

聚谷氨酸-聚赖氨酸-单宁酸凝胶吸附 Cr(VI) 的机理研究

孙 雨^{1,2,3} 李 娜^{1,2} 于世云³ 张 卫³ 郝利民⁴ 乔长晟^{1,2,3*}

(1.天津科技大学生物工程学院,天津 300222;

2.代谢控制发酵技术国家地方联合工程实验室,天津 300457;

3.天津北洋百川生物技术有限公司,天津 300457;4.总后军需装备研究所,北京 100027)

摘 要 通过批量吸附实验对聚谷氨酸-聚赖氨酸-单宁酸凝胶吸附 Cr(VI) 的能力进行研究。结果表明:凝胶吸附 Cr(VI) 符合 F 型等温吸附模型,通过热力学参数研究得出凝胶吸附 Cr(VI) 是自发和吸热的过程;动力学研究表明,凝胶吸附 Cr(VI) 符合准二动力学模型 [$k_{p2}=8.264\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$]。通过傅里叶变换红外光谱、固态核磁共振碳谱、电感耦合等离子体发射光谱仪、X 射线光电子能谱分析仪和差示扫描量热仪等手段分别对凝胶进行结构表征。结果表明凝胶含有的带电官能团之间相互作用使 Cr(VI) 转化为 Cr(III) 后,通过静电吸附力吸附到凝胶表面。

关键词 γ -聚谷氨酸, ϵ -聚赖氨酸, 单宁酸, Cr(VI), 吸附机理

Adsorption mechanism of PGA-PL-tannin gel for efficient removal of Cr(VI)

Sun Yu^{1,2,3} Li Na^{1,2} Yu Shiyun³ Zhang Wei³ Hao Limin⁴ Qiao Changsheng^{1,2,3}

(1.College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222;

2.National and Local United Engineering Lab of Metabolic Control Fermentation Technology, Tianjin 300457; 3.Tianjin Peiyang Biotrans Biotech Co., Ltd., Tianjin 300457;

4.The Quartermaster Institute of the General Logistics Department of P.L.A, Beijing 100027)

Abstract A new γ -poly glutamic acid (γ -PGA) based functional gel formed by γ -poly glutamic acid, ϵ -lysine (ϵ -PL) and tannin was introduced. The efficacy removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) by the gel was aimed at. The gel adsorption conformed to Freundlich adsorption isotherm behavior. The results of thermodynamic parameters indicated that the adsorption of Cr(VI) by gel was a spontaneous and endothermic process. Kinetic study shown that the adsorption of Cr(VI) by gel obeyed pseudo-second-order kinetic model. The structure characterization of gel was obtained by FT-IR, ^{13}C -NMR, ICP, XPS and DSC. The results showed complexation reaction of the multiple organic functional groups in the gel with Cr(VI) and Cr(VI) transformed into Cr(III), the electrostatic adsorption promoted the adsorption of Cr(III) into the gel.

Key words γ -poly glutamic acid, ϵ -lysine, tannin, Cr(VI), adsorption mechanism

随着全球工业化进程快速发展,重金属污染对人类健康及环境造成严重威胁。其中, Cr(VI) 被国际癌症研究机构认为是致癌物质,因为它们具有诱变性和致畸性^[1-5]。生物高分子凝胶材料因为能够有效去除水中 Cr(VI),且可生物降解而备受关注^[6]。国内外学者通过研究合成出一些生物高分子凝胶材料用于去除水体中 Cr(VI)。孙艳秋等^[7]使用表面改性壳聚糖纳米铁球去除水中 Cr(VI),反应

中受环境因素影响较小且去除率较高。单鑫等^[8]对 4 种炭材料吸附 Cr(VI) 的热力学行为进行研究。Min 等^[9]合成出壳聚糖-多壁碳纳米管-丙烯酸-聚氨基二苯胺 (CS-MWNT-PAA-PADPA) 凝胶用于去除水体中 Cr(VI),在 pH=2 时凝胶对 Cr(VI) 的去除率可达到 90% 以上。Karthik 等^[10]合成聚苯胺/SiO₂ 凝胶用于去除水体中 Cr(VI),凝胶对 Cr(VI) 吸附量可达到 63.41mg/g。Amalraj 等^[11]用苏氨

基金项目:天津市科技计划项目(14ZCZDNC00018)

作者简介:孙雨(1987-),女,硕士研究生,主要研究方向为生物工程。

联系人:乔长晟。

酸与聚吡咯混合合成出纳米复合材料,在 $\text{pH}=2$ 时纳米复合材料对 Cr(VI) 有很高的去除率。但是上述合成的生物高分子材料也存在一些问题,合成时使用的材料均不可生物降解,合成时操作步骤复杂,并高度依赖水体 pH 。

本研究制备了一种新型的生物高分子凝胶材料聚谷氨酸-聚赖氨酸-单宁酸凝胶(PGLD 凝胶),介绍了凝胶的结构表征及吸附机理。聚谷氨酸、聚赖氨酸和单宁酸均为生物可降解的环境友好型原料,刘晓晨等^[12]通过优化戊二醛交联条件研究出聚谷氨酸-普鲁兰多糖纳米纤维膜,可用于创伤敷料材料。根据批量实验数据拟合出符合聚谷氨酸凝胶吸附 Cr(VI) 的吸附等温线和吸附动力学方程,对凝胶进行结构表征,确定聚谷氨酸凝胶吸附 Cr(VI) 的吸附机理,聚谷氨酸凝胶通过特定官能团或化学键与 Cr(VI) 结合达到吸附目的。聚谷氨酸凝胶具有合成过程操作简单、不添加化学交联剂、 Cr(VI) 去除率高、可重复利用、可生物降解、解吸后的金属离子可回收再利用对环境无二次污染等优点。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

γ -聚谷氨酸,天津北洋百川生物技术有限公司;
 ϵ -聚赖氨酸盐酸盐,浙江新银象生物工程有限公司;
单宁酸(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司;重铬酸钾(优级纯),天津市津科精密化工研究所。

傅里叶变换红外光谱(FT-IR, NEXUS 670 型),美国 Nicolet 公司;固态核磁共振碳谱(^{13}C -NMR, AVANCE AV 400 型),瑞士 Bruker 公司;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, Optima 5300DV 型),美国 PerkinElmer 公司;X 射线光电子能谱分析仪[XPS, Kratos Axis Ultra(DLD)型],英国 Kratos 公司;差示扫描量热仪(DSC, DSC204F1 Phoenix[®] 型),德国 Netasch 公司;恒温振荡器(SKY-2112B 型),上海速坤仪器仪表有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PGLD 凝胶的制备

PGLD 凝胶的制备按照孙雨等^[13-14]专利中提供的方法进行。

1.2.2 Cr(VI) 含量的检测

采用 ICP-AES 测定水样中总铬的浓度,同时做

试剂空白。工作条件:等离子体气流量 15.0L/min;辅助气流量 0.20L/min;雾化器流量 0.80L/min;射频功率 1300W;进样速率 1.50mL/min;积分时间 5s;特征波长 396.153nm。

1.2.3 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)

取 0.6g PGLD 凝胶加入到装有 100mL 5mg/L Cr(VI) 溶液的 500mL 锥形瓶中进行吸附实验,吸附条件为温度 298K, $\text{pH}=7$, 转速 150r/min。取锥形瓶中溶液分析残余 Cr(VI) 浓度,3 个平行样。

1.3 单因素试验

1.3.1 pH 对凝胶吸附 Cr(VI) 性能的影响

取 100mL 初始浓度为 3mg/L 的 Cr(VI) 溶液置于 500mL 锥形瓶中,分别调节 $\text{pH}=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ 和 10;加入 0.6g 吸附材料,并用锡箔纸将锥形瓶封口,放入转速为 150r/min 恒温振荡器;在 298K 下接触平衡 3h 后,取锥形瓶中溶液分析残余 Cr(VI) 浓度。每个 pH 下,设置 3 个平行样。

1.3.2 接触时间和初始浓度对凝胶吸附 Cr(VI) 性能的影响

取 100mL Cr(VI) 初始浓度分别为 3、4、5、6、7、8 和 9mg/L 的溶液,分别置于 500mL 锥形瓶中;溶液 $\text{pH}=7$,加入 0.6g PGLD 凝胶,放入 298K、转速为 150r/min 恒温振荡器中;接触时间分别为 2、3、4、5 和 15h,分析残余 Cr(VI) 浓度。每个接触时间设置 3 个平行样。

1.4 等温吸附线和吸附动力学

分别在 288、298、308 和 318K 下,以接触时间和 Cr(VI) 的吸附量做函数获得 Langmuir 型和 Freundlich 型等温吸附线,拟合 R^2 值。 R^2 值接近 1 则符合该等温吸附模型。

在温度为 288、298、308 和 318K 条件下分别接触 0.5、1、2 和 3h,通过分析凝胶吸附 Cr(VI) 的动力学曲线,确定凝胶吸附过程总速率方程(准一级和准二级动力学吸附模型)。此外,还采用 Elovich 方程分析吸附 Cr(VI) 的动力学过程。

2 结果与讨论

2.1 各因素对 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI) 去除率的影响

2.1.1 pH

pH 对 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI) 去除率的影响见图 1。由图可见,在 $\text{pH}=6\sim 9$ 范围内,凝胶对 Cr(VI) 的吸附去除效果较好。 $\text{pH}=6$ 时去除率为

65%,pH>9 时去除率急速降低到 40% 以下。

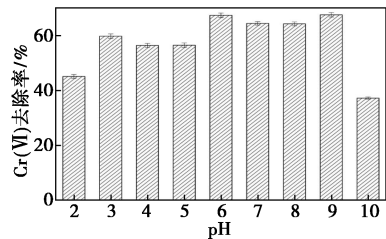


图 1 pH 对 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)去除率的影响

2.1.2 溶液初始浓度和接触时间

接触时间和初始浓度对 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)去除率的影响见图 2。由图可知,随着初始浓度的升高,PGLD 凝胶对 Cr(VI)去除率呈下降趋势;并且相同的接触时间,初始浓度为 3mg/L 时,PGLD 凝胶对 Cr(VI)去除率为 78.53%;另外,PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)接触时间为 3h 时,去除率均优于其他接触时间,4h 后随着时间推移 PGLD 凝胶继续吸附 Cr(VI),但吸附速率慢。

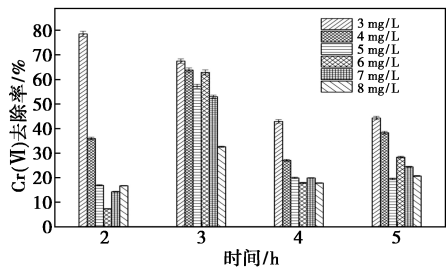


图 2 接触时间和初始浓度对 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)去除率的影响

2.2 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)的等温吸附线

凝胶吸附 Cr(VI)的吸附等温线见图 3,拟合结果见表 1。由表可知,采用 Freundlich 模型的 R^2 值均大于 0.89,曲线形状与实验点符合较好,因此 Freundlich 模型比较适合描述凝胶对 Cr(VI)的吸附。当温度 298K 升高到 318K 时, K 减小而 n 基本保持不变,然而吸附量随温度升高而降低。但 318K 较 308K 去除率不再降低而有小幅升高。

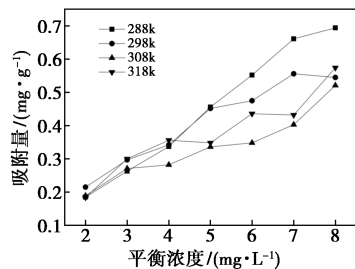


图 3 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)的等温吸附线图

表 1 不同温度下凝胶吸附 Cr(VI)等温线 Langmuir 和 Freundlich 模型分析参数

模型	288K	298K	308K	318K
Langmuir				
$Q_{\max}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	0.450	0.215	—800.05	—1033.318
$b/(\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1})$	—2.670E-17	—0.13739	—8.865E-5	—7.752E-5
R^2	—0.2	—0.25	0.7417	0.7521
Freundlich				
$K_f/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	0.099	0.152	0.122	0.138
n	1.00065	1.48725	1.46501	1.46694
R^2	0.9857	0.9602	0.8956	0.9110

注: $Q_{\max}$ 为 Langmuir 模型吸附容量常数; b 为 Langmuir 模型吸附平衡相关常数; K_f 为 Freundlich 模型吸附容量常数。

2.3 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)的吸附热力学行为分析

采用 van't Hoff 方程计算 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)的线性回归分析图,即 $-\ln K$ 对 $1/T$ 作图。拟合结果见图 4。由图可知,该计算方法适用于凝胶对 Cr(VI)的吸附过程($R^2=0.9993$)。根据 van't Hoff 方程计算 Cr(VI)吸附过程中自由能变化(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)。结果表明:288K 下 $\Delta G=5.537\text{kJ/mol}$,318K 下 $\Delta G=5.236\text{kJ/mol}$,随温度升高, ΔG 呈下降趋势,这因为升高温度可提高 PGLD 凝胶对 Cr(VI)吸附的自发程度。 $\Delta H=8.58\text{kJ/mol}$,证明该吸附过程是吸热过程,升高温度可促进 PGLD 凝胶对 Cr(VI)的吸附。Cr(VI)吸附过程的 $\Delta S=0.0105\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$,说明 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)是一个熵增加过程,PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)具有自然发生的特性,但温度较高时,吸附能力下降。

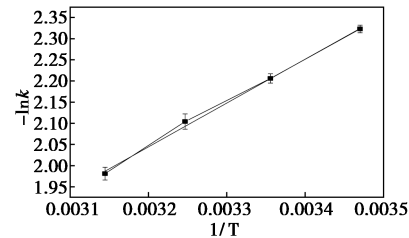


图 4 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)的线性回归分析图

2.4 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)的吸附动力学行为分析

分别对准一级吸附动力学和准二级吸附动力学模型进行拟合,结果见表 2。由表可知,PGLD 凝胶吸附 Cr(VI)符合准二级吸附动力学模型($R^2=$

0.9996)。准二级吸附速率常数 k_{p2} 随着初始浓度增加而增加;初始浓度为 3mg/L 时, $k_{p2} = -5.128$ g/(mg·min);初始浓度为 6mg/L 时, $k_{p2} = 8.264$ g/(mg·min)。此后继续提高 Cr(VI) 初始浓度, k_{p2} 值减少。说明较低的初始浓度对 PGLD 凝胶吸附速率的影响大。

表 2 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI) 准二级动力学模型参数

初始浓度/ (mg·L ⁻¹)	$k_{p2}/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	速率方程	R^2
3	-5.128	0.127	$t/q_e = 7.845t - 12.085$	0.9560
5	3.472	0.315	$t/q_e = 3.175t + 2.994$	0.9484
6	8.264	0.181	$t/q_e = 5.525t + 3.690$	0.9996
9	3.444	0.319	$t/q_e = 3.135t + 2.857$	0.9585

2.5 PGLD 凝胶结构表征和吸附机理

2.5.1 FT-IR 和 ¹³C-NMR 分析

单宁酸、聚赖氨酸、聚谷氨酸和 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI) 前后的 FT-IR 谱图见图 5。由图可知, PGLD 凝胶聚合后特征峰均消失, 可以认为聚谷氨酸、聚赖氨酸和单宁酸之间存在强烈的分子间相互作用, 尤其是氢键作用。PGLD 凝胶吸附 Cr(VI) 前后的 FT-IR 谱图没有变化, 说明 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI) 前后没有官能团的变化。

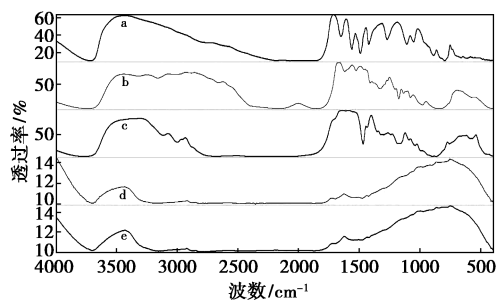


图 5 单宁酸(a)、聚赖氨酸(b)、聚谷氨酸(c)和 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI) 前后(d-e)的 FT-IR 谱图

PGLD 凝胶的固态 ¹³C-NMR 谱图见图 6。由图可知, 24.746×10^{-6} 和 32.311×10^{-6} 处为 $-\text{CH}_2-$, 169.449×10^{-6} 处为 $-\text{COOH}$, 175.196×10^{-6} 处为 $-\text{CO}-$, 因此可以认为 PGLD 凝胶中有聚谷氨酸结构; 41.262×10^{-6} PGLD- $\text{CH}_2-\text{NH}-$, 55.578×10^{-6} PGLD- $\text{C}-\text{NH}_2$, 因此可以认为凝胶中有聚赖氨酸成分; $(110.261 \sim 168.140) \times 10^{-6}$ 之间的化学位移与单宁酸产生的化学位移一致, 说明 PGLD 凝胶中包含单宁酸的结构。结合 FT-IR 分析结果, PGLD 凝胶是由聚谷氨酸、聚赖氨酸和单宁酸通过氢键作用发生聚合反应而形成的新

型生物高分子凝胶。

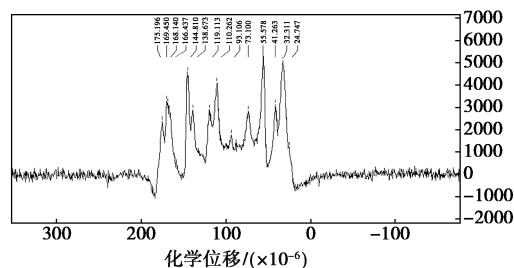


图 6 PGLD 凝胶的固态 ¹³C-NMR 谱图

2.5.2 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI) 吸附机理

PGLD 凝胶的 XPS 谱图见图 7(a)。由图可知, PGLD 凝胶的 C1s 谱图包含 3 个峰, 分别为 286.572eV 处 C-N 中的碳, 287.973eV 处酰胺键 ($\text{O}=\text{C}-\text{NH}$) 中的碳及 290.026eV 处酸酯 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) 中的碳。由此可见, PGLD 凝胶中的碳主要为 C-N 键中的碳。

PGLD 凝胶吸附 Cr(VI) 后铬离子的价态变化情况见图 7(b)。由图可知, 结合能是 $\text{Cr}_{2p3/2}$ 产生的, 表明 PGLD 凝胶吸附后 Cr(VI) 变为 Cr(III)。吸附过程中 Cr(VI) 先与凝胶上的氨基/亚氨基结合使得 Cr(VI) 变为 Cr(III)。当凝胶表面上一 NH_2 的氢原子与电负性较大的氮原子结合时, 共用电子对偏向氮原子的一方, 使氢原子成为带正电荷、几乎裸露的质子。当带负电荷的铬酸根阴离子靠近它时, 凝胶上的质子化氨基便与铬酸根阴离子上的氧原子产生静电引力, 从而达到吸附的目的^[15]。

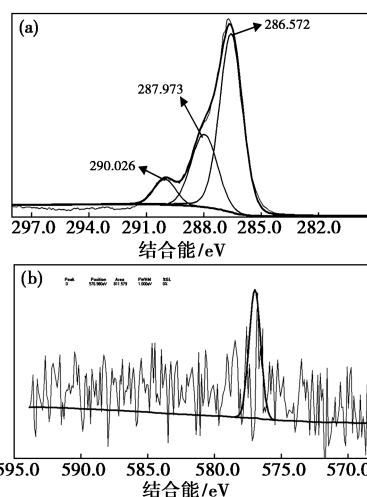


图 7 PGLD 凝胶的 XPS 谱图(a)和 PGLD 凝胶吸附 Cr(VI) 后铬离子的价态变化情况图(b)

3 结论

PGLD 凝胶是由聚谷氨酸、聚赖氨酸和单宁酸

聚合而成,PGLD 凝胶作为吸附剂可吸附水中 Cr(VI),PGLD 凝胶吸附符合 F 型等温吸附模型。凝胶吸附 Cr(VI)符合准二级动力学方程 $k_{p2} = 8.264 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。解吸后的铬离子可以铬盐的形式回收,失去吸附作用的 PGLD 凝胶可降解为小分子谷氨酸、赖氨酸等无污染的氨基酸。吸附热力学、吸附动力学和凝胶结构表征结果显示,PGLD 凝胶吸附机理主要是通过静电吸附力进行吸附。总之,PGLD 凝胶作为一种新型高分子材料可作为高效吸附材料用于去除实际水体中的 Cr(VI)。

参考文献

- [1] Flora S D. Threshold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis[J]. Carcinogenesis, 2000, 21(4): 533-541.
 - [2] Sarin V, Singh T S, Pant K K. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(16): 1986-1993.
 - [3] Xing Y, Chen X, Wang D. Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr(VI) from wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(4): 1439-1443.
 - [4] Zhao Y G, Shen H Y, Pan S D, et al. Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe_3O_4 magnetic polymers for removal of Cr(VI) in wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1-3): 295-302.
 - [5] Javadian H. Adsorption performance of suitable nanostructured novel composite adsorbent of poly(N-methylaniline) for removal of heavy metal from aqueous solutions[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(6): 4344-4352.
 - [6] Liu Y, Cao X, Hua R, et al. Selective adsorption of uranyl ion on ion-imprinted chitosan/PVA cross-linked hydrogel[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 150-155.
 - [7] 孙艳秋,柳听义,王中良.表面改性壳聚糖纳米铁球去除水中 Cr(VI)[J].环境工程学报, 2016, 10(11): 6111-6117.
 - [8] 单鑫,陈荟蓉,禹洪丽,等.不同炭材料吸附 Cr(VI)的热力学研究[J].环境工程学报, 2016, 10(3): 1109-1115.
 - [9] Min K K, Sundaram K S, Iyengar G A, et al. A novel chitosan functional gel included with multiwall carbon nanotube and substituted polyaniline as adsorbent for efficient removal of chromium ion [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 267(12): 51-64.
 - [10] Karthik R, Meenakshi S. Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite[J]. Journal of Water Process Engineering, 2014, 1(3): 37-45.
 - [11] Amalraj A, Selvi M K, Rajeswari A, et al. Efficient removal of toxic hexavalent chromium from aqueous solution using threonine doped polypyrrole nanocomposite[J]. Journal of Water Process Engineering, 2016, 13(8): 88-99.
 - [12] 刘晓晨,陈康琰,谈梦飞,等.戊二醛交联聚谷氨酸-普鲁兰多糖纳米纤维膜的条件优化[J].材料科学与工程学报, 2016, 34(5): 811-814.
 - [13] 孙雨,乔长晟,张卫.一种低价态重金属污染土壤的修复方法: CN106269832A[P]. 2017-01-04.
 - [14] 乔长晟,孙雨,李振海,等.高效去除水中六价铬离子的生物高分子凝胶的制备方法: CN105860108A[P]. 2016-08-17.
 - [15] Lim S F, Zheng Y M, Zou S W, et al. Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FT-IR, XPS, and mathematical modeling study [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(7): 2551-2556.
 - 收稿日期: 2017-05-12
- *****
- (上接第 172 页)
- [4] Hassan T A. Synthesis, processing and characterization of shear thickening fluid (STF) impregnated fabric composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2010(527): 2892-2899.
 - [5] Lee Y S, Wagner N J. Dynamic properties of shear thickening colloidal [J]. Rheologica Acta, 2003, 42(3): 199-208.
 - [6] Lee Y S, Wetzel E D, Wagner N J. The ballistic impact characteristic of Kevlar(R) woven fabrics Impregnated with a colloidal shear thickening fluid [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(13): 2825-2833.
 - [7] Maranzano B J, Wagner N J. The effects of particle size on reversible shear thickening of concentrated colloidal dispersions [J]. Journal of Chemical Physics, 2001, 114(23): 10514-10527.
 - [8] Maranzano B J, Wagner N J. The effects of interparticle interactions and particle size on reversible shear thickening: hard sphere colloidal dispersions [J]. Journal of Rheology, 2001, 45(5): 1205-1222.
 - [9] Egres R G, Wagner N J. The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition [J]. Journal of Rheology, 2005, 49(3): 719-746.
 - [10] 蒋玲玲.剪切增稠液体在柔性防刺材料中的应用研究[D].无锡:江南大学, 2011.
 - [11] 俞科静,沙晓菲,曹海建,等.剪切增稠液/高性能纤维复合材料防刺性能的研究 [J].玻璃钢/复合材料, 2012(6): 47-51.
 - [12] 伍秋美,阮建明,黄伯云.低固相含量 SiO_2 分散体系流变性能研究 [J].化学学报, 2006, 24(15): 1543-1547.
 - [13] 马勇,陈宏书,王结良.基于剪切增稠液体防护装甲的研究 [J].高分子通报, 2012(6): 49-53.
 - [14] Falcon C, Bruggeman J, Pasquali M, et al. Localized structures in vibrated emulsions [J]. EPL (Europhysics Letters), 2012, 98(2): 24002.
 - [15] 俞科静,沙晓菲,曹海建,等.表面改性二氧化硅粒子对剪切增稠液的影响 [J].玻璃钢/复合材料, 2012(4): 23-27.
 - [16] Fernandez N, Mani R, Rinaldi D, et al. Microscopic mechanism for shear thickening of non-brownian suspensions [J]. Physical Review Letters, 2013, 111(10): 108301.
 - 收稿日期: 2017-05-27