

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2018.06.010

超声空化氧化过程中溴酸根的生成规律

姚娟娟, 刘 微, 周玲希

(重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘要:研究了溴离子(Br^-)存在条件下, 超声空化氧化过程中溴酸根(BrO_3^-)的生成机理及反应条件对其生成的影响。结果发现: 超声过程中 BrO_3^- 的生成机理符合羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化途径。 BrO_3^- 生成量随溴离子初始浓度的增加而增加, 而溴离子转化率却随溴离子初始浓度的增加而减小。 BrO_3^- 的生成量随超声频率变化的大小关系为 $400 > 600 > 800 > 200$ kHz, 存在最大的生成频率。超声声能密度从 0.06 W/mL 增大为 0.19 W/mL 时, 溴酸根生成量先增大后减小。酸性条件下 BrO_3^- 的生成量较大, 而碱性条件下 BrO_3^- 的生成量较小。

关键词: 超声; 溴酸根; 生成机理; 影响因素

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2018)06-084-07

Formation of bromate in aqueous solution in the presence of Br^- under ultrasonic irradiation

YAO Juanjuan, LIU Wei, ZHOU Lingxi

(Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P.R.China)

Abstract: Formation of bromate (BrO_3^-) in aqueous solution in the presence of Br^- under ultrasonic irradiation was investigated. The results show that BrO_3^- formed by a series of reactions between hydroxyl free radical ($\cdot\text{OH}$) generated by ultrasonic cavitation and Br^- . The total BrO_3^- yield increases with the increase of the initial concentration of Br^- . While the yield ratio of BrO_3^- to Br^- decreases with the increased initial concentration of Br^- . The yield of BrO_3^- at different frequencies follows the order $400 > 600 > 800 > 200$ kHz. When the ultrasonic energy density increases from 0.06 W / mL to 0.19 W / mL, the formation rate of BrO_3^- increases first and then decreases. BrO_3^- formation rate decreases with the increase of pH.

Keywords: ultrasonic irradiation; bromate; formation mechanism; impact factor

收稿日期: 2018-01-05

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51108481); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07102001-003); 中央高校基本科研业务费资助项目(106112016CDJXY210008)。

Supported by National Natural Science Foundation of China(51108481), National Water Pollution Control and Treatment Science and Technology Major Project(2012ZX07102001-003) and Fundamental Research Funds for the Central Universities(106112016CDJXY210008).

作者简介: 姚娟娟(联系人), 女, 重庆大学副教授, 硕士生导师, (E-mail) yjj2002.163@163.com。

刘微(1993—), 女, 重庆大学硕士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术, (E-mail) ww448214303@163.com。

BrO_3^- 因具有致癌致突变性而备受关注。国际肿瘤研究机构(IARC)认为饮用水中的 BrO_3^- 含量为“微克/升”水平就会产生一定的致癌作用,因此,IARC 将 BrO_3^- 归入 2B 级人类可疑致癌物^[1]。高剂量的 BrO_3^- 摄入能引起动物肾小管损伤;另外,高剂量的 BrO_3^- 会带来遗传毒性^[2]。中国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)从 2007 年 7 月 1 日开始正式执行,其中明确规定 BrO_3^- 的质量浓度不能超过 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ ^[3]。在淡水环境中, Br^- 的含量一般较少,但海水与淡水的混合区域, Br^- 的质量浓度会比较高。据调查统计,中国长江下游水中 Br^- 的质量浓度大于 $0.2 \text{ mg}/\text{L}$,黄河下游水中 Br^- 的质量浓度在 $0.11 \sim 0.2 \text{ mg}/\text{L}$ 之间^[4]。大量研究证明,在 O_3 氧化过程中, O_3 能将 Br^- 直接氧化为 BrO_3^- ^[5];在 O_3 消毒过程中,除 O_3 直接将 Br^- 氧化为 BrO_3^- 外, $\cdot\text{OH}$ 同样在 BrO_3^- 的生成过程中扮演了重要角色。在 O_3 氧化的初始阶段, BrO_3^- 的生成主要是由于 $\cdot\text{OH}$ 的作用,因此 BrO_3^- 的量通常增加比较迅速;而在 O_3 氧化的第二个阶段, BrO_3^- 的形成主要是由于 $\cdot\text{OH}$ 和 O_3 的共同作用,因此 BrO_3^- 量的增加比较缓慢^[6-7];在氯消毒过程中^[3], BrO_3^- 由水中的 HClO 与 Br^- 进行一系列复杂反应生成;在 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 氧化体系中,当有 Br^- 存在时, $\text{SO}_4 \cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 能够与 Br^- 反应,生成 $\text{Br}\cdot$ 、 $\text{Br}_2 \cdot^-$ 和 HBrO 等一系列含溴的中间产物^[8-9]。因此,在有 $\cdot\text{OH}$ 参与的高级氧化过程中,当水体中存在 Br^- 时, BrO_3^- 的生成风险极高。

超声空化氧化技术是一种新兴的和环境友好的高级氧化技术,在抑制(灭活)藻类^[10]及降解水中难降解有机污染物的方面展示出了良好的前景^[11]。超声空化氧化技术主要利用超声波辐射水体时在水体中产生的高温裂解效应、 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化效应、空化泡共振效应及微射流剪切效应实现对藻类的灭活以及有机物的降解^[12]。因此,当水体中存在 Br^- 时,超声水处理过程存在产生 BrO_3^- 的风险。而目前,尚无关于超声空化氧化过程中生成 BrO_3^- 的系统研究报道,严重影响到了超声水处理技术应用的的水质安全性^[3, 13]。笔者针对就超声水处理过程中 BrO_3^- 生成效能及机理进行研究。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器设备

溴化钾(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);溴酸钾(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);智能恒温水浴槽(宁波新芝 DC-0510,中国浙江);超声波发生器(型号分别为 F200(200 kHz)、SF400(400 kHz)、SF600(600 kHz)和 SF800(800 kHz)),中科院声学研究所东海站,中国上海);离子色谱仪(戴安公司,美国);超纯水机(HITECH)。

实验中所有的玻璃制品都经过仔细的清洗,包括清洁剂洗涤,超声波清洗,纯水冲洗等过程。

1.2 实验装置

研究采用的实验装置由超声波发生器以及超声波换能器组成^[14]。每次实验时,向反应器中加入 200 mL 含一定质量浓度 Br^- 的反应液,用 $1 \text{ mol}/\text{L}$ 的盐酸和 $1 \text{ mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠调节溶液的初始 pH 为 3.00,7.00 和 11.00,打开超声波发生器,按反应时间不同(0,10,20,30,40,50,60 min)分批处理水样,待处理时间结束后,取 50 mL 水样,采用离子色谱对其中的无机含溴副产物(BrO_3^-)进行分析测定。反应器中的温度通过设置水浴温度控制在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 无机含溴副产物(BrO_3^-)的检测方法

研究采用离子色谱(型号:861 Advansted Compact IC)分析无机含溴副产物: BrO_3^- 。分析条件: Metrosep A Supp7-250 阴离子分离柱;RP 2Gard 保护柱;柱温 $45 \text{ }^\circ\text{C}$;淋洗液: $3.6 \text{ mmol}/\text{L}$ 的 Na_2CO_3 溶液,流速 $0.7 \text{ mL}/\text{min}$;进样量: $100 \mu\text{L}$ 。 BrO_3^- 的标准曲线方程见表 1。

表 1 BrO_3^- 的标准曲线方程
Table 1 The standard curve equation of BrO_3^-

物质	保留时间/min	标准曲线	检测范围/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	R^2
溴酸盐	10.7	$0.064\ 067\ 6X - 0.000\ 140\ 874$	0.005~0.1	0.999 9

2 实验结果与讨论

2.1 BrO₃⁻ 物质的产生机制

在超声频率为 600 kHz, 声能密度为 0.19 W/mL, 温度为 20 °C 条件下, 对 Br⁻ 初始浓度为 1 mmol 的 200 mL 水样进行超声处理 60 min, 生成的 BrO₃⁻ 浓度随时间的变化情况见图 1。

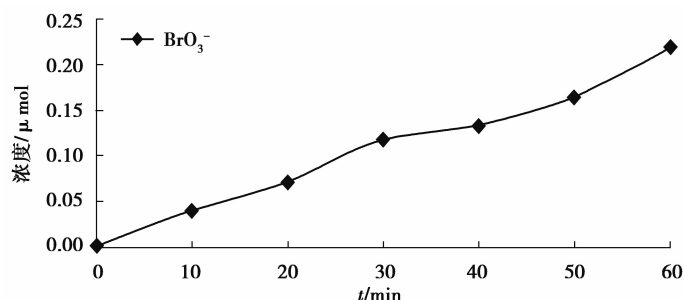
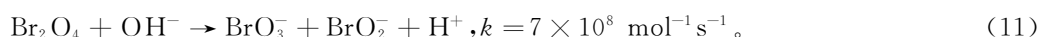
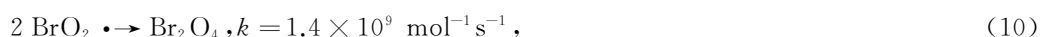
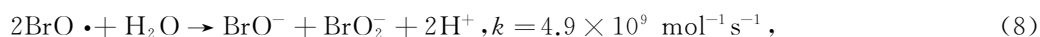
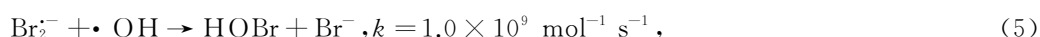
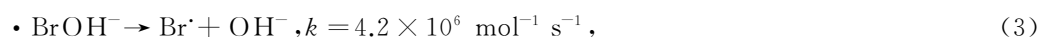
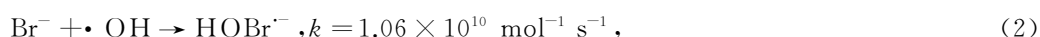


图 1 超声处理过程中 BrO₃⁻ 的浓度随时间变化图

Fig.1 Time-dependent evolution of BrO₃⁻ concentration upon ultrasonic irradiation

在 60 min 超声的超声处理中, BrO₃⁻ 的浓度随时间逐渐增大, 并在 60 min 时达到了 0.22 μmol, Br⁻ 转化为 BrO₃⁻ 的比例为 0.022%, 这说明在处理含 Br⁻ 水时, 超声空化氧化过程可以产生 BrO₃⁻, 验证了之前的猜想, 同时也提出一种新的 BrO₃⁻ 产生途径。水体在一定频率的超声辐射作用下会产生大量空化泡。在超声波正压相和负压相的交替作用下, 空化泡在数微秒甚至纳秒内经历绝热的振荡、生长、压缩和破灭整个过程, 从而在水溶液中产生局部的高温高压微环境(温度可达 5 000 K, 压力可达 1×10⁸ Pa)。在空化泡破灭的瞬间, 进入空化泡的水分子会在极端的高温高压条件下均裂为高活性的自由基(氢原子(·H)、羟基自由基(·OH))^[15]。所以超声过程中的 BrO₃⁻ 来自于·OH 氧化途径, 具体的反应机理推导如下(如反应式(1)~式(11)所示)^[16-17]。

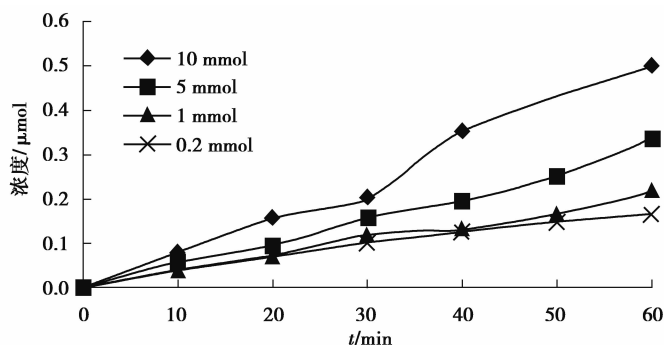


2.2 反应条件对 BrO₃⁻ 生成的影响

2.2.1 Br⁻ 初始浓度对 BrO₃⁻ 生成的影响

在超声声能密度为 0.19 W/mL, 频率为 600 kHz, 温度为 20 °C 条件下, 用超声波对 200 mL 不同 Br⁻ 初始浓度(0.2, 1, 5, 10 mmol)的水样处理 60 min, 其中 BrO₃⁻ 浓度随时间的变化情况如图 2 所示。

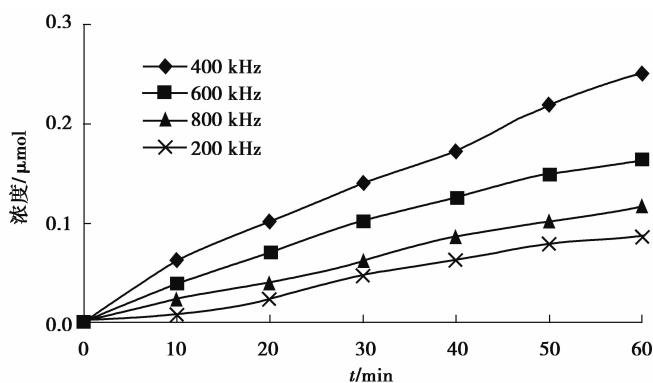
结果显示, 在反应时间为 60 min 时, 随着 Br⁻ 初始浓度的增加, BrO₃⁻ 的生成量逐渐增加, Br⁻ 转化为 BrO₃⁻ 的比例逐渐降低, 这与前人关于臭氧氧化过程的相关研究结论是一致的: Tyrovola 等^[18] 发现, 在臭氧质量浓度为 2 mg/L, 作用时间为 30 min 条件下, Br⁻ 质量浓度从 0.16 mg/L 上升为 4.08 mg/L 时, BrO₃⁻ 质量浓度从 23 μg/L 上升到 307 μg/L, 相应的 Br⁻ 转化为 BrO₃⁻ 的比例从 8.98% 下降到 4.70%。这主要是因

图2 Br⁻初始浓度对BrO₃⁻的影响Fig.2 The effects of Br⁻ initial concentration on BrO₃⁻ generation

为:首先,Br⁻初始浓度越大,意味着就有越多的Br⁻参与反应生成BrO₃⁻,所以BrO₃⁻生成量会随着Br⁻初始浓度的增大而增大;其次,BrO₃⁻是由·OH逐步氧化Br⁻而生成的,该过程会生成很多含溴的中间产物(Br₂⁻、HBrO、BrO⁻和BrO₂⁻等),其中BrO₂⁻是生成BrO₃⁻最重要的前体物,而当为Br⁻浓度增大到一定水平时,虽然被氧化生成的BrO₃⁻量增多了,但另外也有相当一部分Br⁻仅仅转化为了生成Br₂⁻、HBrO和BrO⁻等中间产物,而这些中间产物及大量的Br⁻都会与BrO₂⁻争夺·OH,从而形成一种竞争状态,导致Br⁻转化为BrO₃⁻的比例降低。

2.2.2 超声频率对BrO₃⁻生成的影响

在超声声能密度为0.19 W/mL,Br⁻初始浓度为1 mmol,温度为20℃条件下,用不同频率(200,400,600,800 kHz)的超声波对200 mL水样处理60 min,其中BrO₃⁻浓度随时间的变化情况如图3所示。

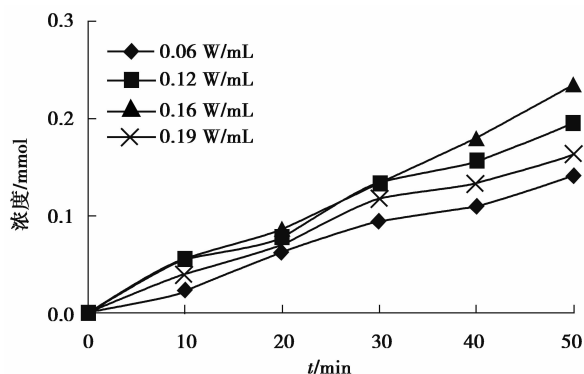
图3 超声频率对BrO₃⁻的影响Fig. 3 The effects of ultrasonic frequency on BrO₃⁻ generation

结果显示,200 kHz时BrO₃⁻生成量最低,400 kHz时BrO₃⁻生成量最高。Yang等^[19]的研究发现,在同样超声强度不同超声频率的辐射条件下,水中产生的·OH浓度的顺序为:354>620>803>206>1 062 kHz,这与本研究中BrO₃⁻的生成量400>600>800>200 kHz相符,说明在BrO₃⁻的生成过程中·OH扮演了主要角色,这也进一步说明在超声空化氧化过程中BrO₃⁻的生成主要是Br⁻经过·OH氧化而来。

2.2.3 超声声能密度对BrO₃⁻生成的影响

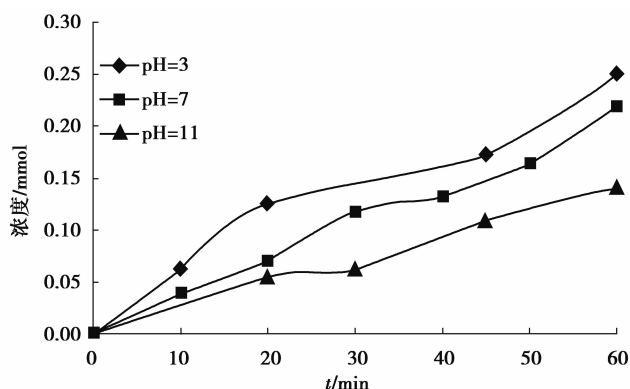
在超声频率为600 kHz,Br⁻初始浓度为1 mmol,温度为20℃条件下,用不同声能密度(0.06,0.12,0.16,0.19 W/mL)的超声波对200 mL水样处理50 min,其中BrO₃⁻浓度随时间的变化情况如图4所示。

结果显示,随着超声声能密度的增大,BrO₃⁻生成量先增大后减小。其中的原因为:首先,能量输入的增大产生的空化泡数量增加,空化泡破裂更加激烈,从而使体系中产生更多的·OH,这促进了BrO₃⁻的生成;其次,当声能密度继续增大到0.19 W/mL时,产生的·OH会更多,氧化能力会更强,使得一部分BrO₃⁻被进一步氧化为BrO₄⁻(如反应式(12)所示),从而使BrO₃⁻表观的生成量降低。

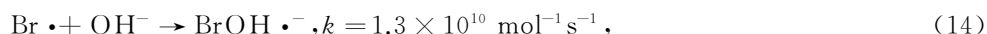
图 4 超声声能密度对 BrO₃⁻ 的影响Fig.4 The effects of power density on BrO₃⁻ generation

2.2.4 pH 对 BrO₃⁻ 生成的影响

在超声声能密度为 0.19 W/mL, 频率为 600 kHz, Br⁻ 初始浓度为 1 mmol, 温度为 20 °C 的不同 pH (3.00, 7.00, 11.00) 条件下, 对 200 mL 水样处理 60 min, 其中 BrO₃⁻ 浓度随时间的变化情况如图 5 所示。

图 5 pH 值对 BrO₃⁻ 的影响Fig.5 The effects of pH on BrO₃⁻ generation

结果显示, pH=3 时, BrO₃⁻ 的生成量最大, pH=11 时, BrO₃⁻ 的生成量最小。可见, 酸性条件下更容易生成 BrO₃⁻。这是因为 Br· 与 Br⁻ 快速反应生成 Br₂⁻ (反应式(4)), 随后生成 HOBr/OBr⁻; 而与此同时, Br· 与 OH⁻ 也快速反应生成 BrOH·⁻ (反应式(14))^[20] 与 Br⁻ 生成竞争, 尽管 BrOH·⁻ 也与 Br⁻ 反应生成 Br₂⁻ (反应式(15)), 但该反应的速率比 Br⁻ 与 Br· 反应的速率慢 50 倍, 因此在高 pH 时, HOBr/OBr⁻ 的生成变慢, 从而使得 BrO₃⁻ 的生成量降低。



3 结 论

本次实验对 Br⁻ 存在条件下超声空化氧化过程中 BrO₃⁻ 的生成机理及反应条件对 BrO₃⁻ 生成的影响进行了研究, 结果发现:

1) BrO₃⁻ 生成量随 Br⁻ 初始浓度的增加而增加, 而 Br⁻ 转化率却随 Br⁻ 初始浓度的增加而减小, 这是因为虽然较多的 Br⁻ 使得 BrO₃⁻ 生成量增多, 过多的 Br⁻ 会与生成 BrO₃⁻ 的 BrO⁻、BrO₂⁻ 等中间产物争

夺·OH。

2) BrO_3^- 的生成量随超声频率的变化的大小关系为: $400\text{ kHz} > 600\text{ kHz} > 800\text{ kHz} > 200\text{ kHz}$, 这与超声空化氧化过程中·OH生成量随频率变化的大小一致, 说明超声过程中 BrO_3^- 的生成主要依靠·OH氧化。

3) 超声声能密度从 0.06 W/mL 增大为 0.19 W/mL 时, BrO_3^- 生成量先增大后减小。而 BrO_3^- 生成量在 0.19 W/mL 时反而减小主要因为声能密度增大使体系中的·OH增多, 氧化能力增强, 将 BrO_3^- 进一步氧化成了 BrO_4^- 。

4) 酸性条件下 BrO_3^- 的生成量较大, 而碱性条件下 BrO_3^- 的生成量较小。这主要是因为 OH^- 与 Br^- 竞争 $\text{Br}\cdot$, 使得 HOBr/OBr^- 的生成变慢, 导致 BrO_3^- 生成量较小。

5) 超声过程中的生成机理符合·OH氧化途径。

参考文献:

- [1] Liu D, Wang Z, Zhu Q, et al. Drinking water toxicity study of the environmental contaminant: Bromate[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2015, 73(3): 802-810.
- [2] Xiao Q, Yu S, Li L, et al. An overview of advanced reduction processes for bromate removal from drinking water: Reducing agents, activation methods, applications and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324(part B): 230-240.
- [3] Heeb M B, Criquet J, Zimmermann-Steffens S G, et al. Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds: A critical review[J]. *Water Research*, 2014, 48(1): 15-42.
- [4] 李波, 曲久辉, 刘会娟, 等. 含溴离子水氯化过程中消毒副产物生成和分配研究[J]. *科学通报*, 2007, 52(17): 2071-2076. LI Bo, QU Jiuhui, LIU Huijuan, et al. Study on formation and distribution of disinfection by-products in chlorination of brominated ion[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(17): 2071-2076. (in Chinese)
- [5] Lu N, Wu X, Zhou J, et al. Bromate oxidized from bromide during sonolytic ozonation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 139-143.
- [6] Wang X, Liu L, Fang W, et al. Theoretical insight towards the photo-dissociation dynamics of $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ complex: Deep understanding the source of atmospheric hydroxyl radical[J]. *Chemical Physics Letters*, 2014, 608: 95-101.
- [7] Sharma V K, Zboril R, McDonald T J. Formation and toxicity of brominated disinfection byproducts during chlorination and chloramination of water: A review[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B-pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 2014, 49(3): 212-228.
- [8] 刘阔, 金浩, 董为, 等. 钴活化过一硫酸盐氧化过程中卤代副产物的生成[J]. *环境科学*. 2016, 37(5): 1823-1830. LIU Kuo, JIN Hao, DONG Wei, et al. The formation of halogenated by-products during the oxidation of cobalt-activated[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(5): 1823-1830. (in Chinese)
- [9] Yang Y, Pignatello J J, Ma J, et al. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2344-2351.
- [10] Rajasekhar P, Fan L, Thong N, et al. A review of the use of sonication to control cyanobacterial blooms[J]. *Water Research*, 2012, 46(14): 4319-4329.
- [11] Sathishkumar P, Mangalaraja R V, Anandan S. Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes: A powerful tool for destruction of environmental contaminants[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 55: 426-454.
- [12] Bhangu S K, Ashokkumar M. Theory of Sonochemistry[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2016, 374(4): (UNSP 564).
- [13] Bergmann M E H, Koparal A S, Iourtchouk T. Electrochemical advanced oxidation processes, formation of halogenate and perhalogenate species: A critical review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44(4): 348-390.

- [14] 姚娟娟,高乃云,王成金. 水中离子对超声降解 2 种有机磷农药的影响机理[J]. 重庆大学学报, 2010, 33(6): 13-19.
YAO Juanjuan,GAO Naiyun,WANG Chengjin.Effects of ion on the degradation of two organophosphorus pesticides by ultrasonic[J]. Journal of Chongqing University, 2010, 33(6): 13-19. (in Chinese)
- [15] Li H W, Zhao SS. Analysis on influencing factors of degradation of water treatment with ultrasonic wave based on GPC[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 484/485: 501-506.
- [16] Janda V, Kastl G, Pivokonsky M, et al. Oxyanions of halogens in drinking water[J]. Chemické Listy, 2015, 109(5): 360-363.
- [17] Fang J, Zhao Q, Fan C, et al. Bromate formation from the oxidation of bromide in the UV/chlorine process with low pressure and medium pressure UV lamps[J].Chemosphere, 2017, 183: 582-588.
- [18] Tyrovolas K, Diamadopoulos E. Bromate formation during ozonation of groundwater in coastal areas in Greece [J]. Desalination. 2005, 176(1/2/3): 201-209.
- [19] Yang L, Sostaric J Z, Rathman J F, et al. Effect of ultrasound frequency on pulsed sonolytic degradation of octylbenzene sulfonic acid[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(3): 852-858.
- [20] Fang J, Shang C. Bromate formation from bromide oxidation by the UV/persulfate process [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(16): 8976-8983.

(编辑 郑洁)

~~~~~  
(上接第 75 页)

- [11] 王东胜,王士月,孙士斌,等. 新型极地破冰船用钢板与 DH32 船用钢板干摩擦性能研究[J].材料保护, 2017,46(9): 21-28.  
WANG Dongsheng, WANG Shiyue, SUN Shibin, et al. Study on dry friction properties of new polar icebreaker plate and DH32 marine steel plate [J] Materials Protection, 2017,46(9): 21-28.(in Chinese)
- [12] Luo Q. Origin of friction in running-in sliding wear of nitride coatings[J]. Tribology Letters, 2010, 37(3):529-539.
- [13] 宋伟,马茂元,席慧智,等. JW 钢板中的带状组织及其对力学性能的影响[J]. 钢铁, 1997(7):54-58.  
SONG Wei, MA Maoyuan, XI Huizhi, et al. Banded structure in JW steel plate and its influence on mechanical properties [J]. Steel, 1997(7): 54-58.(in Chinese)
- [14] A E H, M A, D S F R S. A treatise on the Mathematical Theory of Elasticity[J].Mathematical Theory of Elasticity,1944, 305(1):1385.
- [15] So H. Characteristics of wear results tested by pin-on-disc at moderate to high speeds[J]. Tribology International, 1996, 29(5):415-423.
- [16] Archard J F. The temperature of rubbing surfaces[J]. Wear, 1959, 2(6):438-455.
- [17] Archard J F. Contact and rubbing of flat surfaces[J]. Journal of Applied Physics, 1953, 24(8):981-988.
- [18] Escobar C, Caicedo J C, Caicedo H H, et al. Design of hard surfaces with metal (Hf/V) nitride multilayers[J]. Journal of Superhard Materials, 2014, 36(6):366-380.
- [19] Mnif R, Baccouch Z, Elleuch R, et al. Investigations of high temperature wear mechanisms for tool steel under open-sliding contact[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(8):2864-2870.
- [20] Vergne C, Boher C, Gras R, et al. Influence of oxides on friction in hot rolling: Experimental investigations and tribological modelling[J]. Wear, 2006, 260(9):957-975.
- [21] Ramakrishna S N, Espinosamarzal R M, Naik V V, et al. Adhesion and friction properties of polymer brushes on rough surfaces: a gradient approach[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces and Colloids, 2013, 29(49):15251-15259.

(编辑 王维朗)