲击波解的叠加, 通过局部解的存在唯一性分析和先验估计, 得到此时的黏性冲击波解是渐近稳定的。证明通过能量估计方法给出。

关键词: 可压缩 Navier-Stokes 方程; 冲击波; 渐近稳定性; 能量估计

中图分类号: O175.2

Navier-Stokes 方程是描述黏性可压缩流体流动的非线性偏微分方程, 反映了黏性流体流动的基本力学规律, 在流体力学中有十分重要的意义。在化学工程中, 需要计算诸多用一维黏性可压缩流体动力学方程组表示的问题。但计算结果与实验总是有差别的, 一定程度上是由于所选初值的误差造成的。

关于一维可压缩流体的 Navier-Stokes 方程组行波解的稳定性研究已经有了大量结果, 表明流体流动随时间渐近收敛到相应的 Riemann 问题的解^[1-4]。在理想流体的前提下, 针对于两个方程和三个方程的一维可压缩粘性气体模型的激波形态的行波解在渐近稳定性方面已经得到研究, 即在初始扰动相当小的情况下, 行波解已经被证明是渐近稳定的。对于解的适定性问题, 还没有得到完全的证明, 本文从理论上分析两个黏性冲击波解的叠加的渐近稳定性。

1 模型建立

在 Eulerian 坐标系中, 描述一维可压缩 Navier-Stokes 方程组为

$$\begin{cases} \rho_t + (\rho u)_x = 0 \\ (\rho u)_t + (p + \rho u^2)_x = \mu u_{xx} \\ \left(\rho \left(e + \frac{u^2}{2} \right) \right)_t + \left(\rho u \left(e + \frac{u^2}{2} \right) + pu \right)_x = \\ \kappa \theta_{xx} + \mu (uu_x)_x \end{cases} \quad (1)$$

收稿日期: 2008-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(10771087)

第一作者: 女, 1985年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: shixd@mail.buct.edu.cn

该方程模型描述在细圆管道里流体的流动情况。其中未知量 $u(x, t)$ 为流体流动的速度, $\rho(x, t)$ 为其密度, $\theta(x, t) (> 0)$ 为绝对温度。常数 $\mu (> 0)$ 和 $\kappa (> 0)$ 分别为流体的黏性系数和热传导系数。压力 $p(v, \theta)$, 内能 $e(v, \theta)$ 为关于 ρ 和 θ 的函数, 定义 $v = 1/\rho$ 。其中 $p = R\theta/v$, $e = R\theta/(\gamma - 1) + c$ 。 $R > 0$ 是气体常数, $\gamma \in (1, 2]$ 绝热指数, c 为常数。

对于无边界一维可压缩流体的初值条件为

$$(\rho, u, \theta)|_{t=0} = (\rho_0, u_0, \theta_0)(x) \rightarrow (\rho_{\pm}, u_{\pm}, \theta_{\pm})(x \rightarrow \pm \infty) \quad (2)$$

本文中, 所涉及的正常数都用 c, C 表示。 $L^p(\Omega)$, $1 \leq p < \infty$ 定义为通常在 $\Omega \subset (-\infty, \infty)$ 上的 Lebesgue 空间, 其范数为

$$\|f\|_{L^p(\Omega)} = \left(\int_{\Omega} |f(x)|^p dx \right)^{\frac{1}{p}}, \quad 1 \leq p < \infty, \\ \|f\|_{L^\infty(\Omega)} = \text{ess sup}_{x \in \Omega} |f(x)|$$

$H^l(\Omega)$ 定义为 l 阶的 Sobolev 空间, 其范数为

$$\|f\|_l = \left(\sum_{j=0}^l \|\partial_x^j f\|^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \\ \|\cdot\| := \|\cdot\|_{L^2(\Omega)}.$$

2 模型分析

在 Lagrangian 坐标系下^[5], 一维可压缩黏性气体 Navier-Stokes 方程组模型(1)变为:

$$\begin{cases} v_t - u_x = 0 \\ u_t + p_x = (\mu u_x/v)_x \\ (e + u^2)_t + (pu)_x = (\kappa \theta_x/v + \mu uu_x/v)_x \end{cases} \quad (3)$$

相应的初值条件(2)变为

$$(v, u, \theta)|_{t=0} = (v_0, u_0, \theta_0)(x) \rightarrow (v_{\pm}, u_{\pm}, \theta_{\pm})(x \rightarrow \pm \infty)$$

$$\theta_{\pm})(x \rightarrow \pm \infty) \quad (4)$$

$$\sigma(v) = v \sqrt{-p'(v)}.$$

对于模型(3)(4),给定的初始状态为 $(v_{\pm}, u_{\pm}, s_{\pm})$,其中 s_{\pm} 为 θ_{\pm} 所对应的熵。设 $s_+ = s_- = \bar{s}$ 。

对于任一固定的状态 (v_-, u_-, \bar{s}) ,可以定义冲击波曲线为:

$$S_i(v_-, u_-, \bar{s}) = \{(v, u, \bar{s}) | u - u_- = -(v - v_-)\sigma_i(v_-, v), u \leq u_-, i = 1, 3\}$$

其中

$$\sigma_1(v_-, v) = -\sqrt{(p(v_-) - p(v))/(v - v_-)}$$

$$\sigma_3(v_-, v) = -\sigma_1(v_-, v)$$

令区域

$$S_1 S_3(v_-, u_-, \bar{s}) = \{(v, u, \bar{s}) | u - u_- < -(v - v_-)\sigma_i(v_-, v), u \leq u_-\}$$

当 (v_+, u_+, \bar{s}) 位于 $S_1 S_3(v_-, u_-, \bar{s})$,必存在唯一的中间状态 $(\bar{v}, \bar{u}, \bar{s}) \in S_1(v_-, u_-, \bar{s})$ 满足 $(v_+, u_+, \bar{s}) \in S_3(\bar{v}, \bar{u}, \bar{s})$ 。根据热力学第二定律, $\theta_{\pm} = \theta(\bar{s}, v_{\pm})$,其中 $v_{\pm}, u_{\pm}, \theta_{\pm} > 0$ 为常数。由此可知,求解模型(1),(2)转化为求解模型(3),(4)。(3)式有形如 $V_i = V_i(x - \sigma_i t)$ 的冲击波解 (V_i, U_i, Θ_i) ,其波速 σ_i 满足 R-H 条件

$$\begin{cases} -\sigma_i V_i - U_i = a_{i1} \\ -\sigma_i U_i + P_i = \mu U_{ix}/V_i + a_{i2} \\ -\sigma_i [E_i + U_i^2/2] + P_i U_i = \kappa \Theta_{ix}/V_i + \mu U_i U_{ix}/V_i + a_{i3} \end{cases} \quad (5)$$

$$P_i = p(V_i, \Theta_i), i = 1, 3.$$

其中

$$\begin{cases} a_{i1} = -(\sigma_i v_{\pm} + u_{\pm}) \\ a_{i2} = -\sigma_i u_{\pm} + p_{\pm} \\ a_{i3} = -\sigma_i (e_{\pm} + u_{\pm}^2/2) + p_{\pm} u_{\pm} \end{cases} \quad i = 1, 3$$

其中 $p_{\pm} = p(v_{\pm}, \theta_{\pm}), e_{\pm} = e(v_{\pm}, \theta_{\pm})$ 。

根据上面的条件,得到

$$\begin{cases} \frac{\mu \sigma V_{ix}}{V_i} = - \left\{ P_i + \sigma_i^2 \left(V_i - \frac{b_{i1}}{\sigma_i^2} \right) \right\} \\ \frac{\kappa \Theta_{ix}}{\sigma_i V_i} = - \left\{ E_i - \frac{\sigma_i^2}{2} \left(V_i - \frac{b_{i1}}{\sigma_i^2} \right)^2 + \frac{b_{i1}^2}{2\sigma_i^2} - b_{i2} \right\} \\ U_i = -(\sigma_i V_i + a_{i1}) \end{cases}$$

$i = 1, 3.$

$$\text{其中} \begin{cases} b_{11} = p_- + \sigma_1^2 v_- \\ b_{12} = e_- + p_- v_- + \sigma_1^2 v_- / 2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} b_{31} = p_+ + \sigma_3^2 v_+ \\ b_{32} = e_+ + p_+ v_+ + \sigma_3^2 v_+ / 2 \end{cases}$$

考虑柯西问题(3),(4)在 (V, U, Θ) 的邻域内满足

$$(v_0 - V, u_0 - U, \theta_0 - \Theta) \in H^1 \cap L^1$$

$$\int (v_0 - V)(x) dx = 0$$

$$\int (u_0 - U)(x) dx = 0$$

$$\int (e_0 + u_0^2/2)(x) - (E + U^2/2)(x) dx = 0 \quad (6)$$

问题(3)的解可以渐近趋于下面的形式

$$(V, U, \Theta)(x, t) := (V_1, U_1, \Theta_1) + (V_3, U_3, \Theta_3) - (\bar{v}, \bar{u}, \bar{\theta}) \quad (7)$$

3 关于解的渐近稳定性结论

为了研究冲击波解的渐近稳定性,对于上面得到的黏性冲击波 V_1, V_3 ,可以给出下面结论^[5-6]。

命题 1 对于任给的状态 $(v_{\pm}, u_{\pm}, \theta_{\pm})$,其中 $\sigma_1 < 0, \sigma_3 > 0$ 满足 $v_+ > v_- > 0, u_- > 0$, R-H 条件和熵条件 $u_+ < u_-$,所得到的 V_1, V_3 满足

$$\begin{cases} V_{1x} < 0, V_{3x} > 0 \\ |V_1(x) - \bar{v}| = o(1) |v_- - \bar{v}| e^{-c_1 |x|}, \text{其中} \\ |V_3(x) - \bar{v}| = o(1) |v_+ - \bar{v}| e^{-c_3 |x|} \end{cases}$$

$$c_i = \frac{v_{\pm} |p'(v_{\pm}) + \sigma_i^2|}{\mu \sigma_i} > 0, i = 1, 3, (x \rightarrow \pm \infty)$$

令

$$\phi_0 = \int_{-\infty}^x (v_0 - V)(y) dy \in L^2$$

$$\psi_0 = \int_{-\infty}^x (u_0 - U)(y) dy \in L^2$$

$$\omega_0 = \int_{-\infty}^x (e_0 + u_0^2/2)(y) - (E + U^2/2)(y) dy \in$$

L_2

定理 1 假设初始值是 (v_0, u_0, θ_0) 满足条件(6),则必存在一个足够小的正常数 ϵ_0 ,使得若 $\|\varphi_0, \phi_0, \omega_0\|_2 \leq \epsilon_0$,柯西问题(3)(4)此时有唯一的全局解 (v, u, θ) ,满足

$$(v - V, u - U, \theta - \Theta) \in C^0(0, +\infty; H^1)$$

$$v - V \in L^2(0, +\infty; H^1),$$

$$u - U \in L^2(0, +\infty; H^2),$$

$$\theta - \Theta \in L^2(0, +\infty; H^2),$$

并有

$$\sup_{x \in \mathbb{R}^1} |(v, u, \theta)(x, t) - (V, U, \Theta)(x, t)| \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} 0 \quad (8)$$

设 $(v, u, \theta) = (V, U, \Theta) + (\varphi, \psi, \omega)$,

代入后, 问题(3)根据式(7)可以变为

$$\begin{aligned} \varphi_t - \psi_x &= 0 \\ \psi_t + R \left[\frac{\Theta + \omega}{V + \varphi} - \frac{\Theta_1}{V_1} - \frac{\Theta_3}{V_3} + \frac{\bar{\theta}}{v} \right]_x &= \\ \mu \left[\frac{U_x + \psi_x}{V + \varphi} - \frac{U_{1x}}{V_1} - \frac{U_{3x}}{V_3} \right]_x &+ \\ \left[\frac{R}{\gamma - 1} \omega + \frac{\psi^2}{2} + U\psi + U_1 U_3 - \bar{u}(U_1 + U_3) + \bar{u}^2 \right]_t &+ \\ R \left[\frac{\Theta + \omega}{V + \varphi} - \frac{\Theta + \omega}{V + \varphi} - \frac{\Theta_1}{V_1} U_1 - \frac{\Theta_3}{V_3} U_3 + \frac{\bar{\theta} - \bar{u}}{v} \right]_x &= \\ \kappa \left[\frac{\omega_x}{V + \varphi} + \frac{\Theta_x}{V + \varphi} - \frac{\Theta_{1x}}{V_1} - \frac{\Theta_{3x}}{V_3} \right]_x &+ \\ \mu \left[\frac{\psi \psi_x + \psi U_x}{V + \varphi} - \frac{\bar{u} - U_3}{V_1} U_{1x} - \frac{\bar{u} - U_1}{V_3} U_{3x} \right]_x & \end{aligned} \quad (9)$$

则相应的初始条件由式(6)式变为

$$(\varphi_0, \psi_0, \omega_0) = (v_0 - V, u_0 - U, \theta_0 - \Theta) \quad (10)$$

取

$$\omega = W_x + \frac{R}{\gamma - 1} \left[U_x \Psi - \frac{1}{2} \psi^2 - (\bar{u} - U_3)(\bar{u} - U_1) \right] \quad (11)$$

根据式(11), 令式(9), (10)属于 Sobolev 空间的解有形式

$$\psi = \Psi_x, \varphi = \Phi_x, \tilde{\omega} = \tilde{W}_x \quad (12)$$

其中

$$\tilde{\omega} = \frac{R}{\gamma - 1} \omega + \frac{1}{2} \psi^2 + U\psi + U_1 U_3 - \bar{u}(U_1 + U_3) + \bar{u}^2,$$

$$W = \frac{R}{\gamma - 1} (\tilde{W} - U\Psi),$$

$$\text{初值变为 } (\varphi_0, \psi_0, \tilde{\omega}_0) = (\Phi_{0,x}, \psi_{0,x}, \tilde{W}_{0,x}), \tilde{\omega}_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \omega_0 + \frac{1}{2} \psi_0^2 + U\psi_0 + U_1 U_3 - \bar{u}(U_1 + U_3) + \bar{u}^2$$

把 (Φ, Ψ, W) 代入式(9), 对 x 积分, 得到

$$\Phi_t - \Psi_x = 0$$

$$\begin{aligned} \Psi_t + R \left[\frac{\Theta + \omega}{V + \varphi} - \frac{\Theta_1}{V_1} - \frac{\Theta_3}{V_3} \right] &= \mu \left[\frac{\Psi_{xx}}{V + \Phi_x} + \left(\frac{1}{V + \Phi_x} - \frac{1}{V_1} \right) U_{1x} + \left(\frac{1}{V + \Phi_x} - \frac{1}{V_3} \right) U_{3x} \right] \\ \frac{R}{\gamma - 1} W_t + U_t \Psi + R \left[\frac{\Theta + \omega}{V + \Phi_x} \Psi_x + \frac{\Theta + \omega}{V + \Phi_x} U - \right. & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Theta_1}{V_1} U_1 - \frac{\Theta_3}{V_3} U_3 + \frac{\bar{\theta} - \bar{u}}{v} \bar{u} \Big] &= \kappa \left[\frac{\omega_x}{V + \Phi_x} + \frac{\Theta_x}{V + \Phi_x} - \frac{\Theta_{1x}}{V_1} - \frac{\Theta_{3x}}{V_3} \right] \\ &+ \mu \left[\frac{\Psi_x \Psi_{xx} + \Psi_x U_x}{V + \Phi_x} - \frac{\bar{u} - U_3}{V_1} U_{1x} - \frac{\bar{u} - U_1}{V_3} U_{3x} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

初始条件变为

$$(\Phi, \Psi, W)(0, x) = (\Phi_0, \Psi_0, W_0)(x) \quad (14)$$

得到

$$\Phi_t - \Psi_x = 0$$

$$\begin{aligned} \Psi_t + R \left[\frac{\Theta}{V + \Phi_x} - \frac{\Theta_1}{V_1} - \frac{\Theta_3}{V_3} \right] + \frac{R}{V} W_x + \frac{\gamma - 1}{V} U_x \Psi - \frac{\mu}{V} \Psi_{xx} &= F_1 \\ \frac{R}{\gamma - 1} W_t - \frac{\kappa}{V} (W_x + \frac{R}{\gamma - 1} U_x \Psi)_x - (\sigma_1 U_{1x} + \sigma_3 U_{3x}) \Psi &+ \left[\frac{(b_{11} - \sigma_1^2 V_1) V_1}{V} + \frac{(b_{31} - \sigma_3^2 V_3) V_3}{V} - \frac{R \bar{\theta}}{V + \Phi_x} \right] \Psi_x \\ &+ \frac{\kappa \Phi_x}{V_1^2} (V_3 - \bar{v}) \Theta_{1x} + \frac{\kappa \Phi_x}{V_3^2} (V_1 - \bar{v}) \Theta_{3x} = F_2 \end{aligned} \quad (15)$$

其中

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{\gamma - 1}{2V} \psi^2 - \frac{\varphi}{V(V + \varphi)} \{ \mu \psi_x - R\omega + \varphi(b_{11} - \sigma_1^2 V_3) \} + R \bar{\theta} \left[\frac{(\bar{v} - V_1) + (\bar{v} - V_3)}{v(V + \Phi_x)} + \frac{\Phi_x}{v(V + \Phi_x)} \right] \\ F_2 &= - \frac{\kappa(\gamma - 1)}{RV} \psi \psi_x + \frac{\psi}{V + \varphi} \{ \mu \psi_x - RW + \frac{(b_{11} - \sigma_1^2 V_1) + (b_{31} - \sigma_3^2 V_3)}{V} \phi \} - \frac{\kappa \varphi}{V(V + \varphi)} W_x \\ &+ \frac{\kappa}{V + \phi} \left[\frac{\Theta_{1x}}{V_1^2} (V_1 - \bar{v}) + \frac{\Theta_{3x}}{V_3^2} (V_3 - \bar{v}) \right] \phi^2 + \frac{\kappa \Theta_{1x}}{V_1^2 (V + \phi)} (V_3 - \bar{v})^2 \phi + \frac{\kappa \Theta_{3x}}{V_3^2 (V + \phi)} (V_1 - \bar{v})^2 \phi - \\ &\frac{RW}{V + \phi} U - \frac{R\Theta}{V + \phi} U + \frac{R\Theta_1 U_1}{V_1} + \frac{R\Theta_3 U_3}{V_3} - \mu \left[\frac{\bar{u} - V_3}{V_1} V_{1x} + \frac{\bar{u} - V_1}{V_3} V_{3x} \right] \end{aligned} \quad (16)$$

根据以上条件得到问题(13)和(14)的解空间是

$$X(0, T) = \{ (\Phi, \Psi, W) \in C^0(0, T; H^2); \Phi_x \in L^2(0, T; H^1); (\Psi_x, W_x) \in L^2(0, T; H^2) \}$$

定义

$$\begin{aligned} N(t) &= \sup_{0 \leq \tau \leq t} \{ \| (\Phi, \Psi, W / (\gamma - 1)^{\frac{1}{2}})(\tau) \| + \| (\varphi, \psi, \omega / (\gamma - 1)^{\frac{1}{2}})(\tau) \|_1 \} \text{ 和 } N_0 = \| \Phi_0, \Psi_0, \\ &W_0 / (\gamma - 1)^{\frac{1}{2}} \| + \| \varphi_0, \psi_0, \omega_0 / (\gamma - 1)^{\frac{1}{2}} \|_1 \leq \varepsilon_0 \end{aligned}$$

命题 2 (解的存在唯一性)由(14)式定义的初值 $(\Phi_0, \Psi_0, W_0) \in H^2$,若存在与 $\gamma \in (1, 2]$ 和 $(v_{\pm}, u_{\pm}, \theta_{\pm})$ 无关的正常数 δ_0, ε_0 和 C_0 ,使得 $(\gamma - 1)|v_+ - v_-| \leq \delta_0$ 和 $N(t) \leq \varepsilon_0$,则问题(13)和(14)存在唯一的全局解 $(\Phi, \Psi, W) \in X(0, +\infty)$ 满足

$$\|(\Phi, \Psi, W/(\gamma - 1)^{\frac{1}{2}})(t)\|^2 + \|(\varphi, \psi, \omega/(\gamma - 1)^{\frac{1}{2}})(t)\|_1^2 + \int_0^t \| |V_x|^{\frac{1}{2}}(\Psi, W/(\gamma - 1)^{\frac{1}{2}})(\tau) \|^2 + \|\varphi(\tau)\|_1^2 + \|(\psi, \omega)(\tau)\|_2^2 d\tau \leq C_0^2 N_0^2$$

问题(9)(10)的全局解 (φ, ψ, ω) 转化为问题(13)(14)的全局解。这时候得到原始问题(3)(4)所需要的解,而且(3)(4)的解也是唯一的。渐近性(8)可由关系(12)和 Sobolev 嵌入定理给出^[7]。并证明以下先验估计,由此推出命题 2 成立。

命题 3 (先验估计) $(\Phi, \Psi, W) \in X(0, T)$ ($T > 0$)为问题(13)和(14)的解,对于 $t \in [0, T]$,存在与 T 和 $\gamma \in (1, 2]$ 无关的正常数 δ, ε 和 C ,对于 $(v_{\pm}, u_{\pm}, \theta_{\pm})$,若 $(\gamma - 1)|v_+ - v_-| \leq \delta$ 和 $N(T) \leq \varepsilon$,则下面的估计成立

$$N(t)^2 + \int_0^t \| |V_x|^{\frac{1}{2}}(\Psi, W/(\gamma - 1)^{\frac{1}{2}})(\tau) \|^2 + \|\phi(\tau)\|_1^2 + \|(\psi, \omega)(\tau)\|_2^2 d\tau \leq C^2 N_0^2 \quad (17)$$

4 先验估计的证明

引理 1 当 $(\gamma - 1)|v_+ - v_-| \leq \delta_1$ 时,存在正数 δ_1 和 C ,当 $t \in [0, T]$,有

$$\|(\Phi, \Psi, W/(\gamma - 1)^{\frac{1}{2}})(t)\|^2 + \int_0^t \| |V_x|^{\frac{1}{2}}(\Psi, W/(\gamma - 1)^{\frac{1}{2}})(\tau) \|^2 + \|(\psi, W_x)(\tau)\|_2^2 d\tau - C(\gamma - 1)|v_+ - v_-| \int_0^t \|\phi(\tau)\|_1^2 d\tau < C \{ \|(\Phi_0, \Psi_0, W_0/(\gamma - 1)^{\frac{1}{2}})\|^2 + \int_0^t \int_0^t |\Psi| |F_1| + |W| |F_2| dx d\tau \} \quad (18)$$

引理 2 存在正常数 C ,使得对于 $t \in [0, T]$ 有

$$\|\varphi(t)\|^2 + \int_0^t \|\varphi\|^2 d\tau - \left\{ \|\Psi\|^2 + \int_0^t \| |V_x|^{\frac{1}{2}} \Psi \|^2 + \|(\psi, W_x)(\tau)\|_2^2 d\tau \right\} \leq C \left\{ \|\Phi_0\|^2 + \|\varphi_0\|^2 + \int_0^t |\varphi| |F_1| dx d\tau \right\} \quad (19)$$

对于式(11)两边乘以 ω 再积分,最后得到对于 ω 的 $L^2(0, T; L^2)$ 估计

$$\int \|\omega\|^2 d\tau - c \left(\int \|\omega_x\|^2 d\tau + \int |V_x| \|\psi\| \right)$$

$$\| \omega \|^2 d\tau \leq c \int \|\psi^2 \omega\| dx d\tau \quad (20)$$

重写问题(9)如下形式

$$\varphi_t - \phi_x = 0$$

$$\begin{aligned} \phi_t - \left[\frac{1}{V}(b_{11} - \sigma_1^2 V_1) + \frac{1}{V}(b_{31} - \sigma_3^2 V_3) \right] \varphi_x + \frac{R\omega_x}{V} - \left(\frac{\mu}{V} \phi_x \right)_x + \left(\frac{R}{V} \right)_x \omega - \left[\frac{b_{11} - \sigma_1^2 V_1 + b_{31} - \sigma_3^2 V_3}{V} \right]_x \varphi = f_1 \frac{R}{\gamma - 1} \omega_t + \left[\frac{V_1(b_{11} - \sigma_1^2 V_1) + V_2(b_{31} - \sigma_3^2 V_3)}{V} \right] \phi_x - \left(\frac{\kappa}{V} W_x \right)_x + \kappa \left[\frac{\varphi}{V} \left(\frac{\Theta_{1x}}{V_1} + \frac{\Theta_{3x}}{V_3} \right) \right]_x - \frac{1}{V} \{ (b_{11} - \sigma_1^2 V_1) \varphi - R\omega + \mu \phi_x \} U_{1x} - \frac{1}{V} \{ (b_{21} - \sigma_3^2 V_3) \varphi - R\omega + \mu \phi_x \} U_{3x} = f_2 \end{aligned} \quad (21)$$

其中

$$\begin{aligned} f_1 = g_1 - \left[\frac{(\bar{v} - V_2)}{V + \varphi} (b_{11} - \sigma_1^2 V_1) \right]_x - \left[\frac{(\bar{v} - V_1)}{V + \varphi} (b_{31} - \sigma_3^2 V_3) \right]_x - R \left(\frac{\bar{\theta}}{v} - \frac{\bar{\theta}}{V + \varphi} \right)_x \\ f_2 = g_2 + \kappa \left[\frac{(\bar{u} - U_3)}{V + \varphi} \Theta_{1x} \frac{(\bar{u} - U_1)}{V + \varphi} \Theta_{3x} \right]_x - \bar{u} \left(\frac{\bar{\theta}}{v} - \frac{\Theta + \omega}{V + \varphi} \right)_x - \frac{R(\Theta_1 - \bar{\theta})}{V + \varphi} U_{1x} - \frac{R(\Theta_3 - \bar{\theta})}{V + \varphi} U_{3x} - RU_1 \left[\frac{\Theta_1(V_2 - \bar{v}) + V_3(\bar{\theta} - \Theta_1) + \Theta_1 \varphi}{V_3(V + \varphi)} \right]_x - \bar{u} R \left(\frac{\Theta}{V + \varphi} \right)_x + UR \left(\frac{\omega}{V + \varphi} \right)_x + \mu (U_1 - \bar{u}) \left(\frac{U_{3x}}{V_3} \right)_x + \mu (U_3 - \bar{u}) \left(\frac{U_{1x}}{V_1} \right)_x \end{aligned} \quad (22)$$

其中 g_1 和 g_2 为衰减项的表达式。

关于 $\partial_x^l(\varphi, \psi, \omega)$ 的估计, $l = 0$ 和 1 ,可以通过和引理 1 类似的方法得到。

引理 3 当 $l = 0$ 和 1 ,存在一个常数 C 使得

$$\| \partial_x^l(\varphi, \psi, \omega)/(\gamma - 1)^{\frac{1}{2}} \|^2 + \int_0^t \| \partial_x^{l+1}(\psi, \omega) \|^2 d\tau + C \int_0^t \|(\varphi, \psi, \omega)(\tau)\|_1^2 d\tau < C \left\{ \| \partial_x^l(\varphi_0, \psi_0, \omega_0)/(\gamma - 1)^{\frac{1}{2}} \|^2 + \int_0^t \int_0^t R_1 dx d\tau \right\} \quad (23)$$

其中对于 $t \in [0, T]$,

$$R_1 = \begin{cases} |\psi| |f_1| + |\omega| |f_2| & l = 0 \\ |\phi_x, \phi_{xx}| |f_1| + |\omega_x, \omega_{xx}| |f_2| & l = 1 \end{cases}$$

引理 4 存在一常数 C 使得对于 $t \in [0, T]$,有

$$\|\varphi_x\|^2 + \int_0^t \|\varphi_x(\tau)\|_1^2 d\tau - C \left\{ \|\phi(t)\|^2 + \right.$$

$$\int_0^t \|(\psi, \omega)(\tau)\|_1^2 d\tau \leq C \left\{ \|\psi_0\|^2 + \|\varphi_{0,x}\|^2 + \int_0^t \|\varphi_x\| \|f_1\| dx d\tau \right\} \quad (24)$$

最后,通过估计(18),(19),(20),(23),(24)得到所要的估计(12)。最后得到

$$\begin{aligned} & \|(\Phi, \Psi, W/(\gamma-1)^{\frac{1}{2}})(t)\|^2 + \|\varphi(t)\|^2 + \\ & \int_0^t \| |V_x|^{\frac{1}{2}}(\Psi, W/(\gamma-1)^{\frac{1}{2}})(\tau) \|^2 + \|(\varphi, \psi, \omega)(\tau)\|^2 d\tau \leq C \left\{ \|(\Phi_0, \Psi_0, W_0)/(\gamma-1)^{\frac{1}{2}}\|^2 + \right. \\ & \left. \|\varphi_0\|^2 + \int_0^t \|\Psi, \varphi\| \|F_1\| + \|W\| \|F_2\| + \|\varphi^2 \omega\| dx d\tau \right\} \quad (25) \end{aligned}$$

根据(16)和(22),和命题1的衰减性可以得到

$$\begin{cases} |F_1, F_2| \sim O(|\varphi, \psi, \omega|^2 + |\varphi, \psi| |\psi_x, \omega_x|) \\ |f_1, f_2| \sim O(|\psi, \omega|^2 + |\varphi, \omega| |\varphi_x, \psi_x, \omega_x| + |\psi_x, \omega_x| + |\varphi| |\psi_{xx}, \omega_{xx}|) \end{cases} \quad (26)$$

当 $|\phi, \psi, \omega| \rightarrow 0$ 。

根据上面的估计(26)(23)和(24),得到不等式

$$\begin{aligned} & N(t)^2 + \int_0^t \| |V_x|^{\frac{1}{2}}(\Psi, W/(\gamma-1)^{\frac{1}{2}})(\tau) \|^2 + \\ & \|\varphi(\tau)\|_1^2 + \|(\psi, \omega)(\tau)\|_2^2 d\tau \leq C \left\{ N_0^2 + \int_0^t \|\Psi, \varphi\| \|F_1\| + \|W\| \|F_2\| + \|\varphi^2 \omega\| + \|\psi, \varphi_x, \psi_x, \psi_{xx}\| \right. \\ & \left. |f_1| + \|\omega, \omega_x, \omega_{xx}\| |f_2| dx d\tau \right\} \end{aligned}$$

根据以上不等式,先验估计(12)证明完毕。则命题2得到证明,从而定理1得证。由此得到问题

(3)(4)的渐近稳定性。

参考文献:

- [1] Matsumura A, Nishihara K. On the stability of travelling wave solutions of a one-dimensional model system for compressible viscous gas[J]. Japan J Appl Math, 1985, 2:17-25.
- [2] Kawashima S, Matsumura A. Asymptotic stability of traveling wave solutions of systems for one-dimensional gas motion[J]. Commun Math Phys, 1985, 101:97-127.
- [3] Matsumura A, Nishida T. The initial value problem for the equations of motion of viscous and heatconductive gases[J]. Math Kyoto Univ, 1980, 20(1):67-104.
- [4] Hoff D. Global solutions of the Navier-Stokes equations for multidimensional compressible flow with discontinuous initial data[J]. Journal of Differential Equations, 1995, 120:215-254.
- [5] Shi Xiaoding. On the stability of rarefaction wave solutions for viscous p-system with boundary effect[J]. Acta Mathematicae Applicatae Sinica, 2003, 19(2):1-12.
- [6] Huang Feimin, Matsumura A, Shi Xiaoding. Viscous shock wave and boundary layer solution to an inflow problem for compressible viscous gas[J]. Commun Math Phys, 2003, 239: 261-285.
- [7] 陈亚洲,周培培,施小丁. 一维黏性可压缩流体冲击波解的渐近稳定性[J]. 北京化工大学学报:自然科学版, 2007, 34(5):557-560.

Asymptotic stability of solutions for one-dimensional compressible Navier-Stokes equations

ZHOU PeiPei CHEN YaZhou LI YanJun SHI XiaoDing

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: One-dimensional compressible Navier-Stokes equations have been investigated, and the asymptotic stability of the shock wave has been established under conditions of small perturbation. A superposition of the shock wave has been derived under conditions where the initial disturbance is sufficiently small. By the means of existence and uniqueness of the local solution and the priori estimates, the superposition of the shock wave is shown to have asymptotic stability. The proof is based on the elementary energy method.

Key words: compressible Navier-Stokes equations; shock wave; asymptotic stability; energy method

《北京化工大学学报(自然科学版)》征稿简则

《北京化工大学学报(自然科学版)》是由教育部主管、北京化工大学主办的自然科学类学术期刊,双月刊,国内外公开发行人。主要刊登本校自然科学和工程技术方面的创新性学术论文和科研成果简报,栏目包括化学与化学工程、材料科学与工程、生物科学与技术、机电工程和信息科学、管理与数理科学等。本刊也刊登少量兄弟院校、科研院所等单位的优秀外稿,报道重点为化学、化工及材料专业。本刊诚征与上述栏目专业有关的具有创新性的学术论文,欢迎校内外作者来稿。

来稿要求和注意事项

1 来稿务必论点明确,文字精练,数据可靠,图表清晰。每篇文章限 6000 字以内(含图表)。文章应包括(按顺序):题目(不超过 20 个字)、作者姓名、作者单位、中文摘要(400 字左右)、关键词(3~8 个)、中图分类号、正文、参考文献、英文题目、作者姓名(汉语拼音)、单位译名、英文摘要、英文关键词。此外,在首页脚注处标明第一作者性别、出生年月、职称、学位、e-mail 地址,写明课题项目来源及相应的编号。

2 正文分层标题应简单明确,层次的划分及编号用阿拉伯数字连续编号,不同层次之间用圆点相隔,最末数字后面不加句点。如 1,1.1,1.1.1,一律左顶格。后空一字写标题。

3 英文摘要用第三人称,并与中文摘要文意一致,亦可比中文摘要更详细些。

4 来稿要求用字规范,标点准确,物理量和单位符号符合国家标准。物理量及外文缩写字母第一次出现时应注明中文全称;文中外文字母必须分清大、小写,正、斜体,上、下标,并保持全文一致。

5 文中的图、表应有中、英文图题、表题和编号。插图需精选,原则上不得超过 8 幅。横坐标相同,纵坐标不同的两图可合并成一张图。线图一律采用 Origin 软件作图,设备图或流程图建议使用 AutoCAD 等软件作图。线条图要求主线和辅助线的粗细为 2:1,图中文字和符号应与正文一致。简单图宽 5 cm 左右,复杂框图≤16 cm。照片要求黑白清晰,层次分明,注明放大倍数或在图中有比例尺。制作完毕的图表应“插入”文档中,请勿采用“粘贴”方式。

6 参考文献只选主要的并由作者亲自阅读过的一次文献,一般不超过 15 篇但不少于 5 篇,近 5 年的文献量应占 50%。序号按文中出现先后为序编排。文献作者列出 3 个后加等(外文姓前名后,名字缩写,不加缩写点)。著录格式按照 GB/T 7714—2005《文后参考文献著录规则》执行,特请注意电子文献的著录格式。具体著录格式如下:

期 刊 作者. 题名[J]. 刊名,出版年,卷(期):起止页码.

专 著 作者. 书名[M]. 版本(第 1 版不著录). 出版地:出版者,出版年:起止页码.

论 文 集 作者. 题名[C]. 出版地:出版者,出版年:引文页码.

学位论文 作者. 题名[D]. 保存地点:保存单位,年份.

专利文献 专利申请者. 专利题名:专利国别,专利号[P]. 公告日期.

电子文献 主要责任者. 题名:其他题名信息[文献类型标志/文献载体标志]. 出版地:出版者,出版年(更新或修改日期)[引用日期]. 获取和访问路径.

7 来稿文责自负。敬请遵守学术道德,如文中引用他人资料,务必注明出处。本刊不接受一稿两投。作者投稿后,即视为同意授权本刊对文稿作少量文字修改,并以印刷版、光盘版、网络版等形式被其他报、刊、数据库转载,摘编其作品。作者文章著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。

8 来稿一律采用在线投稿方式,投稿网址为 www.journal.buct.edu.cn/tech。登录后点击“作者在线投稿”栏目,按照提示投稿,投稿完成后即可实时查询稿件状态。本刊送审周期一般为 2~3 个月,逾期请及时与编辑部联系。来稿一经刊登,按篇酌付稿酬,并赠学报 2 本。