

ELABORATION AND MECHANICAL BEHAVIOR OF HIGH STRENGTH FOAM GLASS

GUO Hong-wei, GONG Yu-xuan, LIU Xin-nian, LI Ying-hui

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

Abstract: The new high strength foam glass-ceramics were prepared by sintering method using waste cathode ray tube (CRT) as the raw material and SiC as foaming agent. The effect of foaming agent dosage, heating rate, cooling rate and holding time on mechanical properties of the sample were analyzed by differential scanning calorimeter (DSC), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The experimental results indicate that mechanical strength is strongly affected by dosage of foam agent, heating rate, cooling rate and holding time. Due to the precipitation of Pb, Pb_3O_4 and $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ and a dense porous structure, high mechanical strength values of 2~20 MPa could be obtained by adding 1~7 wt% SiC, a relatively low sintering temperature around 840 °C and a cooling rate of 1~2 °C/min. Good correlations between mechanical strength, precipitation of micro-crystals and SiC dosage were observed.

Key words: glass waste; foam glass; bending strength

CLC Number: TQ171.72⁺² **Document Code:** A

0 Introduction

Foam glass-ceramics, which feature high strength, thermal and sound insulation properties, and exhibit good moisture-proof and fire-proof abilities, are new constructional materials used in the internal and external wall of buildings. Fernandez, Bernardo, and etc^[1-8], prepared the foam glasses using waste glasses as raw materials with other additives. Fly ash was used as raw materials in the foam glasses' synthesis of Boccaccini, Ducman, and etc^[9-12]. Vladimir and Méar synthesized the foam glasses with non-metallic minerals^[13-16].

As a country with an extensive manufacturing and consuming amount of domestic appliances, China has stepped into the peak of replacing TVs and computers. The study of Fernandez^[1] suggested that the increasing speed of the amount of waste CRTs in China is reaching more than 6 million sets per year. Also Méar and Shuya^[17,18] revealed that the waste CRTs, which contain Pb and consist 55~65 wt% of a set, should be recycled properly. Producing foam glass-ceramics from waste CRTs is an excellent method of electronic glass waste recycling; environment protection and achievement of substantial economic benefits.

In this paper, the influence of the process parameters on mechanical properties of foam glass-ceram-

* 收稿日期:2010-03-03

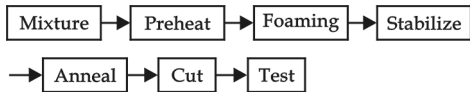
作者简介:郭宏伟(1979—),男,陕西省周至县人,讲师,在读博士生,研究方向:功能玻璃材料
基金项目:陕西科技大学科研自选项目(ZX/09—19)

ics is discussed. The preparation of foam glass-ceramic which used waste CRTs as raw material and SiC as foaming agent is described. The pore distribution and the microstructure were determined by SEM micrograph. And the influence of processing techniques on mechanical properties of the foam glass-ceramic sample was observed.

1 Experimental Procedures

1.1 Processing

Fig. 1 is the flow chart of experimental process. In the preparation of foam glass-ceramic, the waste CRT, which is the main material for synthesis, comes from Caihong Corp of Xianyang, Shaanxi. Ana-



lytical reagent SiC (through 100 sieve mesh) was used as foaming agent, and Suzhou soil and quartz sand were used as release agent (weight ratio=1/3). First, peel off the glasses from CRT. Then, cleaned glass was ball milled through 200 sieve mesh. Next, the CRT glass powder and

Fig. 1 Flow chart of experiment (each step of processing is displayed summarily)

SiC powder were mixed in ball mill. Last, the evenly mixed mixture (3~7 wt% of SiC) was put in the mold on which has brushed release agent for sintering in the furnace.

1.2 Tests

The foaming temperature of the mixture was measured by the Ladder-temperature furnace^[19]. The crystallization and softening temperature of the mixture was determined using a differential scanning calorimeter (NETZSCH STA-409) with a heating rate of 10 °C/min. During all runs the sample chamber was purged with dry nitrogen. The deviation in glass transition temperature gained from the DSC test is ± 1 °C. Later with the assistance of JXD-II reading microscope, the bubble diameter of the sample was carried out accurately. In the mechanical property test, in order to qualify the testing size, the samples of foam glass-ceramics were cut and polished. The specimens used in bending strength test were machined into 45 mm×4 mm×3 mm test bars. The three-point bending strength was measured for specimen bars with a span of 20 mm at a cross-head speed of 2 mm/min, using a PT-1036PC testing machine. Each final result is an average of five measurements. Square foam glass-ceramics samples of 12.5 mm length and 5 mm×5 mm section area were subjected to uniaxial compressive loading. These tests were conducted at a cross-head speed of 2 mm/min on the same testing machined used as the measurements of compressive strength. In the microstructural characterization of foam glass-ceramics, the crystalline phase precipitated in the prepared sample was examined by the Rigaku D/max2200PC X-ray (CuK α , 40 kV, 40 mA, scanning rate 5°/min, 0.01°) and the morphology was investigated by Quanta 200 SEM produced by Philip-FEI Corp.

2 Results and Discussion

In the heating process, reactions occurred between the compositions, and weight of the mixture changed apparently. Fig. 2 is the DSC and TG curves of sample with foaming agent SiC in amounts of 5 wt%. The occurrence of an apparent endothermic peak at 80~100 °C is attributed to the evaporation of small amount of mixed water which absorbed heat. Another apparent exothermic peak is attributed to the heat release of reaction between foaming agent SiC and the oxygen at 600 °C. The TG curve in Fig. 2 shows that the weight of the sample was starting to increase. The mixture absorbed heat and became softened quickly at 780 °C with a intensified reaction between foaming agent SiC and PbO in the waste

glass, and small amount of heat were released at the same time; when heated to 830 °C, the reaction between SiC and PbO were intensified while the viscosity of the softened mixture lowered (shown as Eq. (1)). Apparently, foaming process is relatively ideal at the temperature of 830 °C.

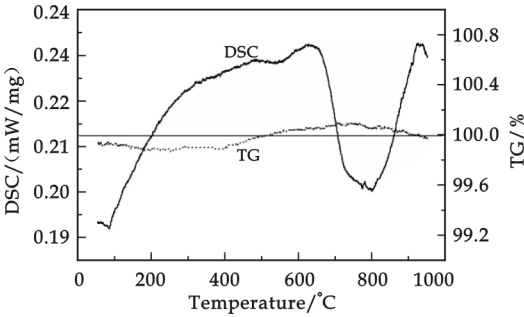


Fig. 2 DSC and TG curves of sample (foam agent SiC dosage of 5 wt%)

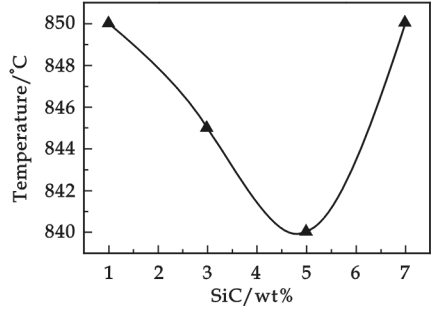


Fig. 3 Variation of foaming temperature along foam agent dosage

Fig. 3 is the foaming temperature determined by Ladder-temperature furnace at the bubble diameter of 2 mm. When the dosage of SiC was 5 wt% the foaming temperature came to the lowest. This is because that less gas has been produced when the SiC dosage was relative low. The foaming temperature roses, when the SiC dosage was in the amount of 7 wt%.

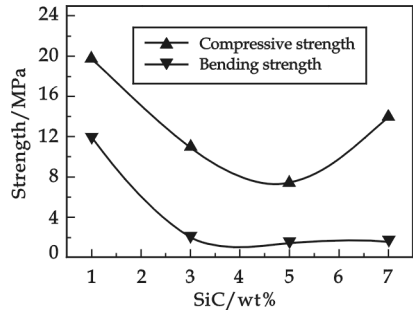


Fig. 4 Variation of mechanical strength along foam agent dosage (Held in the furnace for 30 min)

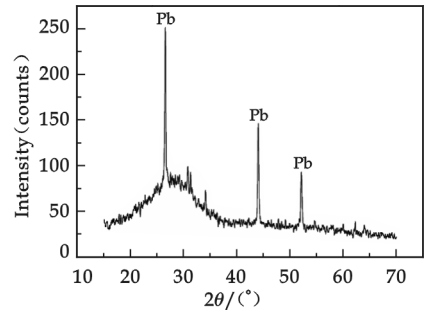
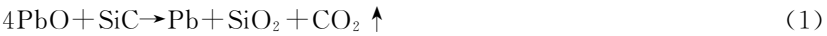


Fig. 5 XRD patterns of sample (foam agent SiC dosage is 7 wt%)

Fig. 4 is the curve between SiC and the mechanical properties after holding at the foaming temperature for 30 min. As can be seen from Fig. 4, the compressive strength and the bending strength decreases as the SiC dosage increases when the dosage of foam agent SiC is relatively low. While the compressive strength and the bending strength increases as the SiC dosage increases when the dosage of SiC is relatively high. This is due to the low gas rate when the sample contains little SiC. And that leads to a close integration between glasses. With the increasing dosage of foam agent, a considerable amount of gas was produced in the foaming process, contributing the separation of small bubbles in the sample. And the separation caused a great reduction of the mechanical properties of the sample. The reaction Eq. (1) occurred between foam agent and PbO in the mixture, a great number of micro-crystal PbO were precipitated during the reaction when the foam agent dosage is 7 wt% (Fig. 5 shows the existence of SiO₂ in the sample as the state of glass phase). And the mechanical properties of the sample were meliorated by the precipitated micro-crystals^[19].



By using the sintering schedule offered by the reference [1], the experimental results revealed that the strength of the samples is obviously affected by the heating rate between 600 °C and the foaming

temperature. Fig. 6 is the curves of heating rate and mechanical properties. With the increasing of heating rate, the compressive strength and the bending strength decreased gradually. And at the heating rate of $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, the compressive strength and the bending strength decreased sharply. In addition, in the experiment, we found that to reach the same bubble diameter at a low heating rate the foaming temperature must be roused. In Fig. 6 the foaming temperature are $860\text{ }^{\circ}\text{C}$, $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ and processed at the heating rate of $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ correspondingly. This is because when the heating rate is low, the CO_2 released by foam agent have enough time to escape from the surface of our sample. After this process the bending strength and the compressive strength increased, because the gas rate decreased and the sample became relatively dense. When the heating rate reaches $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, the strength of the sample decreased. Seen from the cross-section of the sintered sample, larger pores are generated in the bottom of the sample. This is caused by the thermal difference between the top and the bottom of the sample. Obviously the bottom part of the sample touched the mold, nearer to the heat source and being foamed more rapidly than other parts of the sample. The lower thermal conductivity of foamed sample also contributed to these larger pores.

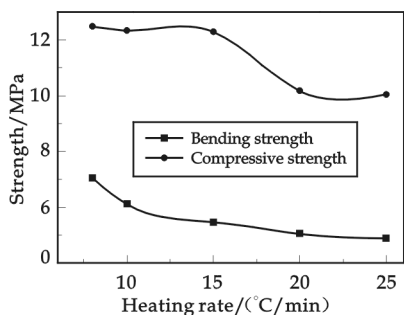


Fig. 6 Variation of mechanical strength along heating rate (foam agent SiC dosage is 5 wt%)

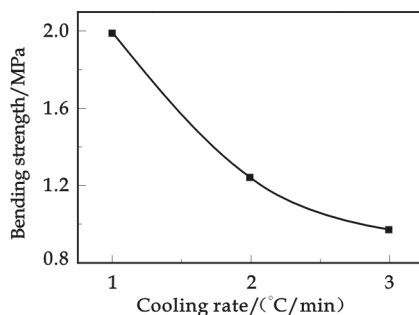


Fig. 7 Variation of bending strength along cooling rate (foam agent SiC dosage is 5 wt%)

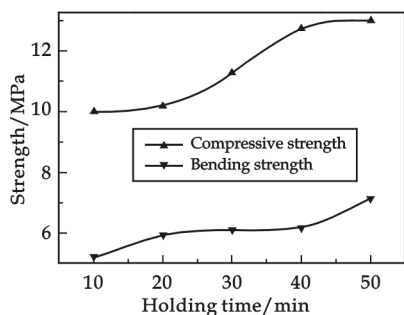


Fig. 8 Variation of mechanical properties along holding time

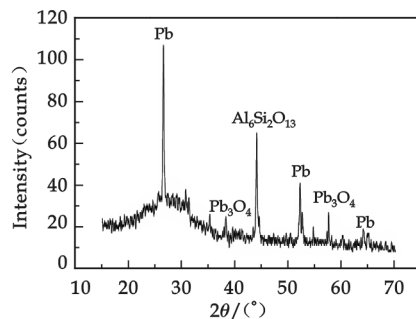


Fig. 9 XRD patterns of sample with the holding time of 40 min

Fig. 7 presents the relation between cooling rate and the bending strength (foam agent SiC dosage of 5 wt%). With a lower cooling rate, the sample behaves better of bending strength. This can be explained by the following truth: as an excellent thermal insulation material, foam glass-ceramics is tend to have great difference of temperature between internal and external areas when being heated or cooled at a high rate. Then stresses which may generate cracks were generated in internal areas. As a result of the generation of the stresses, the bending strength decreased.

As can be seen from Fig. 8, the compressive strength and the bending strength of the sample increased simultaneously with increased holding time, caused by the increasing of micro-crystal Pb, and the precipitation of other crystals such as Pb_3O_4 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (shown as Fig. 9). And these large number

of micro-crystals are produced via the reaction of Eq. (2) and (3) during the process of thermal insulation of the foaming process.



Larger pores were precipitated at the bottom of the cross-sectional area of our samples. The bottom of the samples is nearer to the heat source and the pores grown faster than the top. The larger pores precipitated at the bottom of the sample were due to the worse thermal conductivity caused by the asymmetrical heating of the bottom and the top theoretically. The SEM visual examination enabled the description of the samples in terms of their microstructural parameters such as pore distributions. Fig. 10 show that with the addition of 5 wt% SiC and held for 30 min at the foaming temperature of 840 °C , the pores range from 0.5 mm to 2 mm and are distributed evenly (closed pore structure). The white dots on the bubble wall are the crystals precipitated at high temperature.

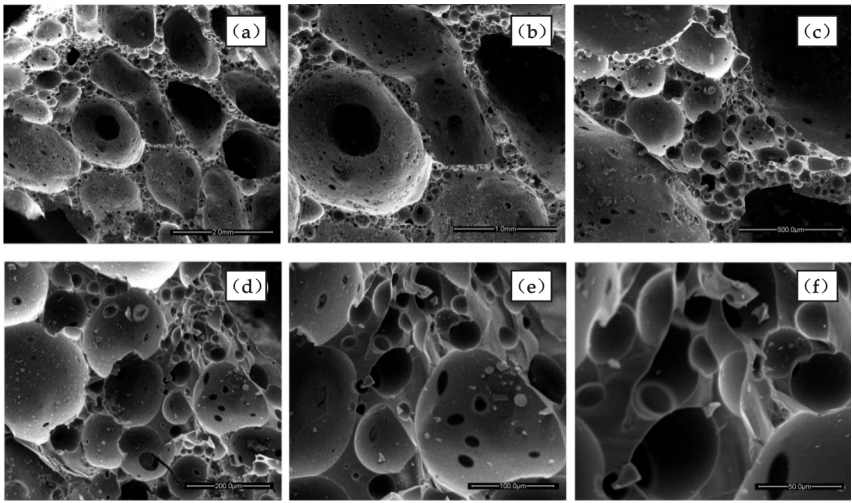


Fig. 10 SEM micrographs of foam glass-ceramic in different magnification factors (840 °C ,30 min, and the foam agent SiC dosage is 5 wt%)

3 Conclusions

In this study, the specific properties of foam glass-ceramics acquired form waste cathode ray tube were investigated. The data of crystalline temperature was obtained from the DSC test, and the morphology of the precipitated micro-crystals was observed by the using of SEM.

Our results of regarding the mechanical properties of foam glass-ceramics indicated that the bending strength and the compressive strength are strongly affected by the dosage of foam agent dosage, heating rate, cooling rate and holding time. The experimental results show that foam glass-ceramics with a strength of 2~20 MPa can be prepared from adding 1~7 wt% foaming agent of SiC through the heating rate of 8~25 °C/min and the cooling rate of 1~3 °C/min. With the extension of the thermal insulation, crystals like Pb, Pb₃O₄ and Al₆Si₂O₁₃ were precipitated from the sample, which generally contribute to the improvement of the foam glass-ceramics' mechanical property.

References:

[1] H. R. Fernandes, D. U. Tulyaganov, J. M. F. Ferreira. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents[J]. Ceramics International, 2009, (35): 229-235.
[2] Ebrico Bernardo, Giovanni Scarinci. Foam glass as a way of recycling glasses from cathode ray tubes[J]. Glass Sci. Technol, 2005,

- (1):7-11.
- [3]F. Mear, P. Yot, M. Cambon and M. Ribrd. Elaboration and characterization of foam glass from cathode ray tube[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2005, (3):123-128.
- [4]P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo, *et al.* Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products[J]. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2003, (7):225-239.
- [5]R. Gutman. Thermal technologies to convert solid waste residuals into technical glass products[J]. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 1996, (69):223-226.
- [6]G. Scarinici, G. Brusatin, L. Barbieri, *et al.* Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibers[J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, (20):2 485-2 490.
- [7]P. A. Trusty, A. R. Boccaccino. Alternative uses of waste glasses: issues on the fabrication of metal fiber reinforced glass matrix composites[J]. *Appl. Composite Mater.*, 1998, (5):207-222.
- [8]G. Bayer, S. Koese. Reaction of foaming additives with waste glass powders in the preparation of light weight materials[J]. *Riv. Staz. Sper. Vetro*, 1979, (5):310-320.
- [9]A. R. Boccaccini, M. B cker, J. Bossert, *et al.* Glass matrix composites from coal fly ash and waste glass[J]. *Waste Manage.*, 1997, (17):39-45.
- [10]V. Ducman, M. Kovacevic. The foaming of waste glass[J]. *Key Eng. Mater.*, 1997, (132-136):2 264-2 267.
- [11]G. Belardi, S. Massimilla, L. Piga. Crystallization of K-L and K-W zeolites from fly ash[J]. *Resour. Conserv. Recycl.*, 1998, (24):167-181.
- [12]E. Bernardo, R. Cedro, M. Florean, *et al.* Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams[J]. *Ceramics International*, 2007, (33):963-968.
- [13]Vladimir I. Vereshagin, Svetlana N. Sokolova. Granulated foam glass-ceramic material from zeolitic rocks[J]. *Construction and Building Materials*, 2008, (22):999-1 003.
- [14]F. M ar, P. Yot, M. Cambon, *et al.* The changes in lead silicate glasses induced by the addition of a reducing agent(TiN or SiC)[J]. *J. Non-Cryst. Sol.*, 2005, (351):3 314-3 319.
- [15]F. M ar, P. Yot. The characterization of waste cathode-ray tube glass[J]. *Waste Manage.*, 2006, (26):1 468-1 476.
- [16]Enrico Bernardo, francesca albertini. Glass foams from dismantled cathode ray tube[J]. *Ceramics International*, 2006, (32):603-608.
- [17]GUO Hong-wei, GAO Dang-ni, GAO Shu-ya. Study of foam glass-ceramic and characterization[J]. *New Building Materials*, 2005, (9):48-50.
- [18]GAO Shu-ya, GUO Hong-wei. Apparatus for Measuring Foaming Temperature of Foam Glass[P]. CN 201152787, 2008-11-19.
- [19]Francois Mear, Pascal Yot, Michel Ribes. Effects of temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses[J]. *Materials Letters*, 2006, (3):929-934.

高强度泡沫玻璃的工艺及机械性能研究

郭宏伟, 龚煜轩, 刘新年, 李颖慧

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以废弃的阴极射线管玻璃为原料, SiC 为发泡剂, 采用粉末烧结法制备了高强度泡沫玻璃, 通过 DSC、XRD、SEM 等分析手段研究了发泡剂的加入量及升温速率、降温速率、保温时间等对泡沫玻璃性能的影响. 实验结果表明: 泡沫玻璃的机械性能与发泡剂的加入量、升温速率、降温速率、保温时间等具有很大关系, 当加入 1~7 wt% 的发泡剂 SiC, 在 840 ℃ 发泡保温后以 1~2 ℃/min 的冷却速率冷却时, 试样的机械强度可达 2~20 MPa. 试样中产生了 Pb, Pb₃O₄ 和 Al₆Si₂O₁₃ 等晶体及试样本身的高密度是导致试样机械强度高的主要原因.

关键词:泡沫玻璃; 玻璃废弃物; 强度

中图法分类号: TQ171.72⁺2

文献标识码: A

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0007-06

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF DOUBLE-LAYER ENCAPSULATED ALUMINUM PIGMENTS

GAO Ai-huan^{1,2}, PI Pi-hui¹, WEN Xiu-fang¹, ZHENG Da-feng¹,
CAI Zhi-qi¹, CHENG Jiang¹, YANG Zhuo-ru¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China)

Abstract: Double-layer encapsulated aluminum pigments were prepared by first encapsulating vinyl activated SiO_2 through sol-gel method, and secondly coating with polyacrylate by in-situ polymerization to promote anti-corrosion of aluminum pigments and enhance improved adhesion in coating. The encapsulated aluminum pigments were characterized by means of FTIR, XPS, BET and SEM. Subsequently the effect of encapsulation on metallic appearance, the stability of aluminum pigments in acid corrosion media and adhesion of PA/ SiO_2 /Al in coating were characterized by L -value, acid-dipping test and pulling-off test respectively. The results demonstrate that uniform and compact SiO_2 -polymeric films have been formed on the surface of aluminum pigments. The anti-corrosion of encapsulated aluminum pigments and their compatibility with resins are improved remarkably.

Key words: encapsulation; aluminum pigment; polyacrylate; SiO_2 ; in-situ polymerization; corrosion protection; adhesion

CLC Number: TQ624 **Document Code:** A

0 Introduction

Aluminum pigments are flake-shaped particles having a spectral response similar to metallic silver and being efficient reflectors of radiation over the entire range of the electromagnetic spectrum. One important field of application for aluminum pigments is the use as effect pigments in automotive coatings, industrial coatings, printing inks and plastic materials. Furthermore, aluminum pigments are used as functional pigments in roof coatings and anticorrosive paints.

Aluminum pigments are highly vulnerable to the attack of water, acid or basic solution due to the chemistry activity and the high surface area, resulting in losing metallic appearance. A lot of published studies of aluminum pigments showed that it was useful to promote anti-corrosion of aluminum pigments by encapsulation or corrosion inhibitors adsorption^[1-5], and that SiO_2 coating was the best method due to its high effect and friendliness to the environment^[6].

Furthermore, the inorganic particles are hydrophilic, leading to polymer friendless and easy to fall

* 收稿日期:2010-03-01

作者简介:高爱环(1976—),女,湖北省红安市人,讲师,在职博士生,研究方向:精细化工

基金项目:国家自然科学基金(20976059),广东省自然科学基金项目(07006528),华南理工大学中央高校基本科研业务费资助项目(2009ZM0141)

off from coating. Encapsulating with polymers is by far the most commonly used method for improving compatibility of hydrophilic inorganic particles with resins. It can not only keep good properties of inorganic particles, but also present well compatibility with resins because of the polymer coatings on the surface^[7].

Combining SiO₂ encapsulation with polymer coated to modify flakes surface maybe a promise solution to those two problems. SiO₂ can provide aluminum pigments with good anti-corrosion property and polymer film make the surface of them reacting in a similar manner to the resin used in coating.

In the paper double-layer encapsulated aluminum pigments are prepared via two kinds of chemical reactions. Firstly, aluminum pigments are surface modified with vinyl-activated SiO₂ through sol-gel method using TEOS and VTES as silica precursors. Sequentially, the vinyl-activated SiO₂ encapsulated aluminum pigments (V-SiO₂/Al) are coated with polyacrylate via in-situ polymerization of MMA and MA. The encapsulated aluminum pigments are characterized by FTIR, SEM and BET. Furthermore, the effect of encapsulation on metallic appearance is also evaluated by measuring *L*-value of coating containing aluminum pigments.

1 Experimental

1.1 Materials

TEOS and VTES were purified by distillation prior to use. Methyl methacrylate(MMA, chemical grade) and methacrylate(MA, chemical grade) were used as the in-situ copolymerization monomers, dimethylbenzene and butyl acetate(analytical grade) as the solvent, and benzyl peroxide(BPO, analytical grade) as the initiator. The median particle size of aluminum pigments is about 30 μm.

1.2 Preparation of PA/SiO₂/Al pigments

Two grams of aluminum pigments and 50 mL of ethanol were put into a four neck-round bottom flask connected to a condenser, thermometer, and nitrogen gas inlet/outlet. The solution was stirred at room temperature for 1 h and then heated to 50 °C. About 3 mL of ammonia and 5 mL of distilled water diluted by 30 mL of ethanol, and 2 mL of TEOS and 3 mL of VTES also diluted by 30 mL of ethanol. Then the two mixtures were added simultaneously into the solution with the speed of 0.6 mL/min. The mixing solution was further stirred for 6 h and then filtered. The cake was washed with ethanol and acetone for several times, and then mixed with 30 mL of dimethylbenzene and 30 mL of butyl acetate. Thereafter the mixture was shifted into a four neck-round bottom flask equipped as that hereinbefore. The solution was stirred under ultrasonic at room temperature for 1 h and then heated to 85 °C. About 0.7 grams of monomers ($w_{\text{MMA}}:w_{\text{MA}}=1:1$) and BPO (1% of monomers weight) diluted by 10 mL of butyl acetate was added drop-by-drop slowly into the solution. The mixing solution was further stirred for 5 h. The solution was subsequently filtered and washed with ethanol. The resulting pigments were dried under vacuum at 50 °C for 24 h.

1.3 Preparation of painting containing aluminum pigments

The aluminum pigments were mixed with thinner and acrylic resin sufficiency in the proportion of 3 : 63 : 34. Then the mixture was sprayed onto a black plastic board. Subsequently the board was put in oven at temperature of 60 °C for 40 min.

1.4 Characterization

Infrared absorption spectra of aluminum pigments were recorded by using a Fourier transition infrared spectrometer Vector 33(Bruker Co.) The samples of aluminum pigments were pre-mixed with dried

KBr powder with mass ratio of 0.3% and pressed. Microstructure and morphology of aluminum pigments were observed via a Scanning Electron Microscopy (SEM, XL-30, Philips Co.). Surface element analysis of aluminum pigments was performed by an X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Axis Ultra DLD, Kratos Co.). The surface area was measured by automatic physical adsorption instrument (ASAP 2010, Micromeritics Co.).

The adhesion of aluminum pigments in resins was tested as follows: attaching a special adhesive tape tightly on the coating and pull off it at full tilt, then observing changes on the surface of painting film. The anti-corrosion test is to immerge the board in acid solution (pH=1) for at least 24 h was used to examine the stable capability in solution.

The chemical stability of Al pigments was tested by dipping the board with painting partially in pH = 1 HCl solution at 25 °C for 24 h. L -value of the surface before and after dipping test was measured and the color difference (ΔL_a) of acid-dissolved Al pigments was calculated.

2 Results and Discussion

In order to improve stability of aluminum pigments in applications without deteriorating its metallic appearance, the formation of a transparent barrier is required. Fig. 1 shows the scheme for preparation of PA/SiO₂/Al pigments.

During the process of sol-gel, ethoxy groups of TEOS and VTES hydrolyze and condense in the ethanol/water media under catalysis of the ammonia solution. At the same time, hydroxyl groups on the surface of aluminum pigments can also participate in the sol-gel condensation reaction of TEOS and VTES to form a chemical linkage, Si-O-Al, between the aluminum and the silicon sol-gel film. Consequently, aluminum pigments are encapsulated with a thin film composed of vinyl-activated SiO₂ (V-SiO₂/Al), which show good metallic luster and well chemical resistance^[8]. In the process of in-situ polymerization, the vinyl group on the surface of V-SiO₂/Al copolymerizing with other monomers with C=C in the present of initiator. Namely, the vinyl group builds a bridge between inorganic particle and polymer and then binds them together. Accordingly, double-layer encapsulated aluminum pigments are formed by sol-gel method and in-situ polymerization in turns.

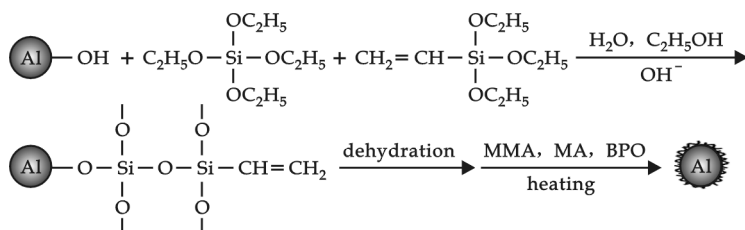


Fig. 1 Reaction scheme for preparing PA/SiO₂/Al

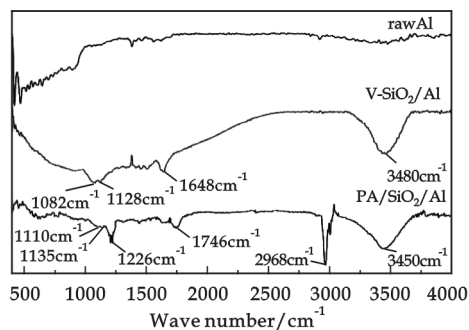


Fig. 2 FTIR spectra of different aluminum pigments

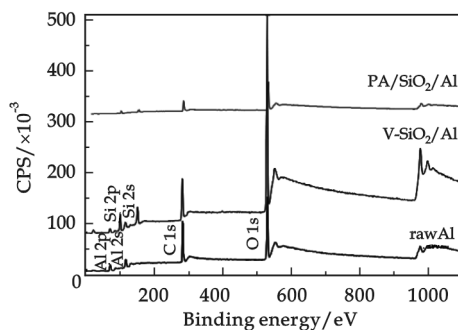


Fig. 3 XPS full-survey spectra of aluminum pigments

2.1 FTIR

FTIR spectra of raw aluminum pigments, V-SiO₂/Al and PA/SiO₂/Al are shown in Fig. 2. The absorption peaks appearing near 1 100 cm⁻¹ and 1 648 cm⁻¹ in the spectra of V-SiO₂/Al show the expected vibrational modes of Si-O-Si and vinyl group (C=C), which mean that the vinyl-activated SiO₂ exist on the aluminum surface. However, the characteristic peaks C=C 1 675~1 640 cm⁻¹ [9] do not appear in the spectra of PA/SiO₂/Al. What is more, the double-layer encapsulated sample PA/SiO₂/Al shows new peaks near 1 228 cm⁻¹, 1 746 cm⁻¹ and 2 935~3 040 cm⁻¹, which are, respectively, due to the ν_{as} (C-O-C), ν_s (C=O) of carbonyl group and stretching vibration of alkyl groups, such as -CH₂ and -CH₃. It indicates that the C=C groups on the surface of V-SiO₂/Al pigments have been reacted with MMA and MA. Combining the analysis above with the processes of encapsulation, it can be concluded that polyacrylates have been coated on the surface of aluminum pigments.

2.2 XPS

Fig. 3 shows XPS full spectra of raw aluminum pigments, V-SiO₂/Al and PA/SiO₂/Al. There are C (284.32 eV, C 1s) and O (531.32 eV, O 1s) elements besides Al (73.32 eV, Al 2p) [10] on the surface of raw aluminum pigments. The C element comes from lubricant used in the grinding of the aluminum foil [11]. The O element is afforded by lubricant and Al₂O₃ on the surface of aluminum pigments. The characteristic peaks at 103.54 eV (Si 2p) and 153.54 eV (Si 2s) in the XPS spectra of V-SiO₂/Al prove that the presence of Si element on the surface of V-SiO₂/Al particles is evident, which suggests that TEOS and VTES have successfully bonded onto the surface of aluminum pigments after sol-gel process. There are also Si, C and O elements on the surface of PA/SiO₂/Al except Al element, indicating that the thickness of encapsulation on the surface of aluminum pigments increase. It also shows that new encapsulation film has been formed on the V-SiO₂ film.

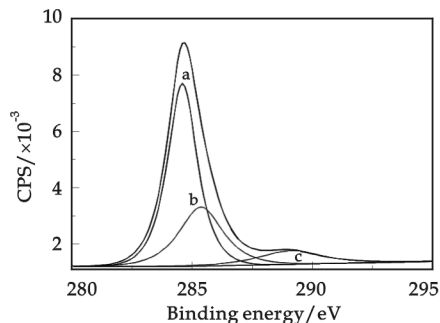


Fig. 4 XPS spectra of C 1s
for PA/SiO₂/Al

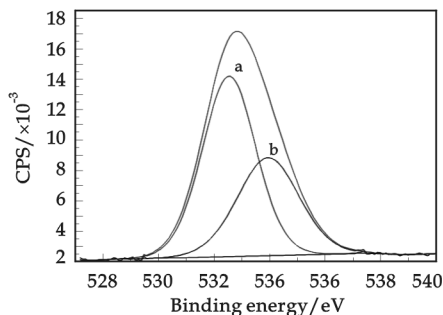


Fig. 5 XPS spectra of O 1s for
PA/SiO₂/Al

XPS can not only analysis kinds of element on the surface of the sample, but also clarify the status of surface chemical bond. The high-resolution XPS spectra of C 1s and O 1s for PA/SiO₂/Al have been scanned and fit by the software “XPSPEAKFIT” in term of Lorentzian-Gaussian principle. Fig. 4 gives out XPS spectra of C 1s, peaks appearing at 284.60 eV (curve a), 285.37 eV (curve b), and 289.07 eV (curve c) are induced by C-H, C-O and C=O, of P (MMA-MA) respectively.

There are two peaks emergence in XPS spectra of O 1s for PA/SiO₂/Al (Fig. 5). The peak at 532.87 eV is attributed to C-O, which may overlap with peak of Si-O (532.89 eV). And the other peak at 533.91 eV is assigned to C=O. It also proved that MMA and MA grafted on the surface of aluminum pigments, which is consistent with the FTIR results.

2.3 BET and SEM

The specific surface area was calculated according to the BET method. Nitrogen sorption measurements were performed on a Micromeritics ASAP2010 at $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the p/p_0 range $0.05\sim0.2$. The samples were degassed for more than 24 h. The raw aluminum pigment has a specific surface area of $25\text{ m}^2/\text{g}$. The surface area increases to $83\text{ m}^2/\text{g}$ after coated with TEOS and VTES. The increase of surface area accounts for the surface of aluminum pigments getting coarseness after treated with TEOS and VTES. It can also be manifested by contrasting the SEM photo of aluminum pigments (Fig. 5a) with $\text{V-SiO}_2/\text{Al}$ (Fig. 5b). However, the surface of $\text{PA/SiO}_2/\text{Al}$ comes to smooth with a specific surface area of $53\text{ m}^2/\text{g}$. The comparison of morphographs of $\text{V-SiO}_2/\text{Al}$ and $\text{PA/SiO}_2/\text{Al}$ (Fig. 5c) supplied by SEM proves surface change of aluminum pigments.

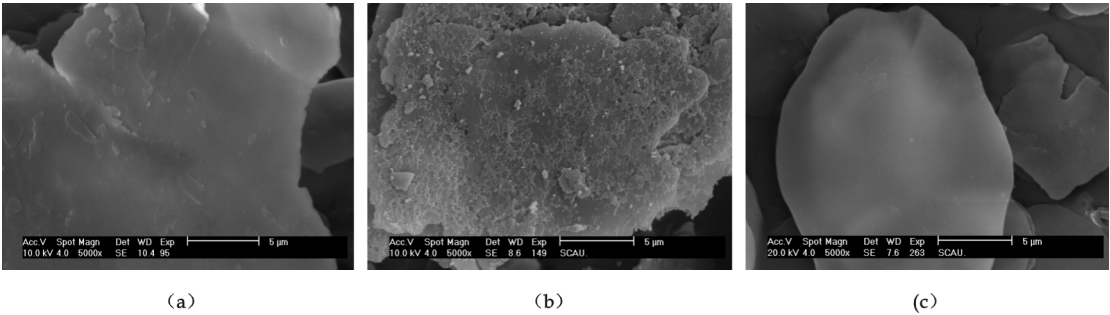


Fig. 6 SEM photos of aluminum pigments:
(a) raw Al pigments, (b) $\text{V-SiO}_2/\text{Al}$ and (c) $\text{PA/SiO}_2/\text{Al}$

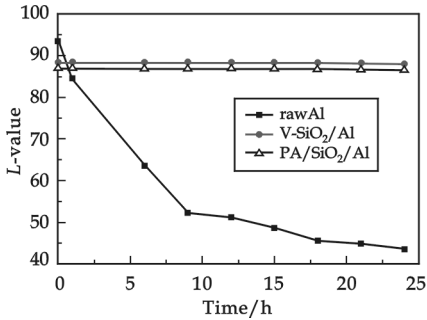


Fig. 7 Change of L -values of coating containing aluminum pigments

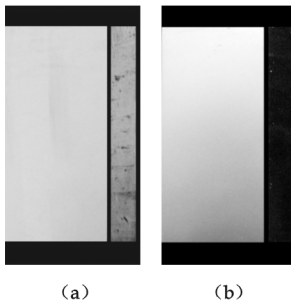


Fig. 8 Results of peel-off test of coating containing
(a) raw pigments and (b) $\text{PA/SiO}_2/\text{Al}$

2.4 Anti-corrosion property

When aluminum pigments are corroded by corrosion media, the metallic appearance alert from silver to gray, or even black. So the L -value can be an indicator of the degree of corrosion of metal surfaces. The L -value, indicating lightness of a color, increases as a color becomes lighter and decreases as it becomes darker. Fig. 7 shows changes of L -value of coatings containing different aluminum pigments during process of being treated with HCl solution. The smaller change of L -value, the stronger anti-corrosion of aluminum pigments. The L -value of coating containing raw aluminum pigments is 93.52, and it increases rapidly in the acid-dipping test. Raw aluminum pigments tend to be corroded for that lubricating agents wrapped on the surface dissolve in dimethylbenzene and butyl acetate and lose their protection. Otherwise, L -values of other two samples change very small even after 24 h, indicating excellent anti-corrosion property of these samples. It proves that the anti-corrosion of encapsulated aluminum pigments is remarkably enhanced. The well corrosion resistance is attributable to shielding effect of the

dense SiO_2 film and polymers.

In addition, the L -value of coating containing V- SiO_2/Al sample is 88.37, and 86.85 for PA/ SiO_2/Al sample. The encapsulation shows small effect on the appearance of aluminum pigments, for the encapsulation films formed are transparent.

In a word, PA and SiO_2 encapsulated layers on Al pigments not only held metallic appearance of aluminum pigments well, but also enhanced the anti-corrosion of aluminum pigments, and improved the compatibility of aluminum pigments to resins.

2.5 Adhesion of aluminum pigments in coating

Polymer friendliness aluminum pigments will be not easy to be pulled off from coating. So adhesion of aluminum pigments in coating can be characterized by peel-test. Results of peel-off test of coating containing aluminum pigments are shown in Fig. 8. In each picture, coating is list on the left and tape after peel-off test is attached on the right of black broad. A great deal of raw aluminum pigments pull off from coating (Fig. 8a), indicating weakly compatibility between raw aluminum pigments with the resin used. But as it can be seen in Fig. 8a, almost no silvery pigments appear on the tape. The improvement of adhesion is attributed to encapsulation of P(MMA-MA), which shows similar surface property with resin.

3 Conclusions

Composite aluminum pigments were successfully prepared by encapsulated with vinyl-activated SiO_2 through a base catalyzed sol-gel step followed by polyacrylate via in-situ polymerization. The metallic appearance of double-layer encapsulated aluminum pigments is kept well for the two layers, which are very thin and transparent. It was demonstrated that compact V- SiO_2 and hydrophobic polyacrylate films provide the double-layer encapsulated aluminum pigment with promoted corrosion protection. Compared to raw aluminum pigments, the adhesion of double-layer encapsulated aluminum pigments are improved, which is attributed to surface polymer friendliness of composite particles.

References

- [1]Karlsson P, Palmqvist AEC, Holmberg K. Surface modification for aluminum pigment inhibited[J]. *Advan. Colloid Interface Science*, 2006, 128-130:121-134.
- [2]Müller B. Citric acid as corrosion inhibitor for aluminum pigment[J]. *Corrosion Science*, 2004, (46):159-167.
- [3]Müller B, Kubitzki S. Corrosion inhibition of aluminum pigments by esters of gallic acid[J]. *Material Corrosion*, 1997, (48):755-762.
- [4]Liu H, Ye HQ, Tang XD. Aluminum pigment encapsulated by in-situ copolymerization of styrene and maleic acid[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254: 616-620.
- [5]Glebov EM, Yuan L, Krishtopa LG. Coating of metal powders with polymers in supercritical carbon dioxide[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(19):4 058-4 068.
- [6]Supplit R, Schubert U. Corrosion protection of aluminum pigments by sol-gel coatings[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49:3 325-3 332.
- [7]Marquez M, Grady BP, Robb I. Different methods for surface modification of hydrophilic particulates with polymers[J]. *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, 266:18-31.
- [8]Li LJ, Pi PH, Wen XF, *et al.* Optimization of sol-gel coatings on the surface of aluminum pigments for corrosion protection[J]. *Corrosion Science* 2008, 50 (3), 795-803.
- [9]Crist BV. Handbook of the Elements and Native Oxides[M]. XPS International, Inc. , 1999:59.
- [10]Klopprogge J T, Duong LV, Wood BJ, *et al.* XPS study of the major minerals in bauxite: gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 296 (2): 572-576.

EFFECT OF COLLECTION PERIOD ON STORAGE OF MUZAO JUJUBE

XU Mu-dan, LIU Qing, LIU Yan, ZENG Ling-jun
(School of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The storage effect was studied about collection period on muzao jujube. The muzao jujubes were picked on stage of half-red and red respectively, then packed in 0.03 mm PE bags after pre-cooling, and stored at $-1\sim+1\text{ }^{\circ}\text{C}$ refrigerator. The results showed that half-red muzao jujubes were keeping a long time than red, the content of Vc was up to 425.32 mg/100 g on 60 day during storage, the content of total sugar and acid had kept a higher level. From the view of nutrition, the effect of half-red muzao jujube can have a better nutrition than red, which were suitable for season sales and processing.

Key words: muzao jujube; collection period; storage

CLC Number: S379 **Document Code:** A

0 Introductions

Muzao jujube is the kind of date, which another name is luliang jujube of mother. They mainly locate in Luliang region of Shanxi Province and Yulin region of Shaanxi Province along the Yellow River, which is the local cultivars and its annual output is more than 130 million kilograms of fresh dates^[1]. Muzao jujube has a large fruit and beautiful color, appropriate sweet and sour, dense flesh texture, and less moisture content. After picking they are vulnerable to dehydration, softening, alcohol-based and decay, meanwhile they are not lasting storage. The important technical measure of ensuring fruits and vegetables' quality and extension postharvest life is timely harvested. Different collection periods of muzao jujubes' physiological changes in low-temperature conditions were studied, to determine the best collection period and the method of keeping freshness. It can provide the necessary technique and theoretical basis for achieving the long-term storage and processing.

1 Materials and Methods

1.1 Materials

Muzao Jujube (Yulin Jiaxian), 3,5-dinitro salicylic acid (Chengdu Kelong Chemical Reagent Factory, chemical pure), NaOH (Tianda Chemical Reagent Factory of Tianjin Dongli region, AR), 2,6-dichloro-indophenol (U. S. Sigma Company, chemical pure), K_2CrO_4 (Fuchen Chemical Reagent Factory of Tianjin, chemical pure).

1.2 Experimental methods

Muzao jujubes were picked respectively on the morning in September 23 and October 13, 2009 by

* 收稿日期:2010-04-03
作者简介:许牡丹(1963—),女,陕西省泾阳县人,教授,硕士,研究方向:果蔬加工与保鲜
基金项目:陕西省科技攻关项目(2008K03—15)

hand in Shaanxi Yulin Jiaxian along the Yellow River Beach, which were half-red stage and red stage dates, jujube stems were preserved well. They were pre-cooled 24 h after picking, removing disease, injury and bad dates, and then packed in the thickness of 0.03 mm PE fresh packaging bags. Each bag loaded 500 g dates, and each treatment repeated five times. They were stored in $-1 \sim +1$ °C refrigerator. The initial indicators were three days of jujube indicators after harvesting, measuring indicators once every 10 days, taking 5 to 10 dates every time, determining physiological parameters according to quartation after pulp mixing.

1.3 Detection of indicator methodologies

(1)Total sugar: 3,5-dinitrosalicylic acid assay^[2].

(2)Vc: 2, 6-dichloro-indophenol method^[2].

(3)Total acid: direct titration^[2].

(4)Ethanol: potassium dichromate oxidation method^[3].

(5)Sensory indicators: hardness determined with the GY-1 hardness measurements, each treatment determined five fruits, correspond to the jujube surface peeled and every one determined 2 times. The probe entered into the flesh in the norm of 0.5 cm, the measured hardness was relative value, and then averaged 10 times hardness as the treatment value. Weight loss: the weight loss rate was determined the pre-storage weight and the end of storage weight. The changes were scaled as soft fruit rates, sensory and flavor varieties for the quality of jujube during storage.

2 Result and Discussion

2.1 Effect of collection period on the total sugar content of muzao jujube

Jujubes' total carbohydrate included galactose, rhamnose, glucose and sucrose and so on. The total sugar content is a dynamic changeable process during preservation, a part of sugar will be consumed by respiration, and the other will be supplied owing to starch hydrolysis of polysaccharides during storage. The changing of total sugar content about different collection period of muzao jujubes shows in Fig. 1 in low temperature during storage.

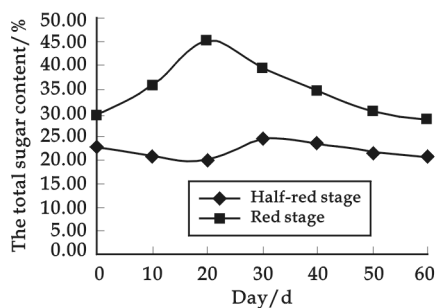


Fig. 1 Variation of total sugar content

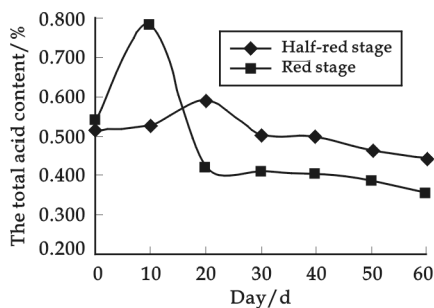


Fig. 2 Variation of total acid content

Fig. 1 shows that the total sugar content of all-red jujube is higher than half-red jujube. The total sugar content of all-red jujube was the highest on 20 day, it was up to 45.29%, which may be starch and cellulose hydrolyzed single sugar is greater than the amount of consumed sugar being of breath. After then the single sugar of jujube constantly being consumed, but it dose not add through the hydrolytic of the starch, cellulose and so on, and then the total sugar content continue to decline. Nevertheless, the total sugar content of half-red jujube achieved the tiptop on 30 day, which was up to 24.41%. The total sugar content of half-red jujube fell to 20.89% on 60 day during storage, and its direction was more stable.

2.2 Effect of collection period on the total acid content of muzao jujube

It contains organic acids for example malic acid, citric acid, t-cis-aconitic acid, succinic acid and fumaric acid and so on. These acids involved in the citric acid cycle during storage, thus constantly being consumed. The changing of total acid content about different collection period of muzao jujubes shows in Fig. 2 in low temperature during storage.

Fig. 2 shows that the total acid content of all-red jujube is higher than half-red jujube. The total acid content of all-red jujube rose to 0.780% on 10 day during storage, and followed by gradually declining. The acid content decreased to 0.357% on 60 day. However, the total acid of half-red jujube presented first and then decreased, which reached the highest as 0.590% during storage to 20 days, and it decreased to 0.442% to 60 days.

2.3 Effect of collection period on Vc content of muzao jujube

Vc content is abundant in muzao jujube, ranking first among all the cultivation of fruit, its laudatory is "The King of Vc". Vc is vulnerable to oxidative degradation in the fruits and vegetables. The changing of Vc content about different collection period of muzao jujubes shows in Fig. 3 in low temperature during storage.

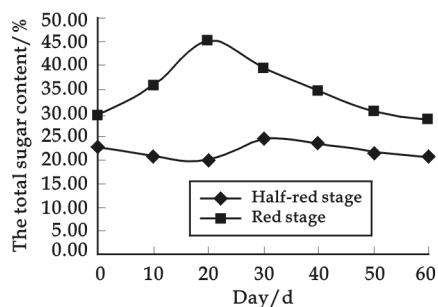


Fig. 3 Variation of Vc content

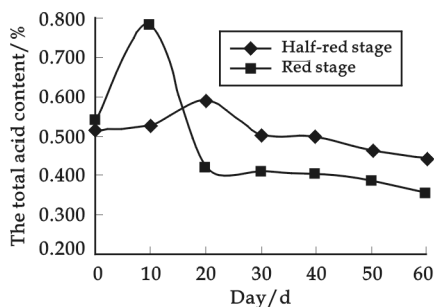


Fig. 4 Variation of ethanol content

Fig. 3 shows that Vc content of all-red stage dates declined as the extension of storage period, whose initial Vc was lower than Vc content of half-red jujube, and it can low 82.16 mg/100 g. Comparing with the original value, it reduced by 79.21% on 60 days during storage. But Vc content of half-red jujube rose first and then dropped during storage, which achieved the maximum of 571.72 mg/100 g to 30 days. Relative to the initial Vc, it decreased by 13.62% on 60 day during storage.

2.4 Effect of collection period on ethanol content of muzao jujube

Many studies have shown that dates were most likely to occurring anaerobic respiration and then produced ethanol in virtue of compact flesh during storage, resulting in wines of date and thus speeding up intenerate and decay. The changing of ethanol content about different collection period of muzao jujubes shows in Fig. 4 in low temperature during storage.

Fig. 4 shows that the ethanol content of muzao jujube increased as the extension of storage period. The phenomenon that the ethanol content of red stage muzao jujube increased was very clear. The ethanol content was up to 0.740 mg/kg on 60 day. Whereas the ethanol content of half-red muzao jujube was 0.198 mg/kg on 60 day during storage.

2.5 The changing of sensory characteristics of muzao jujube during storage

The sensory variation of date manifested as a result of maturity and aging during storage. Hardness would constantly decline as a result that the original pectin and cellulose hydrolyzed. Dates are easy to lose water and accumulate ethanol, it shows that peel shrink on appearance and smell the flavor of etha-

nol. Due with the continuing aging, the jujube will mildew and rot, because the ability to resist microbial invasion dropped. Therefore, indexes such as hardness, fruit-soften rate and weight loss are representative of the extent of aging date, it can be judged effects of preservation from the sensory.

**Tab. 1 Variation of sensory characteristics about collection period
on 60 days in low temperature during storage**

Treatment	Hardness /10 ⁵ Pa	Fruit-soften rate/%	Weight loss rate/%	Appearance quality and flavor
Red stage	5. 9	78	12. 0	Dark red pericarp, light brown flesh, softening serious, serious flavor of ethanol, some spoiled Peel red pericarp, yellow flesh, some softening, slight flavor of ethanol, little rotten
Half-red atage	11. 3	35	10. 1	

Tab. 1 shows that all-red muzao jujube was poorer than the half-red jujube on sensory and flavor on 60 days during storage, which is not conducive to store and process due to serious rotten and soften, meanwhile it had a clear flavor of ethanol.

3 Conclusions

The results showed that half-red muzao jujubes were more storable than red stage jujubes, besides BAN Zhao-jun^[4] and others considered that the eight mature Lingwu had the best effect of comprehensive preservation. Every nutritional quality of half-red stage jujubes changed a little during storage, especially the content of Vc kept relatively higher level, and the rate of fruit-soften was less the half than that of red, meanwhile the sensory characteristics changed little. From the view of whole effect, the stage of half-red jujube would be suitable for season sales and processing. This will provide the best basis of collection period for preservation and processing of muzao jujubes.

References

[1] WANG Wen-sheng, JI Qian-long, YANG Shao-yan. Research of techniques of storage and fresh-keeping of muzao jujube in Lin county of Shanxi province[J]. Preservation and Processing, 2007, 41(4):16-18.

[2] Dalian Institute of Light Industry, South China University of Technology, Zhengzhou Institute of Light Industry, *et al.* Food Analysis[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1996:118-289.

[3] Standards Press of China Compiled First Editing Room. Food Industry Standard of Chinese Compilation. Fruits, Vegetables and Their Products[M]. Beijing: China Standard Press, 2003:443-444.

[4] BAN Zhao-jun, LI Li, XI Hong-li,*et al.* Research of different maturity of Lingwu long dates in low temperature storage[J]. Chinese Fruit Trees, 2009,(2):17-21.

采收期对木枣贮藏效果的影响

许牡丹, 刘 青, 刘 艳, 曾令军
(陕西科技大学生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究了不同采收期对木枣贮藏效果的影响. 分别于半红期和全红期采摘, 预冷后装入 0. 03 mm PE 袋中于-1~+1 ℃冰箱内贮藏. 实验结果表明, 半红期比全红期采摘的木枣耐贮, 贮藏 60 d 时 Vc 含量高达 425. 32 mg/100 g, 总糖和总酸也能保持较高的水平. 从营养保持上看, 半红期采摘的木枣比全红期的木枣保持较高的含量, 更适合贮藏加工和反季节销售.

关键词:木枣; 采收期; 贮藏

中图法分类号:S379 **文献标识码:** A

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0017-05

FABRICATION AND PROPERTIES OF MICROENCAPSULATED PHASE CHANGE MATERIAL CONTAINING PARAFFIN BY USING DIFFERENT TYPES OF SMA AS EMULSIFIER

XU Meng-yi, LIN Shu-le, PI Pi-hui, WEN Xiu-fang, CHENG Jiang, YANG Zhuo-ru

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Microencapsulated phase change materials(MicroPCMs) based on paraffin core and melamine-formaldehyde(MF) resin shell are synthesized by *in situ* polymerization method using different styrene-maleic anhydride(SMA) copolymers as emulsifiers. The morphology investigation suggested that the low molecular weight of HSMA made the globular surface becomes rougher, while a higher molecular weight resulted in a smoother and more compact surface. The particle size distribution showed that with increasing the molecular weight of HSMA, the capsule average diameter decreased and their size distribution became narrower. The thermal stability of microPCMs increases slightly with the increasing of the molecular weight of HSMA emulsion.

Key words: microcapsules; phase change materials; paraffin; etherifying agents; morphology; properties

CLC Number: TQ050.4

Document Code: A

0 Introduction

Phase change materials(PCMs), i. e., eutectic salts, paraffin^[1], aliphatic polyether etc., can absorb, store, and release large amounts of latent heat over a defined temperature range while undergoing phase changes, and their application in thermal energy storage has been well known in many fields^[2,3]. However, due to their inherent characteristics, many PCMs are difficult to handle in practical application. Microcapsules are tiny particles that the core materials are surrounded by a coating or shell^[4]. Microencapsulation of PCMs have provided an interesting alternative for using PCMs in manufacture of thermo-regulated fibers^[5,6], foams^[7], building materials, and solar and nuclear energy storage systems etc. in recent years.

MicroPCMs have been synthesized with melamine-formaldehyde(MF)^[8], urea-melamine-formaldehyde polymer (UMF)^[9], polyurethane polymer (PU)^[10,11], and polymethylmethacrylate (PMMA)^[12] etc. as shell materials. As the MF has good seal tightness and endurance, acid and alkaline resistance, fire resistance and microencapsulation of MF is easy to handle compared to other polymer, MF is more often used as shell material in the field of microPCMs. In this study, a series of micro-PCMs were prepared by *in situ* polymerization using melamine-formaldehyde(MF) as shell and paraffin as core. The effects of different alcohols as etherifying agents adding into MF prepolymer on the surface morphology

* 收稿日期:2010-03-26

作者简介:徐梦漪(1984—),女,湖北省武汉市人,在读博士生,研究方向:精细化工

and phase change behaviors were systematically studied.

1 Experimental

1.1 Materials

Melamine (A. R.) and formaldehyde (37wt% aqueous, A. R.) were used as monomers; paraffin wax with a phase change temperature range 56~58 °C was used as core material. SMA (three types, showned in Tab. 1) was employed as an emulsifier. Triethylamine (A. R.) and glacial acetic acid (A. R.) were used to adjust the pH value.

1.2 Fabrication of microcapsules

1.2.1 Preparation of copolymer emulsifier

SMA powder(10.0 g) was dissolved in 90 g of 3wt% sodium hydroxide solution under stirring at 80 °C for 3 h, deriving a transparent solution about 10wt%, denoted as HSMA.

Tab. 1 Molecular weight of different types SMA emulsifier

Emulsifier type	Supplier	M_n	M_w	D
SMA1000P	Sartomer Company	2 000	5 500	2.75
SMA S	Prepared by ourself	7 802	17 210	2.21
Scripset 520	HERCULES Company	89 743	350 000	3.9

1.2.2 Synthesis of precursor

The precursor was prepared by mixing 6.3 g of melamine, 11.5 mL of formaldehyde and 20 mL of dis-
tilled water. The mixture was adjusted to pH 7.5 with triethylamine and

stirred at 60 °C till the suspension became clearly transparent, then the reaction mixture was cooled down to ambient temperature.

1.2.3 Synthesis of capsules

The encapsulation of the paraffin wax was carried out by an *in situ* polymerization. After a given amount of HSMA solution was dissolved in 50 mL of water, the solution was heated to 80 °C. Paraffin melt (10.8 g) was dispersed into the aqueous solution with a homomixer at a stirring speed of 1 200 r/min for 30 min. Then the pH of the emulsion was adjusted to 5.5 with glacial acetic acid and cooled down to 60 °C. After all of the prepolymer was added into the emulsion, the mixture was continued to stir for 120 min. Then the pH of the emulsion was adjusted to 9.0 with triethylamine. The resultant dispersion was cooled down to ambient temperature. After a sequential treatment including filtration, wash with water and drying at 60 °C in a vacuum oven, the PCM capsules were obtained.

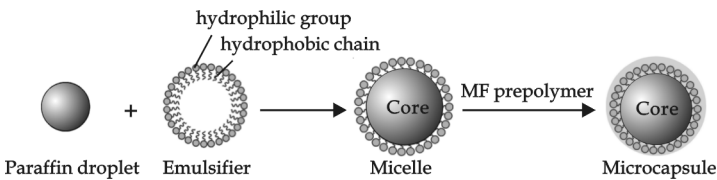


Fig. 1 Schematic formation of microcapsules based on paraffin core and MF shell through *in situ* polymerization

1.3 Characterization

FT-IR transmittance of paraffin and microcapsules were obtained by using a Bruker Vector 33 spectrometer at room temperature. The morphology and average particle size of the capsules were characterized using a Hitachi S-3700N scanning electronic microscope (SEM), operated at an accelerating voltage of 15 kV. The particle size distribution was obtained by using a Mettler Toledo FBRM® D600. The phase change properties of the dried microcapsules were obtained by using a TA Q200 differential scanning calorimeter (DSC) at a heating rate of 5 °C • min⁻¹ in a nitrogen atmosphere.

2 Results and Discussion

2.1 Fabrication of microcapsules

The synthesis scheme of the microcapsules is shown in Fig. 1.

2.2 FTIR spectra

The composition of the microcapsules was characterized as shown in Fig. 2. The broad peak around $3\,700\sim3\,200\text{ cm}^{-1}$ is associated with hydroxyl, imino and amino stretching. The multiple absorption peaks around $3\,000\sim2\,800\text{ cm}^{-1}$ are attributed to the aliphatic C-H stretching vibration and the C=N multiple stretching one in the triazine ring, which is also associated to the peak at $1\,560\text{ cm}^{-1}$. At $1\,490\text{ cm}^{-1}$ and $1\,360\text{ cm}^{-1}$, there are two absorption peaks shown due to the bending vibration of the group of CH_2 . The absorption peak at 810 cm^{-1} is attributed to the stretching vibration of triazine ring, and the one at 717 cm^{-1} is assigned to the in-plane rocking vibration of the methylene group. The FTIR spectrum of paraffin is also displayed as a reference in Fig. 2(a). And all of the characteristic peaks for paraffin can be easily figure out in the spectra of the microcapsules, meaning the success of encapsulation by MF copolymer.

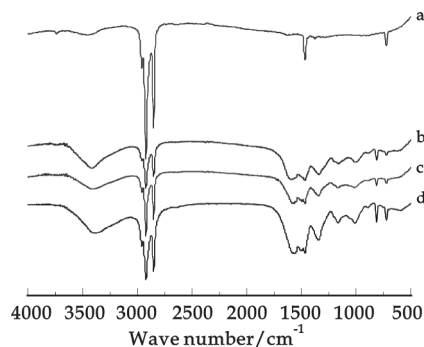


Fig. 2 FTIR spectra of bulk paraffin and the microcapsules: (a) paraffin; (b) with HSMA 1000P; (c) HSMA S; and (d) HSMA 520

2.3 Morphology

Fig. 3 shows the images of the microcapsules prepared by using different HSMA as emulsifier. It can be seen from Fig. 3(a) that the microcapsules prepared with low molecular weight are loose and irregular. Fig. 3(b) shows that the surfaces of microcapsules are smoother as shown in Fig. 3(a). As is seen from Fig. 3(c), by using the high molecular weight HSMA emulsion resulted in a smoothest surface. It can be deduced that the entire MF prepolymer were nearly deposited on the surface of core materials with the help of charge effect of anionic SMA emulsifier, and the higher molecular weight the HSMA emulsion has, the easier MF prepolymer will deposit.

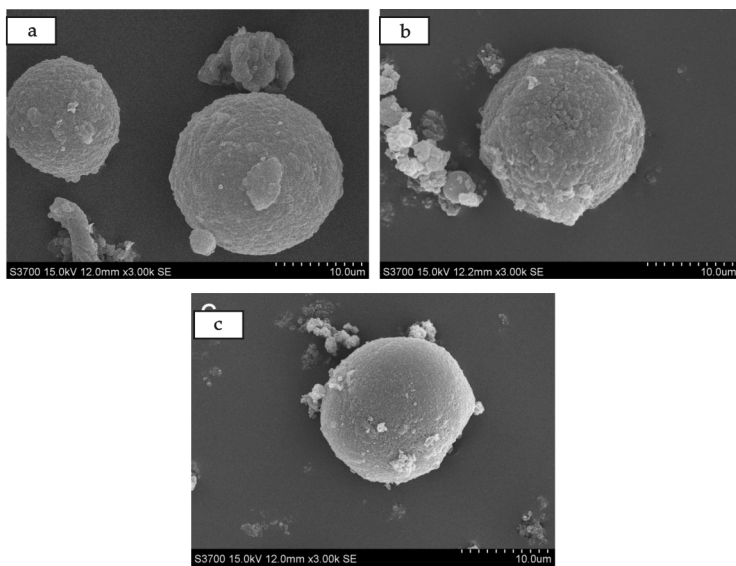


Fig. 3 SEM images of the microcapsules by using (a) HSMA 1000P; (b) HSMA S; and (c) HSMA 520

As a result, by using HSMA with high molecular weight can conduct a smoother surface.

The particle size is very important in practical application, and herein it is mainly controlled by adjusting the feeding type of HSMA at a given amount. Fig. 4 shows the effect of HSMA type on particle size and distribution of the PCM capsule. With increasing the molecular weight of HSMA, the capsule

average diameter decreased and their size distribution became narrower. Their size analysis is consistent with SEM results.

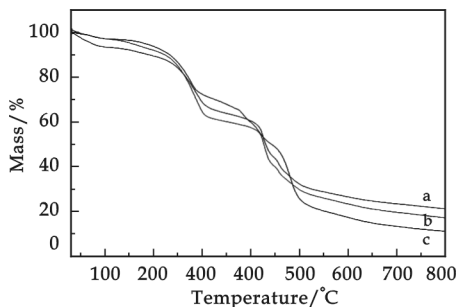


Fig. 4 Particle size distribution plots when the reaction finished with different SMA emulsifiers

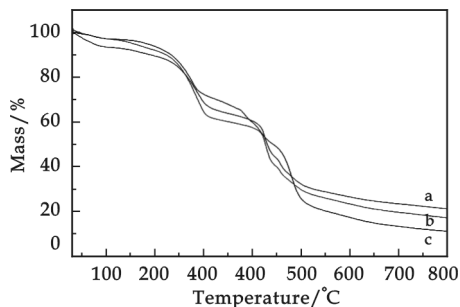


Fig. 5 TG curves of the microcapsules by using (a) HSMA 520; (b) HSMA S; (c) HSMA 1000P

2.4 Phase change behaviors of microcapsules

Fig. 5 shows the TG curves of microcapsules by using different HSMA emulsions. In Fig. 5 shows that there are two steps of significant mass loss starting from 170 to 500 °C, respectively. The first step can be attributed to the evaporation of the core material paraffin and some reagent. And the mass loss of the second step can be attributed to the decomposition of MF resin. It can be seen from Fig. 5(a) that the two extrapolated onset temperature are 253.7 °C and 416.8 °C. In Fig. 5(b) that are 239.7 °C and 414.9 °C, which are slightly lower than that of Fig. 5(a), and slightly higher than that of Fig. 5(a) with 234.4 °C and 407.2 °C.

According to the analysis of TG curves, the thermal stability of microPCMs increases slightly with the increasing of the molecular weight of HSMA emulsion.

3 Conclusion

In conclusion, the micro-PCMs based on paraffin core and MF shell with different HSMA emulsion have been synthesized by *in situ* polymerization method. Microcapsules have an average diameter about 10 μm and with regularly spherical shape. The morphology investigation suggested that the low molecular weight of HSMA made the globular surface becomes rougher, while a higher molecular weight resulted in a smoother and more compact surface. The thermal stability of microPCMs increases slightly with the increasing of the molecular weight of HSMA emulsion.

References

- [1] M. Hadjieva, St. Kanev, J. Argirov. Thermophysical properties of some paraffins applicable to thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1992, 27(2):181-187.
- [2] Macit Toksoy, Zafer Ilken. The effects of phase change during the stand-by period in latent heat energy storage systems[J]. Solar Energy, 1991, 47(2):69-73.
- [3] A. Abhat. Low temperature latent heat thermal energy storage; heat storage materials[J]. Solar Energy, 1983, 30(4):313-332.
- [4] S. Benita. Microencapsulation; Methods and Industrial Applications[M]. Marcel Dekker, Inc., New York, 1996:1-3.
- [5] Gordon Nelson. Application of microencapsulation in textiles[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242(1-2):55-62.
- [6] S. Mondal. Phase change materials for smart textiles—An overview[J]. Applied Thermal Engineering, 2008, 28(11-12):1 536-1 550.
- [7] M. You, X. X. Zhang, W. Li, X. C. Wang. Effects of microPCMs on the fabrication of microPCMs/polyurethane composite foams

- [J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 472(1-2):20-24.
- [8]LI Wei, ZHANG Xing-xiang, WANG Xue-chen, *et al.* Preparation and characterization of microencapsulated phase change material with low remnant formaldehyde content[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 106(2-3):437-442.
- [9]ZHANG Xing-xiang, FAN Yao-feng, TAO Xiao-ming, *et al.* Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated *n*-alkanes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 281(2):299-306.
- [10]SU Jun-feng, WANG Li-xin, REN Li. Synthesis of polyurethane microPCMs containing *n*-octadecane by interfacial polycondensation: Influence of styrene-maleic anhydride as a surfactant[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 299(1-3):268-275.
- [11]ZHANG Huan-zhi, WANG Xiao-dong. Synthesis and properties of microencapsulated *n*-octadecane with polyurea shells containing different soft segments for heat energy storage and thermal regulation[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(8):1366-1376.
- [12]Cemil Alkan, Ahmet Sart, Ali Karaipekli, *et al.* Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(1):143-147.

不同类型 SMA 乳化剂对石蜡相变微胶囊形貌和性能的影响

徐梦漪，林书乐，皮丕辉，文秀芳，程江，杨卓如

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510641)

摘 要:采用不同相对分子质量的 HSMA 为乳化剂,通过原位聚合法制备了以石蜡为芯材、三聚氰胺-甲醛树脂(MF 树脂)为壁材的相变微胶囊。研究表明,使用高相对分子质量的 HSMA 为乳化剂制得的微胶囊成球性好,表面光滑,粒径小,分布较窄;使用低相对分子质量的 HSMA 为乳化剂制得的微胶囊表面粗糙,粒径大,分布较宽;随着 HSMA 相对分子质量的增加,制得微胶囊的热稳定性提高。

关键词:微胶囊;相变材料;石蜡;表面形貌;性能

中图法分类号: TQ050.4 文献标识码: A

(上接第 12 页)

双层包覆铝颜料的制备及表征

高爱环^{1,2}, 皮丕辉¹, 文秀芳¹, 郑大峰¹, 蔡智奇¹, 程江¹, 杨卓如¹

(1. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640; 2. 肇庆学院化学化工学院, 广东 肇庆 526061)

摘要:先运用溶胶-凝胶法在铝颜料表面包覆了乙烯基活化的二氧化硅,然后通过原位聚合在铝颜料表面接枝包覆聚丙烯酸酯,制备了双层包覆型铝颜料.采用 FTIR、XPS、BET 和 SEM 等测试方法表征了包覆型铝颜料的表面形貌,用胶带撕拉实验测试了铝颜料在涂层中的粘附性,通过测量含铝颜料涂层的明度值 L 探讨了包覆及泡酸实验对铝颜料金属光泽的影响.实验结果表明二氧化硅和聚丙烯酸酯双层包覆型铝颜料的耐腐蚀性和与树脂相容性均得以提高,而铝颜料的金属光泽也保持的较好.

关键词: 包覆铝颜料; 聚丙烯酸酯; SiO_2 ; 原位聚合; 耐腐蚀性; 附着力

中图分类号:TQ624 文献标识码:A

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0022-06

OVERVIEW OF DATA-DRIVEN TIME SERIES FORECASTING METHODS

ZHANG Wei¹, ZHANG Feng²

(1. 402 Unit, The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China; 2. School of Papermaking Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Time series, time series forecasting and its methods is expounded; the main content of quantitative analysis of time series forecasting——data-driven time series forecasting methods is explored to most extent. Meanwhile, forecasting principles, characteristics, key techniques and research hotspots are analyzed, based this, suitability, development trend are summarized for the data-driven time series forecasting methods.
Key words: data-driven time series forecasting methods; forecasting principles; forecasting characteristics; forecasting suitability
CLC number: TP277 **Document Code:** A

0 Introduction

Data-Driven Time Series Forecasting, whose knowledge information can be dug from historical data with characteristics of less prior knowledge, advanced forecasting theory, high identification precision, is suitable for its quantitative analysis of nonlinearity, time-varying and complexity.

The time series refers to series of numbers: $t_i (i=1, 2, \cdots, n)$ which is arranged in time order $x(t_1), x(t_2), \cdots, x(t_n)$; and the time series forecasting, by formulating and analyzing the previous time series of forecasting variables to establish the forecasting model which can reflects law of variation, is to obtain the predicting variable future behavior under certain principle and range of accuracy by extensibility or analogy of the forecasting model. The different time series have different changing laws, such as trend change, cyclical change, circling change, random change, etc.. The Data-Driven Time Series Forecasting is main content of the quantitative analysis of the time series forecasting, including ARMA, chaotic, gray model, fuzzy logic, support vector machine(SVM), neural network and combining model forecasting, etc.. These kinds have different characters and applicability. When choosing the Data-Driven Time Series Forecasting Models and methods, we should have an integrated consideration of advantages and disadvantages of them. In a word, there are no absolutely applicable forecasting model and approach; and it can't ignore its applicability to evaluate the effect of forecasting models and methods, too.

1 The Data-Driven Time Series Forecasting Method

1.1 ARMA (AR,MA) Model Forecasting

In the seventies of last century, Box-Jenkins Algorithm laid the foundation of classical time series forecasting which is to establish forecasting model by estimating linear model parameters essentially. Box G E P and Jenkins G both carried on mass discussion on the time series statistic model and its applied examples in forecasting, evaluation, related modeling, control, etc. in their monographs where they talked over stationary process of multidimensional variable and likelihood functional features based on AR model, state-space model and Nonlinear Long Memory Model(NLMM). Box G E P *et al* conducted more study on statistic models(including ARMA) and found out that some of white noise is the non-related error series; if the parameters are known, the random noise sequence can be calculated by observation, i. e. residual error. If the model is chosen felicitously, self correlation function of the error is ze-

* 收稿日期:2009-12-12
作者简介:张 伟(1966—),女,黑龙江省庆安县人,副教授,博士,研究方向:智能计算及应用
基金项目:国家自然科学基金重点课题(No. 60736026),教育部新世纪优秀人才资助计划项目

ro. Later, some scholars determined noise-containing ARMA regression model by Kalman filtering technique, to lay the foundation of theory of the model maximum likelihood estimation. Stabilization of non-stationary time series is put forth, minimalist expression of recording earthquake acceleration is drafted by ARMA model, results shows high anastomoses of location and features. Season model is set forth in the period, the basic idea of which is that the time series can be uniquely decomposed into several irrelevant ones, and in every series there are different seasonality, tendency and irregular Gaussian noise, and the ARIMA model may be used to forecast for every series. In our country, scholars started theoretical research and practical application. HUANG Qinq-ing *et al* deduced the right and complete $ARMA(p, q)$ spectral estimation formula. The Break Pane Law's leakage error resulted from the data extension can be avoided by the application of the modern spectral estimation. LIU Qiang *et al*^[1] conducted process of the stabilization of network scale data, established the ARAM(2, 1) forecasting model of network flow, and forecasted time exceeding threshold and probability.

The ARMA model forecasting theory is relative mature with a simple way of model while its modeling precision and the complications of model orders and parameter estimation should be considered necessarily. It is hot point of ARMA research how to extend application of model to satisfy the demands of the non-stationary time series forecasting.

1.2 Chaotic Time Series Forecasting

The Chaotic Theory is the core of the theory to interpret the nonlinear system of diversity and multi-resolution and deduct specific non-periodic results in the way of simple model. The basic idea of the Chaotic Time Series Forecasting can be understood as the reverse response of the theory, i. e. information affecting the system evolutionary is implied in a certain systematic component development, and if reconstructing the state space, the changing law of the system can be restored. The chaotic system can well define very complicated track system produced by law. In 1980, Tankens^[2] proved that as one new dimension for some fixed-time delay point of a systematic component, if finding out the optimal embedding dimension, the changing law of the component shall be restored so that one dimension time series arranged along time axis by the way of reconstructing phase space can restore attractors to reflect the features of the chaotic system. The chaotic forecasting is fit to process systematic predicting problems of the chaotic feature information with uncertainty, imperfect, redundancy and nonlinear. For examples, Farmer J D *et al* made use of the local approximation nonlinear mapping and use delay coordinate to embed the time series into state space so as to conduct short-time forecasting and methodical error evaluation. In 1990, a short-time forecasting is achieved for quantities of measles, varicella, and alga through the chaotic dynamic systematic track. Pseudo-nearest-neighbor delay time embedding techniques is used to reconstruct state space, local forecasting model of topological neighbor time evolution in the reconstructed phase-space is proposed, and the effectiveness of the approach is verified. Chinese scholars mainly studied in succession analyzing chaotic numerical features of Lyapunov index law, introducing space distance into phase-space reconstruction in order to eliminate noise impact on forecasting model, the maximum delay time dimension in the chaotic multi-step predictive model, and establishing reconstructing state-space neural network predictive model by use of wavelet transformation to reconstruct chaotic smooth attractors.

The studies show that it should analyze specific features of the time series when selecting forecasting models, and master the essence of chaotic forecasting and its sphere of application for accuracy. Next directions further exploring include embedding dimension; there still are not unified standards in choices of the embedding dimension, delay time point; great amount of modeling data. Many chaotic attractors may exist in the system.

1.3 Gray Time Series Forecasting

The scholar Deng Ju-long of our country proposed the Gray Theory. The Gray Forecasting Modeling can be classified into three steps: the first step, conduct the analysis of the Grey Relational Grade by distinguishing the difference of developing trend among factors in the system; the second step, conduct generation treatment for original data to find the system changing law so as to generate data sequence more regularly; the third step, establish relevant differential equation to treat reversely on forecasting value and forecast the future. The Grey Forecasting Model provides a method to forecast a system in which there are both known information and uncertain factors. The Forecasting Method is to forecast characteristic quantity or the time reaching characteristic quantity by adopting a series of numerical

structures gray forecasting model through equal-time observation which can reflect object features. In 1988, WU Ya *et al*^[3] analyzed GM(1,1) model features and suitability, and combined it with AR, resolved effectively production index of the light industry development in our country. Some scholars in other countries also discussed in detail the characteristics of gray and its forecasting, explaining its validity compared with other method when resolving forecasting issues of the economic time series in the Gray Theory. Through gray forecasting research, scholars aimed at some probable accidents around a deep foundation pit, transaction trend of future trading, and exchange rate movement.

The Gray Forecasting is good at processing less data and poor information; but Gray Theory is still needed to improve in the gray measures, sequential operators, relational grade measures, residual revision, etc.. Combining with hierarchy, neural network techniques and improving its applicability and forecasting accuracy are the research trend in the near future.

1.4 Fuzzy Logic Time Series Forecasting

Fuzzy Theory (Zadeh L A, 1965) became a major tool used to research “the extension of definition of uncertainty”, “the occurrence of conditions and incidents of uncertainty”, etc.. The theory can be used to describe the characteristics of dynamic system by the fuzzy inference rules, which particular advantages in dealing with uncertain and complicated information. The Fuzzy Inference Rule is the way of “IF-Then”, which can get the active set by conditional inference. The condition and action can be expressed as the quantification set of the fuzzy language. The steps of making use of the Fuzzy Theory to establish forecasting are as follows:

Step 1: define the fuzzy set range based on the priori knowledge;

Step 2: make the original data fuzzy to get descriptions within the fuzzy set;

Step 3: according to experience or a certain principle, study and establish the fuzzy logic, i. e. some fuzzy inference rule set;

Step 4: input the fuzzy and conduct the statistics for the relation of fuzzy logic in order to get inference result of the fuzzy rule corresponding to maximum degree of membership;

Step 5: defuzzification for inference result, and get the practical result.

This kind of fuzzy forecasting modeling is to establish input and output congruent relationship through fuzzy system and its key technique is to build the fuzzy rule set. In 1993, based on Fuzzy Theory, Song Q *et al*^[4] defined multi-orders fuzzy time series, studied its properties, and introduced fuzzy relation equation to establish Fuzzy Forecasting Model of Number of New Student Entrance for Alabama University. Furthermore, the fuzzy theory forecasting is used in number of teachers, government expenditures and exchange rates, the fuzzy arithmetic and the fuzzy relation should be introduced into the above problem, which error of test set illustrated robustness of forecasting model. Based on characteristics that in compact set the fuzzy system can approximate in random to nonlinear continuous function, technology of Takagi-Sugeno Fuzzy Rule set by combining the fuzzy theory with Genetic Algorithm (GA) is applied to the non-stationary time series forecasting. At the same time, the research of model solving was carried through QP problem solving, a new fuzzy time series model is built by linear equation with the fuzzy coefficient real variables. The fuzzy forecasting of the morbid, complicated, nonlinear problems is also realized, its main technology contains online fuzzy competitive learning method is used to divide fuzzy input space of input variables, Kallman filtering is used to estimate fuzzy model parameters.

However, some issues also are exposed such as quantitative levels of the fuzzy inference, accuracy of forecasting, etc.. LI Yu-ling *et al*^[5] defined the small patch for accuracy rules, and defined the large patch for fuzzy or interference rules, and found and regulated the rule patch with hierarchy and supervision learning so as to improve the fuzzy accuracy. Obviously, there is needed further to study how to form the fuzzy inference rule set and its relevant universe of discourse, fuzzy set. In addition, the fuzzy forecasting is dependent on the priori knowledge of concrete issues. Thus, its application is limited.

1.5 Neural Network Time Series Forecasting

It is a start of neural network research since Psychologist McCulloch W S and mathematician Pitts W put forth the neuron mathematical model in 1943. The neural networks have realized memory, optimizing computation, association inference, and processing function with stronger self-taught habit, robustness and fault-tolerance by the weight distribution restoration and self-adapting regulation. Hopfield J J expounded on criterion of the network stability theoretically, offered the electronic circuit physical

realization for the neural network. This is a milestone for neural network research. Soon after, background of IBM daily stock profit^[6], the short-term load of the large-scale electrical power system, Nile flow forecasting are successful in combination and network recursion training strategy to establish forecasting model. The nineties saw heyday of Chinese scholars' the applied research, for instances, neural network and its extrapolation ability is used to forecast successfully the amount of hydrogen in chloride in chlor-alkali electrolysis process. The technology composed of neural networks, forecasting techniques, fault diagnosis expert system is used to build fault forecasting system of gas route of space propulsion system. The multi-identified-function orthogonal wavelet is introduced into activation function, the neural network forecasting model is built for volume of power supply monthly of Beijing-Tianjin-Tangshan Power Grid Net, the forecasting has achieved significant economic benefits.

Until now, there are not common and uniform standard in aspects of number of hidden layers, number of nodes, excitation function, the optimal selection of training strategy theoretically, and it is also a hard problem for the neural network development.

1.6 SVM Time Series Forecasting

In the end of last century, Vapnik V *et al* proposed the SVM based on the optimal principle of structure risk in order to overcome some problems such as “disaster of dimensionality” and “local extremum” in the traditional machine learning which is used in classification, Principal Component Analysis (PCA) and regression. The time series forecasting is one of the initial SVM research backgrounds. In 1997, Klaus R M *et al*^[7] used the SVM to forecast Machey-Glass and Santiago iron competitive data; they discussed characteristics about the ffl noninductivity loss function and Huber Robustness loss function, also discussed selection and regulation of forecasting model parameters, compared with RBF neural network forecasting in the end. Some scholars studied rational expression approximation of kernel function, and made use of the chaotic time series forecasting to verify SVM regression property. Many new successful applications contain: (1) the super parameters derivation in LSSVM and double space expression of divergent financial time series forecasting model under the Bayesian proof framework; (2) geotechnical structure displacement SVM forecasting with GA combining^[8] is a successful solution on the rolling forecasting of construction-site shift deformation, construction process optimization and stability of rock structure.

With adoption of SVM forecasting, the original data can be mapped to high-dimension (kernel) space from the low-dimension space, and fitting data techniques in regression equation can be used in high-dimension space. The advantage of SVM is the good generalization capability for small samples based on structural risk optimization, so it is suitable for solving complicated nonlinear issues. Currently, the researches focus on how to improve SVM speed, how to increase accuracy of LSSVM and applicability, there are still more researchs which is need on kernel mapping, parameter optimizing, multi-steps forecasting, complementing advantages of different kinds of SVM.

1.7 Combined Time Series Forecasting

Combined Time Series Forecasting is a process that single forecasting value of all kinds of forecasting algorithm to the same process should be integrated to obtain combined forecasting value. Bates J M described the combined forecasting model as:

$$\hat{x}_{n+1}(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \hat{x}_i(t) \quad (1)$$

In the formula (1): $\hat{x}_{n+1}(t)$ is forecasting value from combined forecasting algorithm; α_i stands for weight of single forecasting value, $\alpha_i \leq 1 (i=1, 2, \dots, n)$ and $\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1$. In the early combined forecasting research, scholars realized parameters in the model should be updated with increase of the new information, so linear combined forecasting value is got by distributing Bayesian probability for the each algorithm. Later, the average of several forecasting algorithms substituted combined forecasting value, the applicable condition of the combined forecasting is when single optimal forecasting model obtained through reasoning and recognizing is not ideal. Then, based on forecasting error distribution of models, forecasting value is determined by the special ratio weight under the least forecasting error meanings. Moreover, the un-biasedness and test meanings of the combined forecasting is researched, verification with examples of economic forecasting is conducted. In recent years, studies on the nonlinear combination forecasting have risen rapidly. For instances, the idea that the combination weight information is

stored in neural network with training learning is put forth; fuzzy systematic parameters and fuzzy subset classification is determined by layered structure optimizing algorithm of learning machine, and nonlinear combination forecasting is introduced with T-S fuzzy rules; XIAO Zhi *et al*^[9] determined the chaotic combination forecasting weight in reconstruct-phase space with GA; and other scholars forecast the complicated time series changes by use of SVM regression or Gray-AR to upgrade forecast accuracy.

Whether the linear or nonlinear combination forecasting should establish multi-attribute-decision and optimal combined valuation strategy in their key techniques. But some scholars have questioned the necessity of nonlinear combination forecasting, and thought that forecasting algorithms had fitted fully different features before combining. However, it is further studied on selection and optimization of combined model, combination strategy and forecasting complexity.

1.8 Others time series approaches

In recent years, combination of information process techniques and traditional forecasting approaches has solved complicated time series forecasting problems. For examples: (1) ARIMA with multi-layer neural network in tandem for temperature forecasting; (2) time delay, optimizing search for different-pattern optimal clustering-phase space and classical/augur-type time-hiding pattern recognition techniques^[10] for metal solder forecasting; (3) using rough set approaches and information entropy reducing relevant redundant factors^[11], using neural network fitting electrical power historical load data; (4) attempting nearest neighbor fuzzy C-clustering average to get input space rule number and kernels, using least square method of forgetting-factor to optimize T-S fuzzy model parameter; (5) In Web, using wavelet neural network and AR for stationary series and non-stationary series, finally flow forecasting value is reconstructing output of two series forecasting.

In 2008, ZENG Ming *et al*^[12] established modeling for electricity price and its error forecasting respectively by using SVM and neural network. Based on evidence theory evaluating reliability of the models, to compound model combined weight and realize forecasting for electrical power market finally.

After Kalman filter, the particle filter is put forward. Its basic principle is to use random sample (particles) with relevant weight value to express the needed posterior density, and to use Monte Carlo emulation to complete recursive Bayesian filtering, i. e. using known information to build probability function of the system in order to get the optimal solving of state estimation. Particle filter is fit for time series forecasting of nonlinear and non-Gaussian distribution. Aiming at basic particle filtering diverging because of error accumulation result from system noise, WANG Xue *et al*^[13] made use of Kalman filtering to increase the estimating accuracy of important function so as to reduce distribution error of the posterior probability density, meanwhile, they used state changing trend to update particle status in order to increase predicting accuracy. Immunity optimization is also introduced into the search of “good state” particles, the diversity of particles is beneficial to solve “particles exhaust”. In word, the particle algorithm research Hotpoint focuses on particle update, computing time and accumulating error process. Before using particle filtering and traditional Kalman filtering, we must know the precise model of predicted object, which is limited to application of particle time series forecasting.

The function evolution based on Genetic Evolution Programming starts a new road for the time series forecasting. In 1998, PAN Zheng-jun *et al*^[14] proposed an approach that determines model structure and parameters through genetic learning, i. e. producing initial species group of function individuals by adopting structure codes, making use of selection, intersection, mutation genetic operator to operate structure code individuals so as to obtain the optimal solutions of evolution function. In 2001, Candida *et al*^[15] put forward programming of gene expressions with linear chromosome structuring the head and tail of a gene. The gene genetic operation is reconstruction and revision operation of changes, transformations and spots to chromosome function. The selectivity that the chromosome coding tree form expresses improves the rate of algorithm operation. In 2005, LIAO Yong *et al*^[16] realized Gep-Stock model of the stock changing law with gene programming, the individual codes of which are fixed-length linear string. The optimizing operation is to carry out evolution operation on genomes generated by operational objective codes and obtain the optimal nonlinear entity(model) of forecasted stock rise and drop in the end. Programming of genetic evolution is used for time series forecasting to break the before-hand designated forecasting model with parameter estimation. Modeling has a high training accuracy and almost needn't prior knowledge. But this algorithm is needed further study in individual codes, model evolution operation and model evaluation standard in order to meet the applicable demands.

2 Outlook on Data-Driven Time Series Forecasting

With rapid development of the artificial intelligence such as machine learning, intelligence computation and data digging, Data-Driven Time Series Forecasting has gradually taken shape of a complete and multi-discipline theoretical system integrating with quantitative analysis of the time series forecasting. A number of the successful applications show that information discovery, optimization and process will provide the solid theoretical foundation, stronger forecasting ability and broader applicable space for Data-Driven Time Series Forecasting.

References

[1] LIU Qiang, ZOU Bo-xian. The network flow forecasting based on ARMA model[J]. Journal of Computer Research and Development, 2002, 39(12): 1 645-1 652.

[2] Takens F. Detecting strange attractors in turbulence[J]. Lecture Notes in Mathematics, 1980, 898(2):361-381.

[3] WU Ya, YANG Shu-zi, TAN Jian-hua. Exploration on gray forecasting and time forecasting[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology, 1988, 16(3):27-34.

[4] Song Q, Chissom B S. Forecasting enrollments with fuzzy sets and system[J]. Part I, Fuzzy Set and System, 1993, 54(1):1-9.

[5] LI Yu-ling, ZHANG Wen-sheng, ZENG Ling-quan, *et al.* Load time series forecasting based on additive fuzzy system[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2002, 21(4):23-25.

[6] White H. Economic Forecasting Using Neural Networks: the Case of IBM Daily Stock Return[C]. Neural Networks: Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, San Diego, CA, USA. 1988: 451-498.

[7] Klaus-Robert M, Alex J S, Gunnar R, *et al.* Predicting Time Series with Support Vector Machines[C]. Proceedings of 7th International Conference on Artificial Neural Networks, Springer-Verlay, London, UK,1997: 999-1 004.

[8] ZHAN Hong-bo, FENG Xia-ting. The evolution of nonlinear displacement time series forecast[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2003, 25(4):468-471.

[9] XIAO Zhi, ZHONG Bo, LI Chun-hong. Application of genetic algorithm in economic chaotic combination forecasting[J]. Journal of Chongqing University(Edition of Natural Science), 2002, 25(11):143-146.

[10] Richard J P, Xin F. A new temporal pattern identification method for characterization and forecasting of complex time series events[J]. IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering, 2003, 15(2):339-352.

[11] ZHONG Bo, ZHOU Jia-qi, XIAO Zhi. Electrical power load new forecasting model based on rough set & neural network[J]. Systems Engineering Theory and Practice, 2004, (6):113-119.

[12] ZENG Ming, FENG Yi, LIU Da, Multi-model combination electricity price forecasting based on evidence theory[J]. Journal of Chinese Electric Motor Engineering, 2008, 28(16):84-89.

[13] WANG Xue, WANG Sheng, MA Jun-jie. Radial basis particle filtering state tracking measure algorithm[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2006, 42 (12):21-25.

[14] PAN Zheng-jun, KANG Li-shan, CHEN Yu-ping. Evolutionary Computation[M]. Beijing: Qinghua University Publish House, 1998: 111-123.

[15] Candida F. Gene expression programming: a new adaptive algorithm for solving problems[J]. Complex System, 2001, 13(2):87-129.

[16] LIAO Yong, TANG Chang-jie, YUAN Chang-An, *et al.* Analysis of stock index time series formed based gene expression[J]. Journal of Sichuan University, 2005, 42(5):931-936.

数据驱动型时间序列预测方法综述

张 伟¹, 张 锋²

(1. 第二炮兵工程学院 402 室, 陕西 西安 710025; 2. 陕西科技大学造纸工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:阐述了时间序列、时间序列预测及其方法,研究了时间序列预测定量分析的主要内容——数据驱动型时间序列预测方法,分析了其预测原理、特点、关键技术和研究热点,在此基础上讨论了数据驱动型时间序列预测方法的适用性及发展趋势。

关键词:数据驱动时间序列预测方法; 预测原理; 预测特点; 预测适用性

中图法分类号:TP277

文献标识码:A

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0028-03

热喷涂法制备 Sb 掺杂的 SnO₂ 薄膜

陈小龙¹, 蒲永平¹, 吴胜红², 赵 新¹, 吴海东¹

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 东莞泰阳电子有限公司, 广东 东莞 523325)

摘 要:以 SnCl₄ · 5H₂O 和 SbCl₃ 为原料,采用喷雾热分解法在管状石英玻璃基材上制备出 Sb 掺杂的 SnO₂ 透明导电薄膜,并采用 X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)对薄膜的结构和表面形貌进行了分析,研究了 Sb 掺杂量和喷涂温度对薄膜方阻及结构的影响.结果表明:当 Sb 掺杂量为 6 mol%、成膜温度为 500 ℃ 时,薄膜的方阻达到最低(65Ω/□),结构最致密.

关键词:热喷涂法; 铟掺杂; 二氧化锡薄膜

中图分类号:TQ171 **文献标识码:**A

0 引 言

SnO₂ 薄膜以其良好的可见光透过性和导电性而广泛应用于镀膜玻璃领域^[1,2]. 常见的制备 SnO₂ 薄膜的方法有溅射法、化学气相沉积法、真空蒸镀法、溶胶-凝胶法和热喷涂法等. 其中,热喷涂法具有设备简单、成本低、制备样品快等优点^[3],因而备受研究人员的关注. 随着电子科技的发展,对器件性能提出了更高的要求,更优良的膜性能和更高的电导率是一种必然的发展趋势. 未掺杂的 SnO₂ 薄膜由于载流子浓度很低,因此薄膜的电导率很小,这大大的限制了其应用范围. 人们常采用掺杂的方式提高电导率,但是合适的掺杂量是制备优良样品的关键,目前对提高 SnO₂ 薄膜的电导率研究较多的是在 SnO₂ 中掺入 Sb、F 等,掺 F 的二氧化锡薄膜虽然具有优良的光电性能,但是 F 掺杂的二氧化锡薄膜高温稳定性较差^[4]. Sb 掺杂不但可以大幅度提高 SnO₂ 薄膜的电导率,而且具有优良的高温热稳定性. 本实验采用热喷涂法制备 Sb 掺杂的 SnO₂ 薄膜,研究了不同掺杂浓度以及不同喷涂温度对 SnO₂ 薄膜方阻及膜结构的影响,以期制备高性能的 SnO₂ 薄膜提供理论依据.

1 实 验

1.1 样品的制备

实验所用原料为 SnCl₄ · 5H₂O(CP)、SbCl₃(CP)和纯度为 99% 的酒精. 先将 SnCl₄ · 5H₂O 溶于一定量的无水乙醇中,并在 65 ℃ 搅拌 2 h,使其完全溶解,浓度为 0.4 mol/L;再将 SbCl₃ 溶于无水乙醇中,搅拌使其完全溶解形成透明液,浓度为 0.25 mol/L;然后按照 Sb 掺杂量的要求,把配制好的 SbCl₃ 溶液缓慢滴入已配制好的 SnCl₄ · 5H₂O 溶液中,边滴加边搅拌,配制成 3 mol%、6 mol% 和 9 mol% 3 组 Sb 离子浓度的溶液,搅拌 3 h 后静置待用. 以无水乙醇处理过的石英管作为基材,由热电偶控制喷涂温度,加热装置是自制的立式旋转加热炉,喷涂液采用空气压缩系统由雾化枪口喷出. 喷枪口与基材距离均为 10 cm,喷枪流量为 1.5 L/min,喷涂次数均为 10 次,每次喷 2 s,每次间隔 5 min. 实验将 3 组不同掺杂浓度的喷涂液均在 400 ℃、450 ℃、500 ℃、550 ℃ 和 600 ℃ 下喷涂制膜.

* 收稿日期:2010-03-30

作者简介:陈小龙(1985—),男,陕西省咸阳市人,在读硕士生,研究方向:电子陶瓷

基金项目:教育部科学技术研究重点项目(209126)、陕西省科技攻关项目、陕西科技大学研究生创新基金项目

1.2 分析与测试

采用日本理学 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的结构,并用原子力显微镜(AFM)观察薄膜的微观形貌,用 RTS-4 型四探针测量仪测量薄膜方阻.

2 结果与讨论

2.1 薄膜的方阻

图 1 是 3 组不同 Sb 掺杂浓度(3 mol%、6 mol%和 9 mol%)的溶液在不同喷涂温度下的方阻变化图.由图可看出随着喷涂温度的升高,薄膜的方阻呈现先减小再增大的趋势,当喷涂温度为 500℃时薄膜的方阻达到最小,为最佳成膜温度.赵鹏^[5]认为当喷涂温度太低时,膜没有晶化或者没有完全晶化,薄膜内的散射中心较多,自由电子的迁移速率较慢,因此薄膜的方阻较大;而在过高温度的喷涂时,Sb 的挥发量较大,进入薄膜中形成的有效掺杂的 Sb 的含量减少,导致薄膜中自有电子的数目相应减少,所以温度太高时薄膜的方阻又增大.

由图 1 还可以看出随着 Sb 掺杂量的增大,薄膜的方阻同样呈现先减小再增大的趋势.在 3 组掺杂浓度制备的薄膜中,当 Sb 掺杂浓度为 6 mol%时,薄膜的方阻较小,大约为 65 Ω/□.王东^[6]认为这是由于当 SbCl₃ 的掺杂量较低时,Sb³⁺以替位原子的形式占据了 Sn⁴⁺的位置,同时产生一个自由电子,这时 Sb³⁺在 SnO₂ 晶体中以替位形式存在的掺杂量达到了饱和值.此后再继续增加 Sb 的掺杂量,则过剩的 Sb³⁺就会进入 SnO₂ 晶格的间隙和 SnO₂ 晶粒的晶界处,形成无效掺杂,这种过剩掺杂不但不会产生更多的自由电子,而且会使薄膜中的散射中心大大增加,增强自由电子的散射程度,从而导致薄膜的室温方阻逐渐增加.

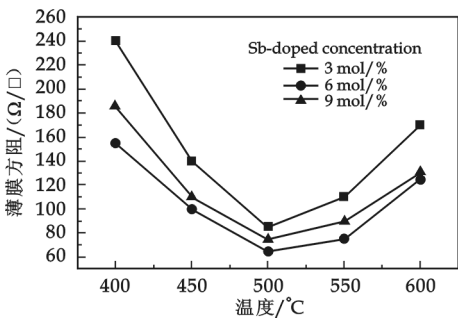


图 1 SnO₂ 薄膜方阻随喷涂温度的变化曲线图

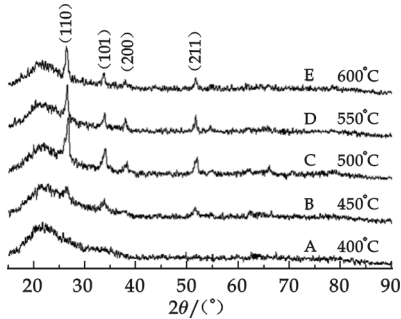


图 2 Sb 掺杂量为 6mol% 的 SnO₂ 薄膜在不同喷涂温度下的 XRD 图

2.2 薄膜的 XRD 分析

图 2 为 Sb 掺杂量为 6mol%的喷涂液在不同喷涂温度下的 XRD 图.从图中可以看出当在 400 °C 喷涂时,XRD 图谱几乎没有 SnO₂ 的衍射峰出现,说明此时薄膜未发生晶化,薄膜的方阻也较大,为 155 Ω/□(图 1).当喷涂温度提高到 450 °C 时,可以发现(110)、(101)和(211)晶面上有较弱的衍射峰,说明此时薄膜已有部分开始晶化,薄膜的方阻下降到 100 Ω/□.当在 500 °C 喷涂时,可以看到(110)晶面上的衍射峰明显增强,(101)和(211)晶面衍射峰也增强,且(200)晶面上也出现了弱衍射峰,此时薄膜的方阻达到最小值 65 Ω/□.当在 550 °C 喷涂时,(110)、(101)和(211)晶面减弱,说明此时薄膜的晶化程度降低,因此衍射峰强度下降,薄膜方阻增加至 75 Ω/□.当在 600 °C 下喷涂时,(110)、(101)、(211)和(200)晶面衍射峰强度均下降,说明过高的温度使薄膜的晶化程度变差,此时薄膜的电阻也增大至 125 Ω/□.由图 2 还可以看出(100)晶面的衍射峰强度明显大于其它晶面峰强度,这是由于 SnO₂ 薄膜主要沿(100)晶面定向生长所致,这与 S. Shanthi^[7]的研究结果也是一致的.

2.3 薄膜的微观形貌

图 3 为掺 Sb 量为 6 mol%的喷涂液在 400 °C、500 °C 和 600 °C 下制备的薄膜的 AFM 图片.由 AFM 图片可以看出当在低温 400 °C 下喷涂时,看不到晶粒的存在,说明此时的喷涂温度太低,薄膜还没有晶化,图 2 对应的 XRD 图很好的证明了这一点,因此温度太低时薄膜的方阻也较大.在 500 °C 下喷涂时,从(b)

图看以看到致密且均匀的晶粒,由于喷涂温度合适,此时薄膜的晶化程度最高,膜的致密性最高,对应的 XRD 衍射峰较强,薄膜的方阻也最小.当温度提高到 600 ℃时,由于温度过高导致膜的晶粒不均匀,甚至出现小孔洞,膜的致密性下降,对应的薄膜方阻增大,由对应的 XRD 图谱也可以看出此时薄膜的衍射强度减小,说明过高的温度导致膜的晶化程度稍有下降.

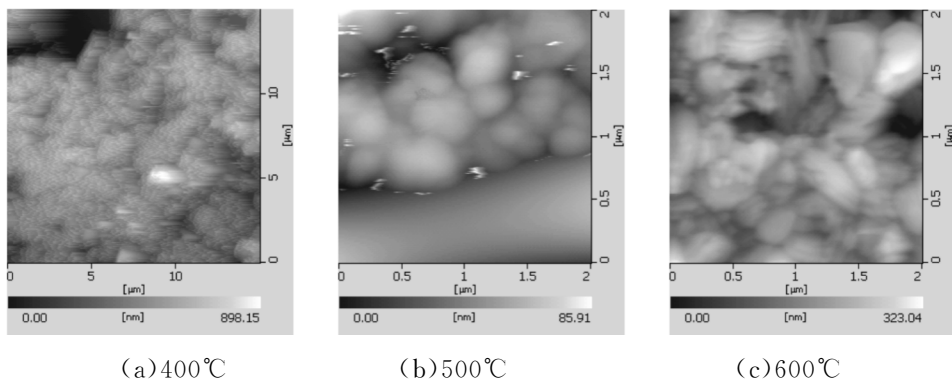


图 3 Sb 掺杂量为 6mol% 的 SnO_2 薄膜在不同喷涂温度下的 AFM 图

3 结束语

对于不同 Sb 掺杂浓度的 SnO_2 薄膜,随着 Sb 掺杂浓度和喷涂温度的提高薄膜方阻均呈现先减小再增大的趋势,当 Sb 掺杂量为 6mol%、成膜温度为 500 ℃时,薄膜的方阻达到最低为 $65 \Omega/\square$. 喷涂法制备的 SnO_2 薄膜主要沿(100)晶面定向生长,当在 500 ℃喷涂时,膜的晶粒均匀致密,边界清晰.当喷涂温度过低(400 ℃)则几乎不能成膜,而温度过高(600 ℃)则膜内出现小孔洞,膜的致密性下降,方阻增大.

参考文献

- [1] 马 瑾,郝晓涛,马洪磊,等. 有机衬底 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 透明导电膜的研究[J]. 半导体学报, 2002, 23(6):599-603.
- [2] 王德苗,朱月秀. 喷镀法制备 SnO_2 膜导电玻璃的研究[J]. 真空, 2002, 3:3-36.
- [3] 张聚宝,翁文剑,杜丕一,等. 喷雾热解法玻璃镀膜[J]. 玻璃与搪瓷, 2002, 30(2):46-51.
- [4] Seeber W T, Abou-helal M O, Bats S, *et al.* Transparent semiconducting $\text{ZnO}:\text{Al}$ thin films prepared by spray pyrolysis[J]. Mater Sei Semiecond Proc, 1999, 38:45-55.
- [5] 赵 鹏,郝喜红,许启明,等. 喷雾热分解法制备 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜与导电性能研究[J]. 功能材料与器件学报, 2005, 11(2):202-206.
- [6] 王 东. 喷雾热解法制备掺锡氧化锡透明导电膜[J]. 无机盐工业, 2005, 11(37):29-31.
- [7] Shanthi S, Subramanian C, Ramasamy P, *et al.* Preparation and properties of sprayed undoped and fluorine doped tin oxide films [J]. Materials Science and Engineering, 1998, 5(18):127-134.

ANTIMONY-DOPED TIN OXIDE FILMS BY SPRAY PYROLYSIS PROCESS

CHEN Xiao-long¹, PU Yong-ping¹, WU Sheng-hong², ZHAO Xin¹, WU Hai-dong¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Taiyang Electronics Co. Ltd., Dongguan 523325, China)

Abstract: By using of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and SbCl_3 as raw materials, Sb-doped SnO_2 thin films were prepared on quartz glass substrate by spraying pyrolysis process. Crystal structure and surface morphology of the thin films were characterized by XRD and AFM. The effect of Sb-doped concentration and deposition temperature on sheet resistance and structure of the thin films were investigated. The results show that the sheet resistance of Sb-doped SnO_2 thin films could reach $65 \Omega/\square$ and the structure is densification and uniform, when Sb-doped concentration is 6mol% and the deposition temperature is 500 ℃.

Key words: spray pyrolysis; Sb-doped; SnO_2 thin films

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0031-04

水热合成均匀立方相 PbF₂ 微球和多孔微球

刘 运¹, 谈国强¹, 朱刚强²

(1. 陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 陕西 西安 710062)

摘 要:以醋酸铅和氟化氨为原料,采用水热法在 200 ℃下反应 8 h 与制备了尺寸均匀的 PbF₂ 微球和多孔微球,利用 X 射线粉末衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对其结构与形貌进行了表征. 结果表明,所制备的产物是直径分别为 3 μm 和 5 μm 左右的立方相 PbF₂ 微球及多孔微球. 此外,研究了反应时间、柠檬酸和表面活性剂(CTAB)在反应溶液中的添加量对 PbF₂ 微球和多孔微球尺寸及形貌的影响.

关键词:水热合成; 微观结构; 氟化铅

中图法分类号:O782⁺.2 **文献标识码:**A

0 引言

氟离子是最小的阴离子,只带一个电荷,有利于迁移,可以制成离子电导率高的固体. 氟化物结构简单,电子电导很小,被认为是研究离子导电机制的最好材料,同时氟离子导体还广泛用于制作固体电解质、隔膜材料和化学传感器等^[1]. 基于以上特点,人们对金属氟化物的研究深感兴趣.

PbF₂ 晶体是一种性能优异的 Cherenkov 辐射材料^[2],它具有密度高、辐射长度短和透射范围延伸至紫外的特点,同时也是一种很好的氟离子导体. 通常 PbF₂ 晶体有两种相结构,即正交相(α-PbF₂)和立方相萤石结构(β-PbF₂)^[3],在一定的温度和压力作用下 α 相和 β 相之间会发生相变. 近年来,研究者利用各种化学法制备了 α-PbF₂ 或 β-PbF₂ 纳米粉体和单晶^[4-6],并且利用各种物理法和化学法来控制 α 和 β 之间的转换^[7]. 材料的形貌往往对其各方面的性能具有决定性的影响,因此有效控制材料的形貌已经成为实现其性能优化的重要手段.

本文以醋酸铅和氟化氨为反应原料,采用水热法在 200 ℃下反应 8 h 制备了尺寸均匀的立方相 PbF₂ 微球和多孔微球,利用 X 射线粉末衍射、扫描电镜对其结构和形貌进行了表征. 研究了反应时间、溶液中柠檬酸的量和 CTAB 的量对 PbF₂ 微球尺寸和形貌的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器测试

醋酸铅(Pb(C₂H₃O₂)₂, 分析纯),氟化氨(NH₄F, 分析纯),柠檬酸(C₆H₈O₇ · H₂O, 分析纯),十六烷基三甲基溴化氨(CTAB, 分析纯),去离子水.

对不同反应条件下制备的 PbF₂ 粉体进行 X 射线衍射(XRD)分析,采用日本理学 D/max 2550PC 型 X 射线衍射仪,Cu Kα₁ 源,扫描范围(2θ):10°~70°,依照所得的 XRD 图谱可确定样品的物相. 采用荷兰 Quanta 200 型扫描电镜(SEM)观察粉体的颗粒尺寸和形貌.

* 收稿日期:2010-03-27

作者简介:刘 运(1963—),男,陕西省富平县人,副教授,在读博士生,研究方向:纳米材料及电子元器件制备
基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2009JM6007)

1.2 实验过程

先将 0.915 g 醋酸铅溶解于 10 mL 的去离子水中, 搅拌 5 min, 得到溶液 A; 0.312 g 氟化氨溶解于 10 mL 去离子水, 得到溶液 B. 然后将溶液 B 逐滴滴入 A 中, 同时不断快速搅拌, 形成白色沉淀前驱物, 最后向前驱物中加入 0.5 g 柠檬酸并用去离子水配成 30 mL 溶液, 倒入容量为 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的密闭容器中, 将反应釜放置在 200 °C 的恒温箱内恒温加热 0.5~16 h. 反应结束后, 产物用去离子水和无水乙醇清洗数次, 在 80 °C 干燥箱内干燥 6 h. PbF_2 多孔微球的制备过程跟微球的过程一样, 不同之处在于氟化氨溶液滴入醋酸铅溶液之前, 在醋酸铅溶液加入 0.2 g CTAB 并搅拌溶解.

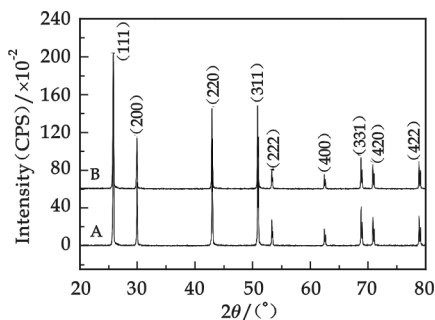


图 1 产物的 X 射线衍射图谱

由图 1A 中的 XRD 图谱计算其晶胞参数为 $a = b = c = 5.948 \text{ \AA}$. 从图中的 XRD 图谱可以看出衍射峰尖锐, 产物结晶度高, 并且产物中没有其他的杂质.

2 结果讨论

2.1 XRD 分析

采用 X 射线衍射分析水热合成产物的晶体结构. 图 1 中 A 曲线显示的是以醋酸铅和氟化氨为反应原料, 反应温度为 200 °C, 保温 8 h 所得粉体的 XRD 图谱. 图 1 中 B 曲线是以醋酸铅和氟化氨为反应原料并在反应溶液中加入 0.2 g CTAB, 于 200 °C 保温 8 h 反应所得粉体的 XRD 图谱. 图 1A 和 B 中所有衍射峰都与立方相 PbF_2 (JCPDS: 06-0251) 块体的标准衍射峰相对应,

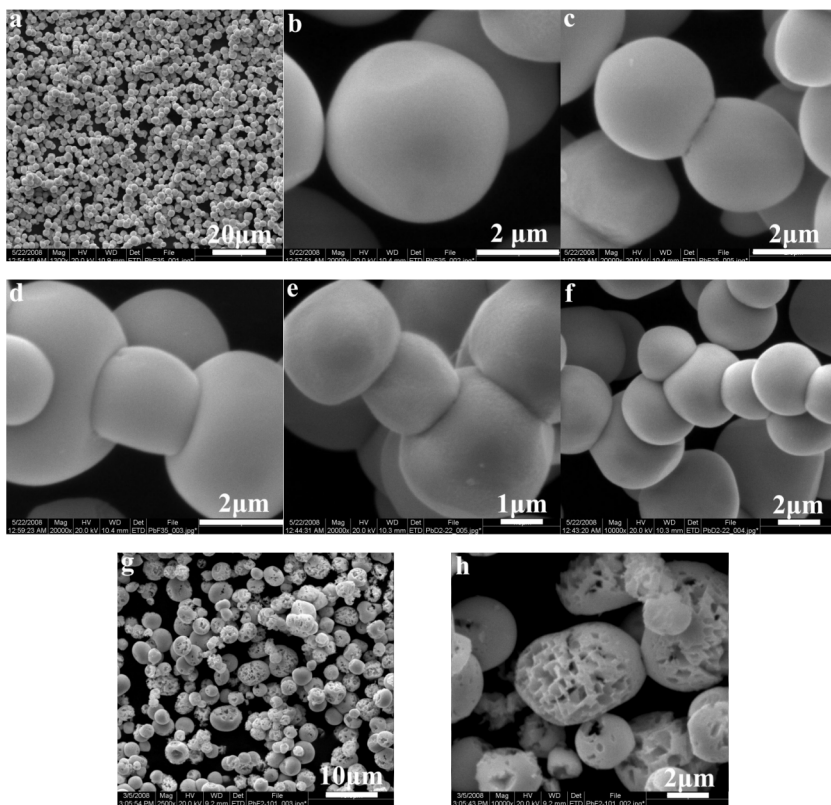


图 2 (a) PbF_2 粉体低放大倍数 SEM 照片, (b) 单个 PbF_2 微球的 SEM 照片, (c~f) PbF_2 微球聚集体的 SEM 照片, (g) PbF_2 多孔微球低放大倍数 SEM 照片, (h) PbF_2 多孔微球大倍数 SEM 照片

2.2 SEM 分析

图 2a 是未添加 CTAB, 在 200 °C 保温 8 h 反应得到氟化铅粉体的 SEM 图片. 从图中可以看出所得粉体是由尺寸均匀的微球组成, 氟化铅微球的直径为 2~5 μm . 图 2b 是大倍数单个氟化铅微球的 SEM 图, 球的直径为 4 μm , 表面光滑没有任何不定型物. 氟化铅产物中也有一些由多个微球组成的微球聚集体, 图 2c~f 是由两个或两个以上微球所组成微球聚集体的 SEM 照片, 可以看出每个微球之间的界面清晰, 球体大小均匀. 图 2g 为加入 0.2 g CTAB, 在 200 °C 保温 8 h 反应所得氟化铅粉体的 SEM 图片, 可以看出所得产物是由尺寸均匀的多孔微球组成, 氟化铅多孔微球的平均直径为 3~7 μm . 图 2h 是大倍数氟化铅多孔微球的 SEM 图, 可以看出每个微球里面都有很多的微孔.

2.3 反应时间对 PbF_2 微球形貌和尺寸的影响

为了研究反应时间对微球形貌和尺寸的影响, 在 200 °C 分别保温 0.5、1、4 和 8 h, 其所对应粉体的 SEM 照片如图 3 所示. 图 3a 为保温 30 min 所得产物, 从图中可以看出颗粒的尺寸为 800 nm~1.0 μm . 图 3b 为保温 2 h 所得产物, PbF_2 微球的尺寸增大到 2 μm . 当反应时间延长到 4 h 时, PbF_2 微球的平均尺寸为 3 μm . 图 3c 为保温 4 h 所得产物的 SEM 照片, 从图中可以看出颗粒尺寸均匀, 平均粒径为 5 μm , 并且可以看到部分微球团聚在一起. 当反应时间继续延长至 16 h 时, 微球的尺寸并没有明显的变化, 但是可以观察到微球形成 2 个或者 3 个微球在一起的团聚体, 如图 3d 所示. 图 3e 是图 3d 中大倍数的 SEM 照片, 从图中可以清楚的观察到微球形成 2 个或者 3 个在一起的团聚体. 由图 3 中 PbF_2 微球形貌和尺寸的变化可以推断出 PbF_2 微球和微球团聚体的生长经历了一个溶解—重结晶的形成过程: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 与 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_7$ 在溶液中混合在一起时会形成 $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_7)$ 沉淀物, 将 NH_4F 溶液加入前面的反应溶液中会形成不定型的 PbF_2 沉淀物, 因为 PbF_2 比 $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_7)$ 要稳定, 当然在不定型的 PbF_2 沉淀物表面也会有些 $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_7^{2-}$ 附着; 当这些沉淀物放入反应釜中进行水热反应时, 这些沉淀物开始溶解, 在溶液中形成过饱和溶液并且结晶形成晶态的 PbF_2 纳米颗粒. 随着时间延长, 连接在每个颗粒表面的有机分子由范德华力把这些小颗粒组装到一起而形成大一些的球形团聚体; 随着反应时间进一步延长, 溶液中的部分小颗粒会溶解而部分大一些的颗粒则继续吸收溶液中的离子并长大成更大的球形颗粒. 当然在一些大颗粒表面也会形成一些小颗粒从而长成球形颗粒团聚体; 当反应时间足够长时, 反应溶液中的颗粒已生长充分, 颗粒的尺寸不会有太大的改变, 不过颗粒的大小更加均匀.

2.4 CTAB 对 PbF_2 微球形貌的影响

由先前的一些研究可知, CTAB 在水热制备粉

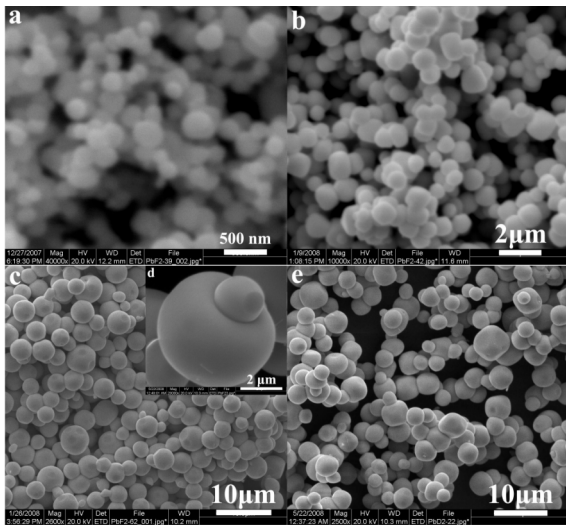


图 3 不同反应时间所制备 PbF_2 微球的 SEM 照片: (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c, d) 4 h; (e) 8 h

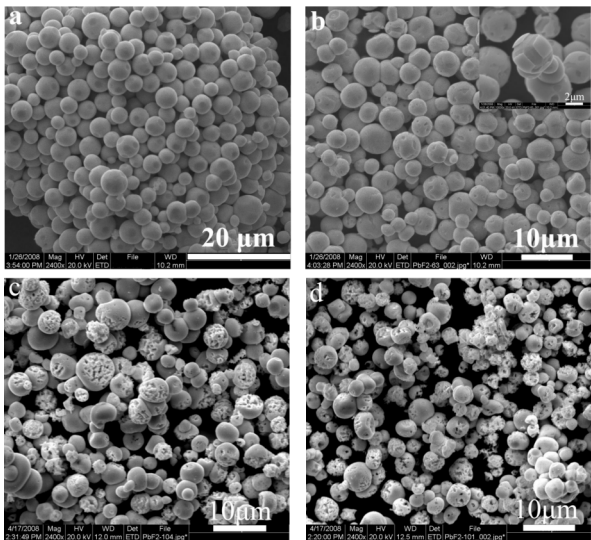


图 4 加入不同量的 CTAB 所制备的 PbF_2 微球的 SEM 照片: (a) 0 g; (b) 0.2 g; (c) 0.4 g; (d) 0.8 g

体的过程中常作为表面活性剂制备各种形貌(包括纳米管、纳米线和中空的微球)的纳米材料^[8,9],而且 CTAB 的浓度会影响最后产物的形貌与尺寸. 本实验中采用 CTAB 作为表面活性剂制备了多孔的 PbF_2 微球,其浓度对产物形貌和尺寸的影响如图 4 所示. 图 4a 是没有加入任何表面活性剂所制备的产物的 SEM 图,从图中可以看出颗粒尺寸均匀,表面光滑. 图 4b 为加入 0.2 g CTAB 在 200 °C 反应 8 h 所制备的产物,从图中并没有观察到多孔的 PbF_2 微球,大部分微球的表面光滑,尺寸均匀,不过部分微球的表面形成了特别的雕刻图案. 图 4c 是加入 0.4 g CTAB 在 200 °C 反应 8 h 所制备的产物,从图中可以看到大量多孔微球,微球的直径约 4 μm . 而继续加大 CTAB 的量到 0.8 g 时,多孔微球的尺寸并没有明显的变化,如图 4d 所示.

3 结束语

利用水热法以醋酸铅和氟化氨为反应原料,在 200 °C 下反应 8 h 制备了 PbF_2 微球和多孔微球,利用 X 射线粉末衍射、扫描电镜对其结构和形貌进行了表征. 结果表明,所制备的产物是结晶良好的立方相 PbF_2 . 随着反应时间增长,微球的直径增大并且出现多个微球在一起的团聚体. 在反应溶液中加入表面活性剂 CTAB 则形成了均匀的多孔微球.

参考文献

- [1] S. V. Nistor, E. Goovaerts, D. Schoemaker. Direct observation of electron self-trapping in PbCl_2 crystals[J]. Phys. Rev. B., 1993,(48): 9 575-9 580.
- [2] H. E. Lorenzana, J. E. Klepeis, M. J. Lipp, *et al.* Schilfgaarde, high-pressure phases of PbF_2 : a joint experimental and theoretical study[J]. Phys. Rev. B, 1997,(56): 543-551.
- [3] G. A. Samara. Temperature and pressure dependences of the dielectric properties of PbF_2 and the alkaline-earth fluorides[J]. Phys. Rev. B., 1976,(13): 4 529-4 544.
- [4] B. Huang, J. M. Hong, Z. L. Xue, *et al.* A novel beta \rightarrow alpha phase transition of PbF_2 at ambient condition driven by fluoride ions [J]. Solid. State. Commu, 2005,(133):393-395.
- [5] J. Labéguerie, G. Dantelle, P. Gredin, *et al.* Luminescence properties of PbF_2 : Yb-Er nanoparticles synthesized by two different original routes[J]. J. Alloys. Compd, 2007,(451):563-566.
- [6] K. Xu. Synthesis and characterization of octahedral PbF_2 [J]. Mater. Lett., 2008, (62):4 322-4 324.
- [7] P. Thangadurai, S. Ramasamy, R. Kesavamoorthy. Raman studies in nanocrystalline lead (2) fluoride[J]. J. Phys. : Condens. Matter, 2005,(17):863-874.
- [8] L. P. Zhu, W. D. Zhang, H. M. Xiao, *et al.* Facile synthesis of metallic Co hierarchical nanostructured microspheres by a simple solvothermal process[J]. J. Phys. Chem. C., 2008,(112):10 073-10 078.
- [9] J. M. Song, Y. Z. Lin, *et al.* Superlong high-quality tellurium nanotubes: synthesis, characterization, and optical property[J]. Cryst. Growth. Des., 2008,(8):1 902-1 908.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS UNIFORM CUBIC PHASE PbF_2 MICROSPHERES AND POROUS-MICROSPHERES

LIU Yun¹, TAN Guo-qiang¹, ZHU Gang-qiang²

(1. School of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Large-scale PbF_2 microspheres and porous-microspheres with a uniform morphology were prepared by hydrothermal method at 200 °C for 8 h, using $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ and NH_4F as the raw materials. The phase structure and morphology of the final products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The result shows the prepared product of PbF_2 with cubic structure and with uniform sphere-like morphology microspheres and porous-microspheres with the diameter about 3 μm and 5 μm respectively. The effects of reaction time, the amounts of citric acid and the amounts of CTAB in the synthesis solution on the size and morphology of the final products were investigated.

Key words: hydrothermal synthesis; microstructure; fluoride leads

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0035-05

纳米锑掺杂氧化锡粒子在水中的分散性研究

龚 圣, 宋光泉, 周新华, 闫 杰
(仲恺农业工程学院化学化工学院, 广东 广州 510225)

摘 要:以自制的纳米锑掺杂氧化锡(ATO)为原料,采用阴离子、阳离子以及非离子型表面活性剂为分散剂制备了分散稳定的纳米 ATO 浆料,考察了分散剂用量、悬液 pH 值对纳米锑掺杂氧化锡(ATO)悬液分散稳定性的影响,将纳米 ATO 悬液球磨 40 min 后对悬液纳米 ATO 的粒径、介质 pH 值、Zeta 电位、沉降性能、分散机理进行了研究并通过透射电镜(TEM)进行了观察.研究表明:在 pH=6.5~8.5 时,添加 0.6(wt)%聚丙烯酸钠(SPA),纳米 ATO 颗粒在水中呈现良好的分散状态,悬液分散稳定性能好,静置 120 h 以上悬液没有发生明显的沉降.

关键词:锑掺杂氧化锡悬液;分散剂;稳定性;聚丙烯酸钠

中图法分类号:TQ134.3⁺2 **文献标识码** A

0 前言

锑掺杂氧化锡(ATO)广泛应用于催化剂^[1]、透明导电薄膜^[2,3]、显示器电致变色材料^[4-6]、放射性废弃物管理^[7]以及热屏蔽材料等,是一种极具发展潜力的新型导电材料.ATO 与有机抗静电剂相比具有耐候性好、不受环境制约等特点,而与其他金属、石墨等导电材料相比则不影响材料本身的颜色.ATO 超细粉体还用于显示器用防辐射抗静电涂层,其涂层具有较好的浅色透明性^[8,9].在国外,特别是日本,对 ATO 的制备和应用研究很广泛,但在国内这方面的报道较少.

由于纳米颗粒比表面能大,极易发生团聚,因此使用高稳定、高分散的纳米悬浮液是减少团聚、保持纳米特性的有效措施.目前,对于纳米悬浮液的研究主要集中在采用聚丙烯酸酞胺、聚丙烯酸钠为分散剂制备纳米二氧化锆、纳米 ZnO、纳米氧化铝等悬浮液^[10],并对体系的稳定性、分散性、流变性能进行研究.

本文以去离子水为分散介质,采用 5 种不同类型的分散剂,研究了分散剂用量、pH 值、研磨时间等对体系稳定性、分散性的影响,制备出粘度较低、稳定性及分散性良好的纳米 ATO 悬浮液.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

纳米 ATO 粉体制,初级粒子平均粒径为 25 nm 左右^[11];氨水、HCl 等试剂均为分析纯;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚丙烯酸钠(SPA)等均为试剂级;实验用水为蒸馏水,自制.

1.2 实验步骤

采用精磨机研磨与超声波破碎相结合的方法对纳米 ATO 进行液相分散.取一定量的纳米 ATO 粉体,加水、分散剂调浆,采用 PHS-3D 型 pH 计测定 pH 值,同时用磁力搅拌器搅拌,并用 HCl 或氨水调节

* 收稿日期:2010-03-28

作者简介:龚 圣(1978—),男,江西省临川县人,讲师,博士,研究方向:建筑节能涂料的研究与开发

浆料的 pH 值,配制成 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浮液,然后经过约 40 min 研磨后即得所需纳米 ATO 分散液,备用。

1.3 分析测试

(1)采用 Malvern Zens1600 型 Zeta sizer 粒径电位仪(Malvern Instruments,UK)测定纳米 ATO 粒子的表面电位以及粒径分布。

(2)采用透射电镜(TEM,JEM-100CX,JEOL)观察浆料中纳米 ATO 粒子的微观分散状态。

(3)用传统的沉降检测方法测量量桶中 ATO 悬液的沉降稳定性能,所用悬液的 ATO 固含量为 2% (wt),将 2.2 中新制得的纳米 ATO 悬液 100 mL 装入 100 mL 的量桶中,静置 24 h,然后直接读取分散沉降粒子在刻度量桶中的体积,假定沉降时间 $t=0$ 时,粒子沉降体积 $V=100 \text{ mL}$ 。

2 结果与讨论

2.1 纳米 ATO 浆料的静置稳定性

在不添加任何分散剂时,将纳米 ATO 加入到水中并超声波分散,然后静置沉降,得到不同沉降时间后的分散液,取分散液进行粒径分析,得到分散液中纳米 ATO 的粒径及其分布随时间的变化情况,如图 1 所示。纳米 ATO 粉料经 300 W 超声波分散 10 min 后,平均粒径减小到 $0.6 \mu\text{m}$,大的聚集体在高能超声波作用下一定程度地解团聚。静置后 ATO 粒子受重力作用,大颗粒遵循斯托克沉降方程很快沉降下来。静置 60 min 后,大于 $1 \mu\text{m}$ 的粒径分布峰基本消失,液相中基本剩余 $0 \sim 1 \mu\text{m}$ 间的小颗粒。静置 120 min 后,水相中 ATO 平均粒径仅有 $0.15 \mu\text{m}$ 左右,这部分小颗粒在液相中主要以无序的布朗热运动为主,遵循胶体 DLVO 理论^[12],形成较稳定的分散液。

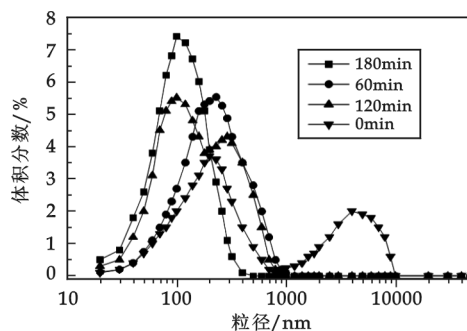


图 1 分散液中纳米粒径分布随沉降时间的变化曲线

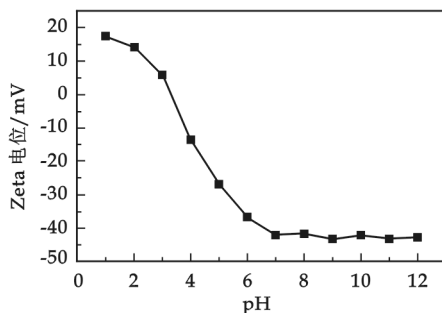


图 2 ATO 水分散液 Zeta 电位随 pH 的变化曲线

2.2 pH 值对浆料稳定性的影响

根据 DLVO 理论,在 Zeta 电位的绝对值较大时,颗粒表面的双电层主要表现为斥力,即具有较强的静电效应;而在等电点时这种斥力最小,几乎没有静电斥力^[13]。一般在 Zeta 电位绝对值大于 30 mV 时,浆料具有较高的稳定性。将纳米 ATO 分散在不同 pH 值的水相中,得到不同 pH 值水相中 ATO 的分散液,其 Zeta 电位随 pH 值变化如图 2 所示。

从图 2 可以看出,纳米 ATO 的等电点在 3.3 左右。 $\text{pH} < 3.3$ 时,Zeta 电位为正,最大正电位约为 17 mV; $\text{pH} > 3.3$ 时,Zeta 电位为负值,最大负电位约为 -42 mV 。所以,从 Zeta 电位来看,纳米 ATO 水分散浆料在酸性介质中($\text{pH}=0 \sim 6$)其 Zeta 电位绝对值均小于 30 mV,浆料的稳定性较差。考虑到纳米 ATO 浆料的应用,浆料适宜的 pH 值为 $6.5 \sim 8.5$,此时浆料 ATO 粒子间静电斥力作用较大,有利于悬液分散稳定。

2.3 分散剂类型对浆料稳定性的影响

分散剂的种类和浓度都会对浆料的稳定性产生影响,本研究所用分散剂依次为:十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇 600(PEG)、聚丙烯酸钠(SPA)以及十二烷基硫酸钠

(SDS).

图 3 为不同类型分散剂(添加量为 0.6wt%,pH7.0)存在下,在球磨 40 min 以后制备的纳米 ATO 水分散浆料静置时间与沉降高度的关系曲线.从图 3 可以看出不同分散剂对 ATO 纳米粒子在水中的分散稳定作用强弱顺序为:SPA>PVP>PEG>SDS>CTAB. SPA 为阴离子型高分子分散剂,其分子链上的长的-CH₂-链能被 ATO 颗粒表面吸附,或形成氢键,与颗粒表面形成包覆,形成一种静电以及空间位阻作用,因而分散悬液稳定性最高;SDS 虽然同样是阴离子分散剂,但是其碳链较短,因而仅具有静电稳定作用.

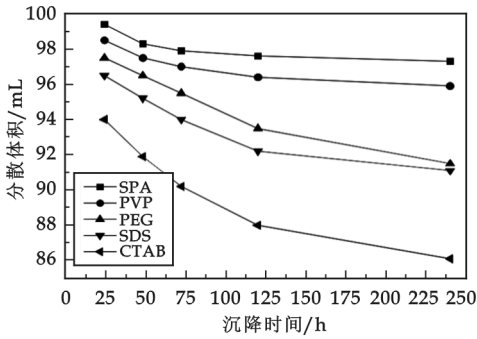


图 3 浆料分散体积与沉降时间的关系曲线

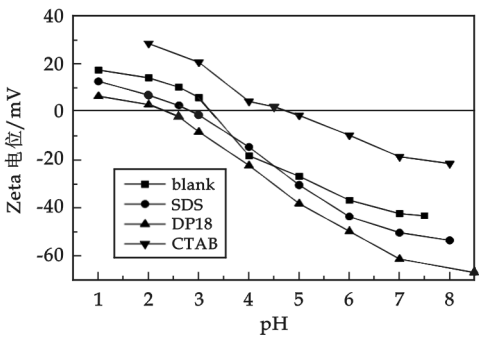


图 4 悬液 pH 值与 ATO 粒子 Zeta 电位的关系曲线

进一步研究 CTAB、SPA、SDS 3 种分散剂对浆料 Zeta 电位的影响,结果如图 4 所示.阳离子型分散剂 CTAB 对颗粒分散稳定作用最差,这是由于分散剂 CTAB 是一种季铵盐型阳离子分散剂,在水中能部分电离出阳离子基团,CTAB 电离出的带正电的基团非常容易吸附在带负电的 ATO 粒子表面上,中和了 ATO 表面的负电荷,因此其等电点明显向碱性方向移动, $pH_{iep}=4.7$,其反应方程式为:



由于 ATO 粒子表面荷电量绝对值急剧下降,从而加剧了中性及碱性条件下悬液的不稳定性.反而言之,在酸性较强时,粒子表面电位为正,并且正电荷有所增加.因为在酸性条件下, H^+ 较多,抑制了上述反应的发生,但是即使在 $pH=2$ 时其表面电位也不超过 30 mV,可见在本研究条件下,以 CTAB 为分散剂时纳米 ATO 的分散稳定性效果最差.

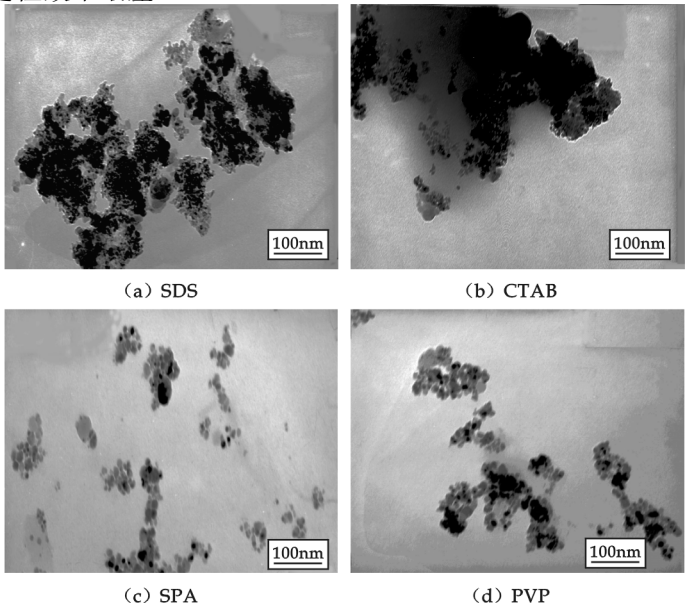


图 5 纳米 ATO 分散浆料的 TEM 照片

阴离子型分散剂 SDS 以及 SPA 对 ATO 颗粒 ζ 电位的影响如图 4 所示; ATO 粒子的等电点向酸性方向移动。在近中性以及碱性条件下, 水中存在大量的阴离子基团, 一方面阴离子基团被迫挤入吸附层, 增加了双电层的厚度; 另一方面水中存在的大量阴离子基团阻碍了颗粒之间的碰撞, 降低了颗粒之间的碰撞几率。阴离子基团挤入吸附层使 ζ 电位的绝对值增加, 增加了颗粒间的静电排斥作用, 从而增强了 ATO 悬液的分散稳定性。在液相 $\text{pH} < 3.3$ 时, ATO 粒子表面荷正电, 溶液中的阴离子溶液与 ATO 粒子表面发生较强的反电荷相吸, 导致 ATO 粒子表面电位的下降, 稳定性下降。

由图 5 可见, 不同的稳定剂对 ATO 纳米粒子的稳定程度有差别, 同时也可看到经过一定时间球磨后浆料中 ATO 纳米粉末的粒径约为 20~30 nm, 但加入不同的分散剂后浆料中 ATO 粒子的分散状态是不一样的, 加入 SPA 与 PVP 分散剂的浆料的分散状态较好; 而对于加入十六烷基三甲基溴化铵和 SDS 分散剂来说, 粒子的分散效果不佳, 尤其是以 CTAB 为分散剂时 ATO 粒子团聚严重, TEM 结果与沉降实验结果基本一致, 其中以 SPA 分散得到的浆料分散性最好。

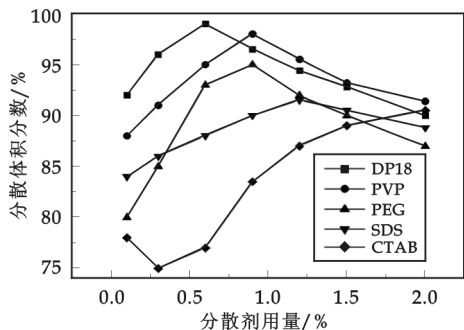


图 6 分散液沉降体积比与分散剂添加量的关系曲线

2.4 分散剂浓度对浆料稳定性的影响

分散剂的作用是被吸附在纳米粉体表面, 产生空间位阻或双电层, 使浆料中的纳米颗粒之间不能相互粘连形成团聚。SPA 在该研究条件下得到的分散液稳定性是最好的, 如图 6 所示。SPA 以及 SDS 都是阴离子分散剂, 最佳分散效果浓度分别为 0.6wt%、1.2wt%, 进一步增加分散剂对浆料的稳定性能反而产生一定的负面影响, 这是由于随着分散剂的加入, 在低质量分数区时, 随着其质量分数的增加, 水中存在大量的阴离子基团, 一方面阴离子基团被迫挤入吸附层, 增加了双电层的厚度; 另一方面水中存在的大量阴离子基团阻碍了颗粒之间的碰撞, 降低了颗粒之间的碰撞几率。阴离子基团挤入吸附层从而

使 Zeta 电位的绝对值增加, 增大了颗粒间的静电排斥作用。在高质量分数区时, 由于 SPA、SDS 中含有 Na^+ , Na^+ 进入颗粒表面的吸附层降低了颗粒表面的带电量, 从而使 Zeta 电位的绝对值减小, 颗粒的稳定性下降。

此外, 非离子型的 PVP 分散剂稳定效果也比较好的, 其最佳稳定浓度出现在 1% 左右。同属非离子型分散剂的聚乙二醇加入后 ATO 纳米粉末在水中的分散效果比十六烷基三甲基溴化铵要好, 但较 PVP 稍差, 其最佳浓度为 1wt%。十六烷基三甲基溴化铵用量低于 0.6wt% 时浆料的稳定性较差, 这主要是因为十六烷基三甲基溴化铵为阳离子型分散剂, 分散剂的用量不够, 不能有效地在纳米粉末粒子表面形成双电层。

3 结论

本研究以自制的纳米 ATO 为原料, 考察了分散剂类型、用量、介质 pH 值等对纳米 ATO 粒子在水相中分散性能的影响, 结果表明:

(1) 纳米 ATO 水分散浆料在酸性介质中 ($\text{pH} = 0 \sim 6$) 其 Zeta 电位绝对值均大于 30 mV, 浆料的稳定性较差, 浆料 pH 值为 6.5~8.5 左右时具有较好的稳定性以及广阔的应用性能。

(2) SPA 作为阴离子型高分子分散剂其分子链上的长的 $-\text{CH}_2-$ 链能被 ATO 颗粒表面吸附或形成氢键, 与颗粒表面形成包覆, 产生一种静电以及空间位阻作用, 因而分散悬液稳定性最高。

(3) 悬液经 40 min 研磨后, 添加 0.6wt% 的 SPA 所得到的 ATO 分散体分散稳定性高, 静置 120 h 以上悬液沉降体积保持在 98 mL 左右。

参考文献

- tors[J]. Sep. Purif. Technol, 2003, 32: 377-385.
- [2] Y. Ishihara, T. Hirai, C. Sakurai, *et al.* Applications of the particle ordering technique for conductive anti-reflection films[J]. Thin Solid Films, 2002, 411: 50-55.
- [3] J. Rockenberger, U. Z. Felde, M. Tischer, *et al.* Near edge x-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended x-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO_2 [J]. J. Chem. Phys., 2000, (112): 4 296-4 304.
- [4] J. Liu, J. P. Coleman. Nanostructured metal oxides for printed electrochromic displays[J]. Mater. Sci. Eng. A-Struct., 2000, 286: 144-148.
- [5] J. P. Coleman, A. T. Lynch, P. Madhukar, *et al.* Antimony-doped tin oxide powders: Electrochromic materials for printed displays[J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 1999, 56: 375-394.
- [6] 龚圣, 李明子, 皮丕辉, 等. 纳米锑掺杂氧化锡的研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(10): 1 516-1 522.
- [7] R. Koivula, R. Harjula, J. Lehto. Structure and ion exchange properties of tin antimonates with various Sn and Sb contents[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2002, 55: 231-238.
- [8] G. Frank, E. Kauer, H. Kostlin. Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors[J]. Thin Solid Films, 1981, 77: 107-118.
- [9] 王栋, 林耀, 顺利霞. 纳米锑掺杂二氧化锡水悬液性质的研究[J]. 中国分体技术, 2004, 1: 10-15.
- [10] 龚圣, 周耿楦, 聂建华, 等. 应用超临界流体干燥技术制备纳米锑掺杂氧化锡的研究[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(3): 460-465.
- [11] Verwey E J W, Overbeek J T G. . Theory of Stability of Lyophobic Colloids [M]. Elsevier: Amsterdam, 1948.
- [12] 迟艳波, 吴越, 余爱萍, 等. 超细 ATO 水浆的分散性及稳定性[J]. 华东理工大学学报, 2002, 28(3): 256-259.
- [13] Lorraine F. Francis, Jaime C. Grunlan, Jiakuan Sunc, *et al.* Conductive coatings and composites from latex-based dispersions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, 311: 48-54.

STABILITY OF NANO-SIZED ANTIMONY DOPED TIN OXIDE IN AQUEOUS SUSPENSION

GONG Sheng, SONG Guang-quan, ZHOU Xin-hua, YAN Jie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

Abstract: In this study, a dispersed stable suspension of nano-sized antimony doped tin oxide (ATO) was prepared by dispersing nano-sized ATO with anion, cationic or nonionic surfactants. According to the theory of dispersion stability, ball mill was carried out by about 40 min on the ATO dispersion with different dispersants. The influence of the sort and concentration of dispersants, pH, zeta potential, and dispersed mechanism were investigated. The results showed that stable ATO suspension can be obtained after being milled for 40 min by adding about 0.6wt% anionic dispersant of sodium polyacrylate, keeping pH value at 6.5~8.5 in deionized water. The particles of nano-sized ATO were dispersed well, and no obvious changes were observed after the suspension was settled for 120 h.

Key words: ATO suspension; dispersants; stability; sodium polyacrylate

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0040-00

非离子型三硅氧烷表面活性剂的制备和表征

黄良仙, 黄 洁, 李献起, 丁 洋, 安秋凤

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷和烯丙基聚醚为原料,在氯铂酸催化下,经硅氢加成反应合成出非离子型三硅氧烷表面活性剂(NTS).对实验条件进行了优化探索,结果表明氯铂酸用量(以铂计)占总单体质量分数为 4.0×10^{-5} 、烯丙基聚醚选用烯丙基聚乙二醇(8)甲基醚(AEM-8)、反应温度为 85~90 ℃、反应时间为 4.5~5 h 条件下可得浅褐色透明高表面活性的 NTS,用 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 对 NTS 的结构进行了表征.

关键词:有机硅;表面活性剂;三硅氧烷

中图法分类号:TQ423.2 **文献标识码:**A

0 前言

有机硅表面活性剂,尤其是三硅氧烷类表面活性剂,是一类新型表面活性剂,因具有许多独特的性能,如良好的湿润性、较强的粘附力、极佳的延展性和良好的抗雨冲刷性能而被广泛用作农药展着剂和润湿剂、涂料流平剂等方面^[1-3].在三硅氧烷类表面活性剂中,非离子型三硅氧烷表面活性剂又以界面性能优异、经济环保而倍受关注,并成为当前有机硅表面活性剂研究的热点.

将三硅氧烷表面活性剂用作新型农药助剂,国外研究始于 20 世纪 60 年代中期,20 世纪 80 年代末开始商品化^[4].三硅氧烷表面活性剂在水溶液中的聚集行为的研究已引起许多科研工作者的重视,WAGNER^[5,6]、CHENGARA^[7,8]、HUMBLE^[9,10]等研究了三硅氧烷表面活性剂的超级分散行为、超级分散机理、超强渗透性、相行为等物化性能.国内关于三硅氧烷表面活性剂的相关研究工作近几年刚起步,并多集中在将国外产品用作不同农药喷雾添加剂的应用的报道^[11-15],对三硅氧烷表面活性剂的制备及其实验优化条件研究相对稀少.基于此,作者在无溶剂条件下,将 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷和烯丙基聚醚在氯铂酸催化下经硅氢加成反应制备出了非离子型三硅氧烷表面活性剂 NTS,对实验条件进行了优化探索,并用红外光谱 IR、核磁共振氢谱 $^1\text{H-NMR}$ 表征了其结构.

1 实验部分

1.1 主要原料

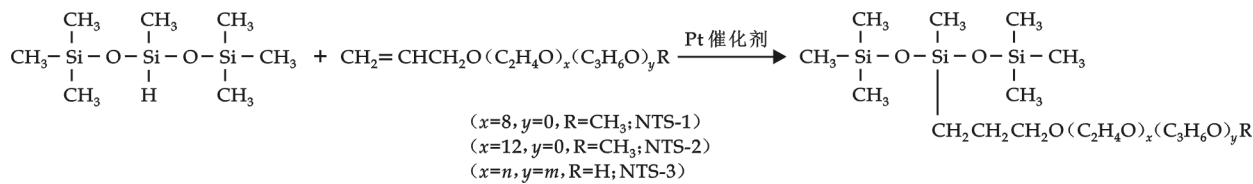
1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷($\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$),工业品,浙江润禾新材料有限公司;烯丙基聚乙二醇(8)甲基醚($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{CH}_3$, AEM-8)、烯丙基聚乙二醇(12)甲基醚($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{CH}_3$, AEM-12),工业品,扬州晨化科技集团有限公司;烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m\text{H}$, F6, 平均摩尔质量为 1 250 g/mol),工业品,陕西秦阳化工厂;氯铂酸,分析纯,广东省汕头市达濠精细化学品有限公司.

* 收稿日期:2010-02-10

作者简介:黄良仙(1963—),女,山西省夏县人,副教授,硕士,研究方向:有机硅助剂的合成与应用
基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研项目(09JK349)

1.2 非离子型三硅氧烷表面活性剂的制备

反应式为:



反应温度高低影响反应进行的速率和反应进行的完全程度,进而影响所得产物水溶液的表面张力.现固定催化剂用量(以铂计)占总单体质量分数 4.0×10^{-5} 、反应时间 5 h、 $n(\text{MD}^{\text{H}}\text{M}) : n(\text{AEM-8}) = 1 : 1.1$,考察反应温度对 0.1%(质量分数)NTS-1 水溶液表面张力的影响,结果如图 1 所示.

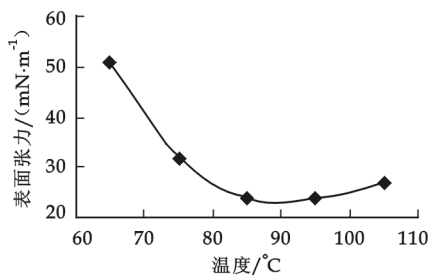


图 1 反应温度对 NTS-1 表面张力的影响

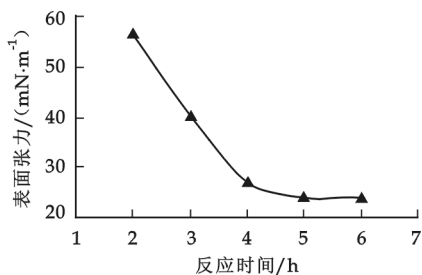


图 2 反应时间对 NTS-1 表面张力的影响

图 1 表明:反应温度低于 85 °C,NTS-1 表面张力随温度升高而降低,这是因反应速度随温度升高而增大,反应进行得越完全,生成的表面活性物质 NTS-1 越多,导致表面张力逐渐下降之故.但当温度高于 92 °C 后,表面张力随温度升高略有增大趋势,可能是产物中 Si-O 键被高温破坏打断,在质量分数不变的情况下,表面活性物质 NTS-1 有效浓度下降引起表面张力略增.实验中还发现,高温下反应产物颜色会变深,故适宜温度选 85~90 °C.

2.1.4 反应时间对 NTS-1 水溶液表面张力的影响

现固定催化剂用量(以铂计)占总单体质量分数 4.0×10^{-5} 、反应温度 90 °C、 $n(\text{MD}^{\text{H}}\text{M}) : n(\text{AEM-8}) = 1 : 1.1$,考察反应时间对 0.1%(质量分数)NTS-1 水溶液表面张力的影响,结果见图 2 所示.

由图 2 看出:反应时间小于 4.5 h,NTS-1 水溶液表面张力随反应时间的延长而减小,这是因为反应时间越短,反应进行得越不完全,反应物有部分没有转化为产物,即生成的表面活性物质 NTS-1 越少,在质量分数相同的条件下,NTS-1 的有效浓度较低,降低水的表面张力能力较弱,所以反应时间愈短,表面张力愈大;当反应时间大于 4.5 h 时,随反应时间延长,NTS-1 水溶液表面张力几乎不变,由于反应已进行完全,反应物基本都转变成表面活性物质 NTS-1,反应时间再延长,生成的 NTS-1 量不会再变,故表面张力几乎不变,同时 90 °C 高温下长时间反应,产物颜色会加深.综合考虑,反应时间选 4.5~5 h 为宜.

2.2 产物 NTS-1 的结构表征

原料 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(MD^HM)、产物 NTS-1 的 IR 谱见图 3,NTS-1 的 ¹H-NMR 谱见图 4.

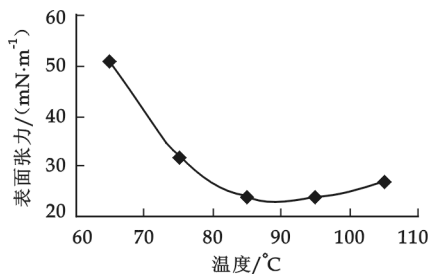
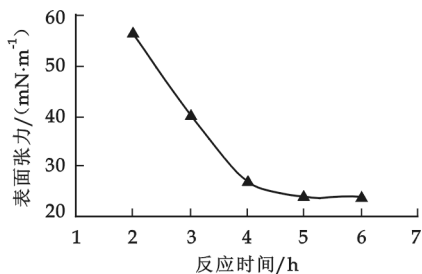


图 3 MDHM 和 NTS-1 的 IR 谱图

图 4 NTS-1 的 ¹H-NMR 谱

由图 3 可知,和 MDHM 曲线相比,NTS-1 曲线在 $2950 \sim 2870 \text{ cm}^{-1}$ (归属于 CH_3 、 CH_2)处的 C-H 伸缩振动吸收峰变宽和峰强度明显增强,这是由接枝到 MD^HM 链上的聚醚中所含的大量亚甲基而引起; $1500 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 处是 CH_3 、 CH_2 中 C-H 的弯曲振动吸收峰;而 $1260 \text{ cm}^{-1}[\text{m}, \delta_{\text{C-H}}, -\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ 、 $840 \text{ cm}^{-1}[\text{m}, \nu_{\text{Si-C}}, -\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ 和 $750 \text{ cm}^{-1}[\text{w}, \nu_{\text{Si-C}}, -\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ 3 处 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO-}$ 的特征吸收峰减弱,归因于聚醚基被接枝 MD^HM 中后导致 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基团在整个分子中所占的比例减小之故.另外, $1100 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 处为聚醚基中的 C-O-C 伸缩振动吸收峰,它与硅氧烷在 $1020 \sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ 特有的 Si-O-Si

伸缩振动吸收峰部分重叠,引起 Si—O—Si 峰峰形不对称变化;更重要的是 Si—H 在 $2\,160\text{ cm}^{-1}$ 处伸缩振动吸收峰和 910 cm^{-1} 处弯曲振动吸收峰完全消失,说明 MD^HM 中 Si—H 和 AEM-8 中 C=C 之间的硅氢加成反应确实发生,而 $1\,195\text{ cm}^{-1}$ 处出现的弱峰,为 Si—CH₂—中 C—H 弯曲振动吸收峰,可进一步证明 AEM-8 接枝到 MD^HM 分子链上.初步检测表明合成达到预期的目标分子 NTS-1.

¹H-NMR 谱化学位移归属为:0.06(aH), 0.45(bH), 1.56(cH), 3.36 (gH), 3.60 (eH,dH,fH), 7.46(CDCl₃ 溶剂峰).从上述分析结果,特别是 Si—H 在 $\delta = 4.7$ 处峰消失,端烯质子在 $\delta = 5.0\sim 6.0$ 处峰消失以及 bH(SiCH₂)化学位移的出现,清楚地表明硅氢加成反应成功进行,三硅氧烷分子中确实引入了—CH₂CH₂CH₂O(C₂H₄O)₈CH₃ 基团.

综合 IR、¹H-NMR 谱图信息可知,非离子型三硅氧烷表面活性剂分子骨架上不仅存在—[Si(CH₃)(R)O]—、—OSi(CH₃)₃ 结构单元,也存在—C₂H₄O—、—SiCH₂CH₂CH₂O—、—OCH₃ 等基团.进一步检测证明合成达到预期的目标分子 NTS-1.

2.3 产物 NTS-1 的理化性能

外观:浅褐色透明液体;黏度:90 mPa·s;折光率(n_{D20}):1.449 8;临界胶团浓度(cmc)= $6.3\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,临界胶团浓度时的表面张力(γ_{cmc})= $23.5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$;0.1%(质量分数)水溶液的浊点:48℃;0.1%(质量分数)水溶液的 pH:6~7;溶解性:溶于冷、热水中.

3 结束语

在 Speier 催化剂催化下,将 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷和单烯丙基聚乙二醇(8)甲基醚(AEM-8)通过硅氢加成反应合成出了非离子型三硅氧烷表面活性剂 NTS-1,较佳的合成条件是:反应温度 85~90℃、反应时间 4.5~5 h、氯铂酸用量(以铂计)占总单体质量分数 4.0×10^{-5} ,可得浅褐色透明具有高表面活性的 NTS-1.

参考文献

- [1] RANDAL M H. Silicone surfactants——new developments[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, 7: 255-261.
- [2] PETER J G. Organosilicon surfactants as adjuvants for agrochemicals[J]. Pesticide Science, 1993, 38: 103-122.
- [3] 李祥洪. 三硅氧烷表面活性剂[J]. 有机硅材料, 2004, 18(1): 32-34.
- [4] 杨学茹, 黄艳琴, 谢庆兰. 农药助剂用有机硅表面活性剂[J]. 有机硅材料, 2002, 16(2): 25-27.
- [5] WAGNER R, WU Y, BERL EPSCH H V, *et al.* Silicon-modified surfactants and wetting: IV. Spreading behaviour of trisiloxane surfactants on energetically different solid surfaces [J]. Appl Organometal Chem, 2000, 14: 177-185.
- [6] WU Y, ROSEN M J. Superspreading of trisiloxane surfactant mixtures on hydrophobic surfaces: Interaction and spreading of aqueous trisiloxane surfactant-N-alkyl-pyrrolidinone mixtures in contact with polyethylene[J]. Langmuir 2002, 18: 2 205-2 215.
- [7] CHENGARA A, NIKOLOV A, DARSH W T. Surface tension gradient driven spreading of trisiloxane surfactant solution on hydrophobic solid[J]. Colloids and Surfaces A. 2002, 206: 31-39.
- [8] ALEX D. N, DARSH T. W, ANOOP C, *et al.* Superspreading driven by Marangoni flow[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2002, 96: 325-338.
- [9] HUMBLE G D, KENNEDY M W, SIMPELKAMP J. Use of non-spreading silicone surfactants in agrochemical compositions[P]. US, 2003104944, 2003-06-05.
- [10] DONG J P, MAO G Z, HILL R M. Nanoscale aggregate structures of trisiloxane surfactants at the solid-liquid interface [J]. Langmuir, 2004, 20: 2 695-2 700.
- [11] 李亚珍, 陶燕华, 唐海燕. GE 农用有机硅喷雾助剂防治蔬菜害虫的应用研究[J]. 上海蔬菜, 2006, 20(5): 70-71.
- [12] 夏红英, 段先志. 有机硅表面活性剂对烯效唑的应用研究[J]. 农药, 2002, 41(12): 18-19.
- [13] 逢 森, 袁会珠, 李永平, 等. 表面活性剂 Silwet 408 提高药液在蔬菜叶片上润湿性能的研究[J]. 农药科学与管理, 2005, 26(7): 22-26.
- [14] 张昌朋, 朱秀凤, 纪明山. 助剂对烟嘧磺隆的增效作用[J]. 杂草科学, 2006, 24(4): 29-30.
- [15] 陈丽华, 王 强, 王晨旭. 轻质油为介质的 25%丙环唑新型乳油在蔬菜叶片上的润湿铺展性能[J]. 农药, 2009, 48(7): 487-488.

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0044-03

一种新型取代噻二唑的合成

尹大伟¹, 刘玉婷¹, 苗东琳²

(1. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西咸阳偏转集团德隆泰克公司, 陕西 咸阳 712021)

摘要:以硫酸肼为原料合成了氨基硫脲, 以苯甲醛与乙酸酐为原料合成了肉桂酸, 再由氨基硫脲与肉桂酸反应生成了一种新型取代噻二唑(2-氨基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑). 3,4-噻二唑类化合物是含有 N、S 原子的五元杂环化合物, 具有重要的化学和生物应用价值. 目标产物及中间体的结构均经 IR 得以确定.

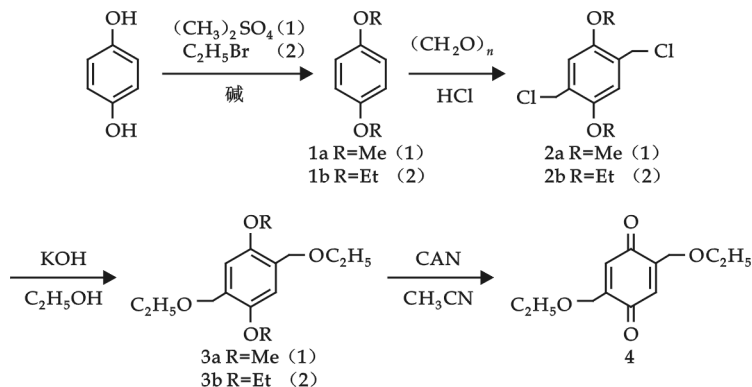
关键词:1,3,4-噻二唑; 肉桂酸; 氨基硫脲

中图分类号:TQ25

文献标识码 A

0 前言

1,3,4-噻二唑环具有独特的三大属性——广谱生物活性、良好的稳定性、良好的与金属配合的能力, 因而近年来 1,3,4-噻二唑类化合物被广泛应用于抗菌药、驱虫药、除草剂、植物生长调节剂、显色剂、染料、燃料油添加剂、抗磨剂、缓蚀剂等等, 还可用于防治水稻百叶枯病、柑橘溃疡病、蕃茄青枯病等, 并可作为一种重要的医药合成中间体, 此外还作为一种重要的液晶材料的结构单元而受到广泛关注^[1-7]. 本文采用硫酸肼、苯甲醛、乙酸酐等原料合成了一种新型取代 1,3,4-噻二唑, 其多种活性基团聚集在同一分子中因而具有更高的生物活性, 具体合成路线如下:



1 实验部分

1.1 仪器及试剂

上海精密科学仪器有限公司 X-4 显微熔点仪(温度计未经校正); 德国 BRUKER 公司 VECTOR-22 傅立叶红外光谱仪(KBr 压片); 所有试剂均为市售分析纯或化学纯; 氨基硫脲按文献[8]方法制备, 产率 87%, m. p. 178~180 °C(文献值为 180~181 °C); 肉桂酸按文献[9]方法制备, 产率 70%, m. p. 132~134 °C(文献值 132~133 °C).

* 收稿日期:2010-03-18

作者简介:尹大伟(1970—),男,陕西省富平县人,工程师,研究方向:有机合成

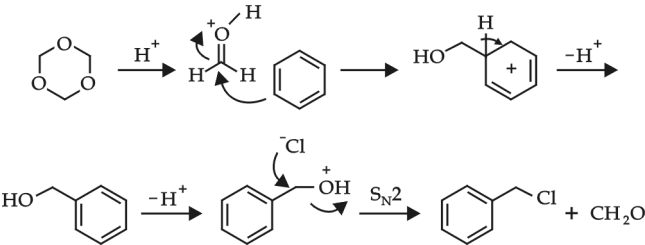
1.2 2-氨基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑的合成

在装有电动搅拌器、恒压滴液漏斗、回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中依次加入 1.14 g 氨基硫脲、1.85g 肉桂酸和 20 mL 二氧六环,在冰水浴冷却下搅拌,滴加 6 mL 三氯氧磷,加完后逐渐升温,在温度达到 60 ℃时反应 0.5 h,然后继续升温至 95 ℃左右回流反应 5 h.减压除去二氧六环及部分三氯氧磷,冷却后向反应瓶中加 20 mL 30%乙醇水溶液,待产物充分溶解后在冰水浴冷却下用 50%氢氧化钠溶液中和至 pH 为 8~9,抽滤,滤饼用冷水洗涤,干燥,得粗品.粗品用 30%乙醇重结晶,干燥,得黄白色片状晶体 2.10 g,产率 77%,m. p. 219~220 ℃. IR(cm^{-1} ,KBr 压片):3 317.51,3 113.21($\nu_{\text{N-H}}$),2 925.53($\nu_{\text{C-H}}$),1 618.74($\nu_{\text{C=N}}$),891.78($\delta_{\text{C-H}}$ 杂环),1 376($-\text{CH}_3$ 特征吸收). 元素分析实测值(计算值):C 72.81(72.90),H 5.41(5.47),N 20.57(20.68).

2 结果与讨论

2.1 反应机理

在 2-氨基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑的合成中,发生一次氯化、两次亲核加成-消除反应. 首先肉桂酸与三氯氧磷发生氯化反应生成肉桂酰氯;第二步,氨基硫脲由于氨基氮原子上有孤对电子,所以可以作为亲核试剂进攻肉桂酰氯的羰基而发生亲核加成反应,消除一分子 HCl 后形成中间体 1;第三步,由于第二步反应中有 HCl 生成,所以反应体系呈一定的酸性,所以中间体 1 在酸性条件下发生酮式与稀醇式的互变,得到其互变异构体 2;第四步,中间体 2 的结构中巯基利用它有孤对电子,能够作为亲核试剂的特点,与分子内的羰基发生亲核加成反应而得到中间体 3;第五步,中间体 3 发生 H 的转移,得到中间体 4;第六步,4 脱水后得到 2-氨基-5-苯乙烯基-1,3,4-噻二唑,反应式如下:



2.2 物料摩尔比对产率的影响

取三氯氧磷 6 mL,氨基硫脲 0.012 5 mol,与肉桂酸的摩尔比分别为 1:1,1:1.1,1:1.2,1:1.3,1:1.4 进行投料,加入二氧六环 20 mL,反应时间为 5.5 h,研究了投料比对实验的影响,如表 1 所示.

由表 1 可以看出,肉桂酸与氨基硫脲的投料比为 1:1 较适宜.

表 1 物料摩尔比对产率的影响

投料比	1:1	1:1.1	1:1.2	1:1.3	1:1.4
产率/%	77	76.8	76.4	76.8	76.5

2.3 反应时间对产率的影响

肉桂酸与氨基硫脲每次分别以 0.012 5 mol 进行投料,加入二氧六环 20 mL,三氯氧磷 6 mL,研究反应时间对实验的影响,结果如表 2 所示.

由表 2 可以看出,5.5 h 是比较合适的回流时间,以后随着反应时间延长,产率并不增加,原因可能是由于反应已达平衡,仅靠延长时间不会使平衡向正反应方向移动.

表 2 反应时间对产率的影响

反应时间/h	2	3	4	5	5.5	6	6.5	7
产率/%	微量	30.1	60.5	70.5	77	77	76.9	76.8

2.4 溶剂用量对产率的影响

每次分别取肉桂酸与氨基硫脲 0.012 5 mol 进行投料,三氯氧磷 6 mL,反应时间 5.5 h,研究溶剂用量对产率的影响,结果如表 3 所示.

表 3 溶剂用量对产率的影响

溶剂用量/mL	15	20	25	30	40
产率/%	76.8	77	77	76.9	76.7

由表 3 可以看出,溶剂用量对反应的影响不太大.

表 4 放大实验

放大倍数	3 倍	5 倍	8 倍	10 倍
熔点/℃	219~220	219~220	218~220	218-220
产率/%	77	76.5	76.9	76.1

2.5 放大实验

根据所确定的最佳反应条件:物料摩尔比为 1 : 1,反应时间 5.5 h 进行放大实验,实验结果如表 4 所示.

从实验结果看,放大实验是比较成功的.

3 结束语

本文以硫酸肼为原料合成了氨基硫脲,以苯甲醛与乙酸酐为原料合成了肉桂酸,再由氨基硫脲与肉桂酸反应生成了一种新型取代噻二唑(2-氨基-5-苯乙基-1,3,4-噻二唑).通过对 2-氨基-5-苯乙基-1,3,4-噻二唑合成实验条件的探索及重复放大实验得到了最佳反应条件:肉桂酸与氨基硫脲摩尔比为 1 : 1 进行投料,三氯氧磷 6 mL,反应时间 5.5 h,反应溶剂二氧六环 15 mL.目标产物及中间体的结构均经 IR 得以确证.

参考文献

[1] B Francesca Clerici, Maddalena Guido, Mario Brufani, *et al.* Synthesis of 2-amino-5-sulfanyl-1,3,4-thiadiazole derivatives and evaluation of their antidepressant and anxiolytic Activity[J]. J. Med. Chem, 2001, 44: 931-936.

[2] 宋宝安,陈才俊,杨 松,等. 2-取代硫醚-5-(3,4,5-三甲氧苯基)-1,3,4-噻二唑类化合物的合成、结构与体外抗癌活性[J]. 化学学报, 2005, 63(10): 1 720-1 726.

[3] Hansong Chen, Zhengming Li, Yufeng Han,*et al.* Synthesis and fungicidal activity against rhizoctonia solani of 2-alkyl-(alkylthio)-5-pyrazolyl-1,3,4-oxadiazoles (thiadiazoles)[J]. J. Agric. Food Chem, 2000,48:5 312-5 315.

[4] 吴之传,马怀柱. 2-氨基-5-(对-甲氧苯基)-1,3,4-噻二唑稀土金属有机配合物的合成及表征[J]. 化学世界, 1999, 8: 413-416.

[5] 姚俊兵,王瑞华. 噻二唑衍生物在润滑油脂中用作抗磨极压剂[J]. 润滑油, 2005, 20 (2) :53-58.

[6] 刘广龙,魏 雷,胡建强. 噻二唑复合物在润滑脂中的抗磨性能研究[J]. 石化技术与应用, 2006, 24(2): 109-111.

[7] 李茂国,商永嘉,陆婉芳,等. 新型含酰胺键的噻二唑类液晶的合成[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(4): 576-580.

[8] 樊能廷. 有机合成事典[M]. 北京:北京理工大学出版社,1992.

[9] 谷珉珉,贾韵仪,姚子鹏. 有机化学实验[M]. 上海:复旦大学出版社, 1991: 250-251.

SYNTHESIZE OF A NOVEL SUBST ITUTED THIADIAZOLE

YIN Da-wei¹, LIU Yu-ting¹, MIAO Dong-lin²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering ,Shaanxi University of Science &. Technology, Xi'an 710021,China; 2. Xianyang Dnon Tech Special Electro Technique Co. , Xianyang 712021, China)

Abstract:1,3,4-thiadiazole compounds have an important chemical and biological value , which contain N, S atoms of five-membered heterocycle compounds. In this paper, a novel substituted thiadiazole (2-amino-5-cinnamyl-1,3,4-thiadiazole) was synthesised. It is obtained by the reaction of thiosemicarbazide and cinnamic acid. Thiosemicarbazide is synthesized from sulfuric hydrazine. Cinnamic acid is synthesized from benzaldehyde and acetic anhydride. The structure of the object and intermediates were all confirmed by IR.

Key words:1,3,4-thiadizole; cinnamic acid; thiosemicarbazide

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0047-04

2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌的合成

寇玉辉

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510641)

摘要:以对苯二酚为起始原料,通过 4 步反应、2 条中间体合成路线,合成了 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌.在反应过程中,优化了中间体氯甲基化反应工艺,通过比较中间体合成工艺,得出了选择乙氧基中间体合成路线为优化合成工艺的结论.

关键词:对苯二酚;1,4-苯醌;氯甲基化反应;合成

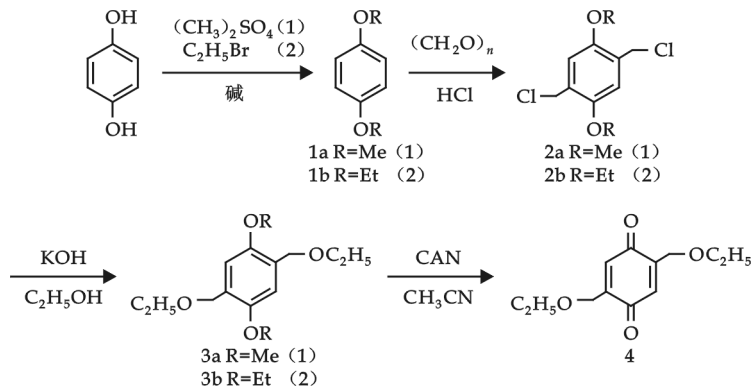
中图分类号:TQ244.6⁺1

文献标识码:A

0 引言

1,4-苯醌及其衍生物在自然界中广泛存在,具有抗菌、消炎、抗氧化和抗肿瘤等生物活性^[1].同时,1,4-苯醌类化合物也是用途广阔的精细化工原料及有机合成中间体,在药物及其中间体的合成^[2]、染料和高分子材料等领域有广泛的应用.因此,有机合成研究人员需要合成开发出更多的 1,4-苯醌类衍生物来进行研究,以便开发出更多的功能性质.

本研究合成的 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌有成为高分子材料中单体的应用前景^[3].1,4-苯醌可以由 1,4-苯酚、1,4-苯胺或 1,4-二烷氧基苯通过氧化反应而制得^[4-6].通过逆合成分析得知 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌可以通过氧化 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯酚、2,5-二乙氧甲基-1,4-苯胺或 2,5-二乙氧甲基-1,4-二烷氧基苯制取.而 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯酚、2,5-二乙氧甲基-1,4-苯胺及其类似化合物鲜有报道,关于它们的合成方法还不成熟.关于 2,5-二乙氧甲基-1,4-二烷氧基苯(如 3a, 3b)类化合物的相关报道较多,合成工艺相对成熟,并且反应可以选用廉价易得的硝酸铈铵(CAN)为氧化剂,因此本文以常用的工业原料对苯二酚为起始原料,经过 4 步反应,通过 2,5-二乙氧甲基-1,4-二烷氧基苯(3a, 3b)为中间体来合成目标产物,反应路线简便,产率较高.为了能更好的研究并优化工艺路线,本文选择了 2 种中间体合成步骤,通过优化中间体反应和比较中间体的产率,找到了良好的反应路线.合成路线如下:



1 实验部分

* 收稿日期:2010-03-25

作者简介:寇玉辉(1981—),男,河南省漯河市人,在读博士生,研究方向:有机合成

1.1 仪器与试剂

北京 Tektronix X4 显微熔点仪(温度计未经校正),德国 Bruker DRX-400 核磁共振仪(溶剂 CDCl_3 , TMS(四甲基硅烷)内标),德国 Bruker 公司 Esquire HCT PLUS 色谱-质谱联用仪,德国 Elementar 公司 CHNS 元素分析仪。所有试剂均为市售分析纯或化学纯。

1.2 合成实验

1.2.1 合成路线(1)

(1)1,4-二甲氧基苯(1a)的合成

250 mL 三口瓶内加入 40 mL 38% (0.54 mol) NaOH 溶液,缓缓加入 20 g (0.18 mol) 对苯二酚,搅拌溶解后,通入 N_2 保护。恒压漏斗内加入 42 mL 95% $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (0.42 mol),在 90 °C 油浴下滴加反应,3 h 滴加完全后再继续反应 2 h。将反应液缓缓加入冰水中,充分搅拌使固体析出,过滤,固体用稀碱液和水先后洗涤 3~5 次后,经乙醇重结晶得到 21.20 g 白色片状晶体,产率 84.5%,熔点 56~58 °C(文献[7]熔点 56~57 °C)。

(2)1,4-二氯甲基-2,5-二甲氧基苯(2a)的合成

方法 1: 150 mL 三口瓶内加入 1,4-二甲氧基苯(1a) 1.39 g (10 mmol), $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 0.40 g (13 mmol), 1,4-二氧六环 30 mL, 37%~40% CH_2O 溶液 1 mL (13 mmol), 50 mL 36%~38% HCl 溶液,在回流温度下反应 6~8 h。反应液冷却后析出固体,过滤并用蒸馏水洗涤固体数次,经乙醇重结晶得到白色固体 1.61 g,产率 68.2%,熔点 169~170 °C(文献[7]熔点 167.5~168.5 °C)。

方法 2: 500 mL 三口瓶内加入 1,4-二甲氧基苯(1a) 8.36 g (61 mmol), $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 2.56 g (85 mmol), 1,4-二氧六环 120 mL, 37%~40% CH_2O 溶液 6 mL (85 mmol), 100 mL 36%~38% HCl 溶液。恒压漏斗内加入 100 mL 36%~38% HCl 溶液,在回流温度下开始滴加反应 4~5 h,后又继续反应 2~3 h。反应液冷却后析出固体,过滤并用蒸馏水洗涤固体近中性,经乙醇重结晶得到白色固体 11.33 g,产率 79.6%,熔点 169~170 °C。

(3)1,4-二乙氧甲基-2,5-二甲氧基苯(3a)的合成

100 mL 单口瓶内,加入 1,4-二氯甲基-2,5-二甲氧基苯(2a) 3.56 g (15 mmol), 50 mL 乙醇,搅拌均匀后,加入 2.26 g (33 mmol, 82%) KOH,回流反应 50 min。反应液浓缩后,加入冰水中,析出固体后过滤得到粗产品。用乙酸乙酯溶解热过滤后,经石油醚/乙酸乙酯重结晶得到 2.69 g 白色固体,产率 70%,熔点 57~58 °C(文献[8]熔点:55 °C)。

(4)2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌(4)的合成

50 mL 单口瓶内,加入 1,4-二乙氧甲基-2,5-二甲氧基苯(3a) 204 mg (0.80 mmol), 乙腈 10 mL, 水 6 mL, 硝酸铯铵(CAN) 2.75 g (5 mmol), 室温反应 3~5 h。反应液加入水中,用乙醚 10×4 萃取,合并有机层,无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩,石油醚(bp 60~90 °C)/乙酸乙酯重结晶,得到淡黄色晶体 130 mg,产率 72.0%,熔点 93~95 °C。

1.2.2 合成路线(2)

(1)1,4-二乙氧基苯(1b)的合成

N_2 保护下,250 mL 三口瓶内加入 11 g (0.1 mol) 对苯二酚,加入 50 mL 乙醇使之溶解。搅拌情况下缓缓滴加入 54 mL 20% (0.23 mol) KOH 溶液,搅拌 15 min 后,在恒压漏斗内加入 20 mL 乙醇和 21 mL (0.28 mol) 溴乙烷并使之混合均匀,在回流状态下开始滴加溴乙烷的乙醇溶液,15~20 min 滴加完全,继续回流反应 4 h。将反应液浓缩后析出固体,再用 10% NaOH 水溶液洗涤固体,并用蒸馏水洗至中性,经乙醇重结晶得到 15.10 g 白色片状晶体,产率 91%,熔点 69~70 °C(文献[9]熔点:70.3~71.5 °C)。

(2)1,4-二氯甲基-2,5-二乙氧基苯(2b)的合成

方法 1: 500 mL 三口瓶内加入 1,4-二乙氧基苯(1b) 6.65 g (40 mmol), $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 1.61 g (54 mmol), 1,4-二氧六环 125 mL, 37%~40% CH_2O 溶液 4 mL (54 mmol), 205 mL 36%~38% HCl 溶液,回流温度下反应 6~8 h。反应液冷却后析出固体,过滤并用蒸馏水洗涤固体近中性,乙醇重结晶得到白色固体 7.90 g,产率 75.0%。熔点 149~150 °C(文献[9]熔点:148.0~150 °C)。

方法2: 500 mL三口瓶内加入1,4-二乙氧基苯(1b) 10.15 g (61 mmol), $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 2.54 g (85 mmol), 1,4-二氧六环 120 mL, 37%~40% CH_2O 溶液 6 mL (85 mmol), 100 mL 36%~38% HCl 溶液. 恒压漏斗内加入 100 mL 36%~38% HCl 溶液, 回流温度下开始滴加反应 4~5 h, 后又继续反应 2~3 h. 反应液冷却后析出固体, 过滤并用蒸馏水洗涤固体数次, 乙醇重结晶得到 13.90 g 白色固体. 产率 86.3%. 熔点 149~150 $^{\circ}\text{C}$.

(3) 1,4-二乙氧基-2,5-二乙氧甲基苯(3b)的合成

150 mL 单口瓶内, 加入 1,4-二氯甲基-2,5-二乙氧基苯(2b) 5.29 g (20 mmol), 100 mL 乙醇, 搅拌均匀后, 加入 3.32 g KOH (49 mmol, 82%), 回流反应 1 h 10 min. 反应液浓缩后, 加入冰水中, 析出固体后过滤得到粗产品. 加入乙醇加热溶解热过滤后, 浓缩, 乙醇重结晶得到 5.1 g 白色固体, 产率 90%, 熔点 70~71 $^{\circ}\text{C}$ (文献[8]熔点: 69~70 $^{\circ}\text{C}$).

(4) 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌(4)的合成

250 mL 单口瓶内, 加入 1,4-二乙氧甲基-2,5-二乙氧基苯(3b) 2.44 g (8.65 mmol), 乙腈 65 mL, 水 39 mL, 硝酸铈铵(CAN) 20 g (36.50 mmol), 室温反应 3~4 h. 反应液加入水中, 用乙醚 20×4 萃取, 合并有机层, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩, 石油醚(bp 60~90 $^{\circ}\text{C}$)/乙酸乙酯重结晶, 得到淡黄色晶体 1.38 g, 产率 71.0%, 熔点 93~95 $^{\circ}\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 化合物 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌(4)结构的确证

2.1.1 元素分析

化合物分子式: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$. 元素分析实测值(计算值): C 64.14(64.27), H 7.22(7.19), 元素分析的实测值与理论计算值基本一致.

2.1.2 质谱分析

由 Esquire HCT PLUS 色谱-质谱联用仪(APCI 离子源)测定化合物 4 的分子离子峰 M^+ 为 223.6, 与 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌的相对分子质量 M^+ (计算值) 224 一致.

2.1.3 核磁共振波谱分析

本次 ^1H NMR 测试以 CDCl_3 为溶剂, $\delta(\text{ppm})$ 值: 1.23(6H, $-\text{CH}_3$, 三重峰), 3.58(4H, $-\text{OCH}_2$, 四重峰), 4.33(4H, CH_2-O , 二重峰), 6.77(2H, A-H, 多重峰). ^{13}C NMR 测试以 CDCl_3 为溶剂, $\delta(\text{ppm})$ 值: 15.0(CH_3), 65.6($-\text{OCH}_2$), 66.9(CH_2-O), 131.2(CH, 苯环), 145.9(C_q , 苯环), 187.3($\text{C}=\text{O}$, 苯环). 通过数据分析确认为目标产物: 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌(4).

2.2 1,4-二烷氧基苯氯甲基化合成工艺的改进

苯环上的氯甲基化反应是已经研究的比较成熟的经典有机合成反应, 其反应机理^[10]如图 1 所示.

氯甲基化反应虽然比较成熟, 但是关于二烷氧基苯双氯甲基化的产率并不是很理想. 王建营等^[9,11]等首次将 HCHO 、 $(\text{HCHO})_n/\text{HCl}$ 作为双氯甲基化试剂, 高产率合成出二烷氧基苯的双氯甲基化产物. 本文在其方法基础上进一步改进, 使得产率得到了更进一步的提高.

在合成路线中, 由 1,4-二甲氧基苯(1a)合成 1,4-二氯甲基-2,5-二甲氧基苯(2a)和 1,4-二乙氧基苯(1b)合成 1,4-二氯甲基-2,5-二乙氧基苯(2b)的反应中, 我们都采取了 2 种方法, 方法 1 是王建营等报道的方法, 方法 2 是经过改进的方法. 很明显, 在同样条件下, 产率都得到了超过 10% 的提高.

从图 1 反应机理的分析可以看到, 氯甲基化反应大体可分为 2 步, 第一步苯环先受到 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 进攻发生羟甲基化反应生成羟甲基苯, 此步反应甲醛起决定性作用, 此步反应中方法 2 与方法 1 基本一样, 第二步是羟甲基苯在 HCl 存在下发生氯代反应生成氯甲基化产物. 而烷氧基苯的双氯甲基化产物有 2 步氯代

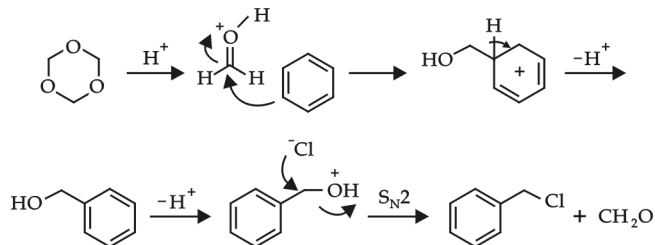


图 1 氯甲基化反应机理

反应,因此 HCl 的浓度显得尤为重要.方法 1 为一锅加,操作虽然简便,但是 HCl 作为易挥发物质,在高温回流下会慢慢损失,影响氯代反应的效果,而方法 2 通过在反应时间内逐步滴加,可以减缓 HCl 的损失,使氯代反应的效果更好,因而方法 2 能在一定程度上提高反应的产率.

在反应中,虽然方法 1 和方法 2 在第一步羟甲基化反应产物一样多,但是由于方法 1 在第二步氯代反应中的效果较差,使得一部分羟甲基化产物没有被氯代完全,而羟甲基化产物的极性很大,在 1,4-二氧六环的水溶液和乙醇中的溶解度都较好,有一部分产物被直接过滤掉,另外一部分损失在重结晶的乙醇滤液中,因而产率有所下降.

2.3 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌(4)的合成工艺探讨

在化合物 4 的合成中,以对苯二酚为起始原料,以甲氧基和乙氧基底物为中间产物,选择了 2 条合成路线加以比较来优化合成工艺.虽然以甲氧基 1a, 2a, 3a 为中间体时,在 3a 到 4 的合成与 3b 到 4 的合成产率相差无几,但是前 3 步反应中,以乙氧基 1b, 2b, 3b 为中间体路线的效果要明显优于 1a, 2a, 3a. 因此,经过中间体合成的优化,合成路线 2 为 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌(4)的优化合成工艺.

3 结论

(1)合成了新型 1,4-苯醌类衍生物 2,5-二乙氧甲基-1,4-苯醌(4),并确定了乙氧基 1b、2b、3b 为中间体的合成路线 2 为优化合成工艺.

(2)改进了烷氧基苯双氯甲化的合成工艺,同等条件下可以提高超过 10% 的收率.

(3)为优化合成 2,5-二烷氧甲基-1,4-苯醌类衍生物提供了理论依据,并为进一步研究其功能奠定了基础.

参考文献

- [1] 谭 倪, 邵长伦, 余志刚, 等. 海洋微生物次级代谢产物中醌类化合物的研究进展[J]. 中国天然药物, 2009, 7(1): 71-80.
- [2] 杨超文, 严云南, 雷 泽, 等. 艾地苯醌的应用概况与合成进展[J]. 云南化工, 2007, 34(1): 60-68.
- [3] Shivkumar B., Ramakrishnan S. Derivatized poly(phenylene vinylene)s[J]. Polym. Sci., 1994, 1: 284-288.
- [4] Mehdi H., Bodor A., Lantos D., *et al.* Imidazolium ionic liquids as solvents for cerium(4)-mediated oxidation reactions[J]. J. Org. Chem., 2007, 72: 517-524.
- [5] Gharah N., Chakraborty S., Mukherjee A., K., *et al.* Oxoperoxo molybdenum(6)- and tungsten(6) complexes with 1-(20-hydroxyphenyl) ethanone oxime: synthesis, structure and catalytic uses in the oxidation of olefins, alcohols, sulfides and amines using H₂O₂ as a terminal oxidant[J]. Inorganica Chimica Acta, 2009, 362: 1 089-1 100.
- [6] Tohma H., Morioka H., Harayama Y., *et al.* Novel and efficient synthesis of p-quinones in water via oxidative demethylation of phenol ethers using hypervalent iodine(3) reagents[J]. Tetrahedron Letters, 2001, 42: 6 899-6 902.
- [7] 刘承美, 过俊石, 谢洪泉. (2,5-二甲氧基对苯乙炔)的可溶性前聚物合成及表征[J]. 应用化学, 1995, 12(5): 5-9.
- [8] Melnikov, N. N., Prilutsкая, M. V. Chloromethylation of ethers of bivalent phenols and some of their transformations[J]. Journal Obshchei Khimii. 1959, 29: 3 746-3 752.
- [9] 王建营, 李银奎, 胡文祥, 等. 脱氯化氢法合成聚(2,5-二乙氧基对苯乙炔)[J]. 化学通报, 1998, 11: 49-51.
- [10] 汪秋安. 重要有机化学反应及机理速查手册[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007: 51-52.
- [11] 王建营, 李银奎, 龙永福, 等. 1,4-双氯甲基-2-甲氧基-5-烷氧基苯的合成[J]. 山东师大学报(自然科学版), 1999, 14(2): 154-157.

SYNTHESIS OF 2,5-BIS(ETHOXYMETHYL)-1,4-BENZOQUINONE

KOU Yu-hui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Using hydroquinone as the material, a novel 1,4- benzoquinone derivative was obtained. The optimized process was got by compared with two synthesis routes, ethoxy intermediate was better. The chloromethylation was also improved in the route.

Key words: hydroquinone; 1,4-benzoquinone; chloromethylation; synthesis

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0051-04

乙醇法制浆废液及木素回收工艺研究

徐永建¹, 付旭东², 李 龙¹

(1. 陕西科技大学造纸工程学院, 陕西省造纸技术与特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学化学与化工学院, 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以麦草自催化乙醇法蒸煮废液和洗涤废液为研究对象,初步研究了乙醇、糠醛及木素的回收工艺,考察了实验馏分、酒精度、pH 值、能耗等影响因素,得出蒸馏乙醇最佳温度为 80 ℃. 实验发现:乙醇回收,以蒸馏为主,蒸馏回收的乙醇能够满足循环使用对乙醇浓度的要求,也可作为热置换洗涤液;保温 60 min,废液中的木素含量达到饱和;废液中木素含量对回收乙醇没有明显影响;随着蒸发时间的延长,蒸煮废液中糖类物质浓度增大,糠醛含量上升,90 min 后,糠醛含量趋于稳定.

关键词:麦草浆; 自催化乙醇法; 制浆废液; 木素
中图法分类号:TS743⁺.9 **文献标识码:**A

0 引言

乙醇法制浆具有以下特点:可漂性好、对纤维素破坏比常规蒸煮小、得率比硫酸盐法高、蒸煮周期短、最佳浆强度性能与浆得率相一致^[1]、本色浆强度好、易漂白. 乙醇法制浆投资小、制浆成本低、纸浆强度好、污染小,且乙醇回收没有硅干扰. 乙醇是 Alcell 法制浆中唯一的药品,其回收利用可以大大降低生产成本,给企业带来直接的经济效益. 乙醇法制浆同样广泛适用于非木材原料^[2],如麦草、蔗渣、芦苇、麻类,高 SiO₂ 含量对该法没有影响. 自催化乙醇法制浆废液成分十分复杂,主要含有大量木素、乙醇、水及少量的糠醛、醋酸、甲酸、糖浆等组分^[3],废液中这些物质都有较高的使用价值和经济价值(采用 Alcell 法开发的副产品价值几乎是这些副产物作为燃料价值的 10 倍),而木素是其废液中一种重要的副产物. Alcell 法中木素的特点是结构破坏小、结构单元中仍含有大量的活性基团、杂质含量低、改性和综合利用相对容易,可广泛应用于农业、石油化工、水泥及混凝土工业、塑料和高分子材料等领域^[4]. 糠醛也是 Alcell 法制浆的副产物,它是酸性条件下戊聚糖的水解产物,质量与其他工业同类产品类似. 糠醛也是一种重要的工业原料,应用十分广泛^[5]. 除此之外,副产物中还有一些半纤维素糖浆,其应用有待进一步开发.

如果能把这些有用组分从废液中提取出来,善加利用,变废为宝,无论对环境保护、资源利用,还是对造纸企业都具有十分重要的意义.

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

主要原料:麦草、乙醇、分析纯糠醛、苯胺显色剂、浓盐酸等,除麦草外其余试剂均为分析纯.

* 收稿日期:2009-03-22

作者简介:徐永建(1984—),男,陕西省西安市人,教授,博士,研究方向:乙醇法制浆和木素质改性

基金项目:陕西省外专局项目“玉米秸秆高值化利用技术(20106100067)”、陕西省“13115”工程重大科技专项“秸秆无污染分解高值化利用技术(2008ZDKG-43)”

仪器:ZQS-1 型电热回转蒸煮锅,陕西科技大学校办工厂生产;1.0 L 蒸煮小罐,陕西科技大学校办工厂生产;实验室用蒸馏设备、可控温烘箱、分析天平、真空泵、pH 计;721 型分光光度计.

1.2 工艺条件

1.2.1 麦草蒸煮工艺

麦草 4 罐,装锅量 80 g(绝干)/小罐,乙醇浓度 55%,液比 1 : 6. 油浴锅升温至 165 ℃,麦草同时加入 4 个麦草罐,在半小时内升温至 195 ℃并开始保温. 4 罐麦草样分别保温 30 min、60 min、90 min、120 min 后取出,蒸煮完毕.

1.2.2 洗涤工艺

乙醇溶液浓度 55%,洗涤温度 60 ℃,液比 1 : 30,段数:3 段,每段洗涤时间:30 min,洗涤方式:逆流洗涤.

1.2.3 乙醇蒸馏工艺

取 500 mL 黑液加入圆底烧瓶中,水浴加热,温度 80 ℃,恒温加热至不出馏分为止,收集馏分及底物.

1.2.4 糠醛蒸馏工艺

将乙醇蒸馏后底物置于圆底烧瓶中,油浴加热,温度 120 ℃,恒温加热至不出馏分为止,收集馏分. 继续升温至 170 ℃,恒温加热至不出馏分为止,收集馏分及底物.

1.3 黑液分析

使用 pH 计及酒精度计分别测定黑液的 pH 与乙醇浓度.

1.4 木素含量的测定

蒸馏前将圆底烧瓶、滤纸烘干称重,乙醇蒸馏完毕后冷却至室温,用布式漏斗抽滤,将圆底烧瓶和滤纸烘干称重,计算木素含量:

$$M=m_1-m_2+m_3-m_4$$

M:木素质量,g; m_1 :过滤后烧瓶的质量,g; m_2 :过滤前烧瓶的质量,g; m_3 :过滤前滤纸的质量,g; m_4 :过滤后滤纸的质量,g.

1.5 糠醛浓度的测定

分析纯糠醛在不同浓度下吸光度不同,用浓度与相应的吸光度做标准曲线,将所得糠醛在分光计下测吸光度,然后由标准曲线计算出待测糠醛浓度.

显色剂:取 50 mL 苯胺显色剂与等体积浓盐酸混合,得显色剂.

糠醛标准液的配置:准确称取 0.100 0 g \pm 0.2 mg 分析纯糠醛,加入 100 mL 容量瓶中,用 95%乙醇稀释至刻度.

2 结果与分析

表 1 蒸馏乙醇结果

温度/℃	馏分/mL	酒精度	pH 值
78	275	92.5	6.57
80	325	91.2	6.34
82	321	91.2	6.42
84	331	90.8	6.21
86	352	90.2	6.18
88	359	89.5	5.74
90	375	88.1	3.98

2.1 蒸馏乙醇最佳温度的研究

蒸馏温度对回收乙醇的影响如表 1 所示. 由表 1 可见,随着温度的升高,馏出物体积增加,乙醇酒精度下降,pH 值下降. 温度由 78 ℃上升到 90 ℃时,馏出物体积增加了 100 mL,但酒精度变化不大. 由于溶液中水和酸的存在,随着温度的上升,馏分中水和酸的含量增加,导致馏分酒精度下降,pH 值降低,且能耗增加. 综合考虑馏出物的质量及能耗影响因素,得出蒸馏乙醇温度为 80 ℃.

2.2 不同保温时间下黑液中乙醇蒸馏结果

在不同的保温时间下,收集了酒精度、pH 值、木素含量不同的 4 组馏分. 不同保温时间下每组馏分变化趋势如表 2 所示.

由表 2 可以看出,在其他条件相同的情况下,随着馏分的增加,酒精度略有下降,但 pH 值也同时下降,可能是由于酸的介入导致酒精度下降而引起的.随着保温时间的增加,木素大量溶出,研究表明^[6]蒸煮过程中木素脱除历程分为大量脱木素阶段和残余木素脱除阶段,分析实验数据符合前人的研究结果.60 min 后废液中的木素含量达到饱和,溶液体系中酸度增加,pH 降低.由于蒸煮工艺的确定,黑液中木素含量较为稳定,故木素含量对工业生产回收乙醇的影响不明显.综合考虑得出蒸煮保温时间为 60 min.

2.3 不同保温时间下黑液糠醛的蒸馏结果

表 2 不同保温时间下蒸煮黑液的蒸馏结果

保温时间/min	馏分/mL	酒精度	pH	木素含量/g
30	180	90.1	6.03	3.70
60	175	89.5	5.94	3.92
90	225	89	5.91	3.98
120	210	89.3	5.89	4.03

配制不同浓度的糠醛溶液,绘制标准曲线.吸光度公式: $k=A/C \cdot I$ (C :分析纯糠醛浓度; I :光程 1 cm), $C=0.005\text{ g/L}=5\text{ mg/L}$, $A_{\text{均}}=0.169\ 2$,得出 $k=A_{\text{均}}/C_{\text{均}} \cdot I=0.033\ 8$.

蒸馏所得糠醛做吸光度测定,依据 $k=A_{\text{均}}/C_{\text{均}} \cdot I$,得出不同保温时间下的蒸馏糠醛溶液中的糠醛含量,如表 3 所示.

表 3 蒸馏过程中糠醛含量的变化

保温时间/min	糠醛溶液体积/mL	吸光度 A	糠醛含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
30	57	0.227 4	6.7
60	61	0.236 7	7.0
90	62	0.235 3	7.0
120	68	0.231 7	6.9

由表 3 可见,糠醛也是 Alcell 法制浆的一个副产物,它由酸性条件下戊聚糖水解释得到.随着时间的增加,黑液中聚戊糖水解释越多,生成的糠醛也越多,且随着保温时间的延长,馏出糠醛溶液量增加,在 90 min 后,吸光度达最大值.即糠醛含量达到最大值,故实验得出蒸馏糠醛最佳时间为 90 min.

2.4 自催化乙醇法制浆废液及木素回收工艺路线探讨

2.4.1 乙醇回收工艺路线探讨

乙醇回收以蒸馏为主,蒸馏乙醇产物能够用于乙醇药剂循环使用,亦可把蒸馏所得乙醇作为热置换洗涤用液.研究得出温度为蒸馏回收乙醇的主要影响因素,温度对回收乙醇浓度及纯度都会产生很大影响.作者将能耗作为该工艺的主要指标,温度的高低决定能耗高低,直接影响经济效益,所以在能够满足所需乙醇的浓度及纯度的前提下,以减少能耗为主要出发点.在最佳蒸馏温度 80 ℃下,蒸馏产物酒精度为 91.2,pH 值为 6.34;在最佳保温时间 60 min 下,酒精度为 89.5,pH 值为 5.94,木素含量为 3.92 g,在此条件下的蒸馏粗产物能满足乙醇药剂循环使用及热置换洗涤用液的要求.还可根据生产需求,对蒸馏产物进行再加工,如对粗乙醇产物进行精馏可得高浓度及高纯度的乙醇.

2.4.2 糠醛回收工艺路线探讨

糠醛作为终段的回收物质,残液中主要以糠醛、糖类物质及少量酸为主.依据并总结前人的研究工作,作者提出在工业生产中糠醛的回收工艺:黑液在蒸汽温度 200 ℃左右,压力 0.4~0.5 MPa 下水解蒸馏,收集馏出物,馏出物加碱中和至中性,减压精馏,得到黄色透明液体,即为糠醛.

2.4.3 木素回收工艺路线探讨

对木素的回收工艺主要研究木素的回收量及木素含量对回收乙醇的影响.乙醇法制浆所得木素为憎水性木素,在冷却过程中,木素会发生析出和再吸附现象,因此要用热的乙醇溶液对浆料进行洗涤.研究得出抽提与热置换的组合洗涤方式对乙醇浆的洗涤效果更好,能增大木素的溶出量.由于蒸煮工艺条件确定,黑液中木素含量较为稳定,故木素含量对工业生产回收乙醇的影响不明显.随着保温时间的增加,木素大量溶出,60 min 后废液中的木素含量达到饱和,木素析出量达 22.4 g/L,而乙醇蒸馏产物的酒精度为 89.5,产物纯度能够满足后期实验要求.在蒸馏后的黑液中加入稀酸溶液,除去残留在木素中的乙酸、糖类物质,提高木素的纯度.木素经沉淀、分离,然后送干燥器进行干燥,得到了粉末乙醇木素.

3 结束语

(1)回收乙醇蒸馏最佳温度为 80 ℃,保温时间为 60 min,蒸馏产物酒精度为 91.2,木素含量对回收乙

醇浓度的影响非常小.

(2)保温 90 min,糠醛含量趋于稳定,含量达 7.0 g/L.

(3)木素回收工艺条件:用热的乙醇溶液对浆料进行洗涤,采用抽提与热置换的组合洗涤方式能增大木素的溶出量,保温 60 min 时,木素饱和含量达 22.4 g/L,蒸煮液中加入稀酸溶液能够提高木素纯度.

(3)工业生产中糠醛回收工艺:黑液在蒸汽温度 200 ℃左右,压力 0.4~0.5 MPa 下水解蒸馏,收集馏出物,馏出物加碱中和至中性,减压精馏,得到黄色透明液体,即为糠醛.

参考文献

- [1] Ni Yonghao, Adriaan R P, Van Heinining. Lignin removal from Alcell pulp by washing with ethanol and water[J]. Tappi J, 1996, 79(3):239.
- [2] 杨淑惠. 植物纤维化学[M]. 北京:轻工业出版社, 2005.
- [3] 李 永,周景辉. 杨木有机溶剂法制浆技术[D]. 大连:大连轻工业学院硕士学位论文, 2006.
- [4] 张美云,李长亮,夏新兴. 木素的应用研究进展[J]. 纸和造纸, 2005, (1):77.
- [5] 武书彬,何北海,平清伟. 制浆造纸清洁生产新技术[M]. 北京:化工业出版社, 2003.
- [6] 岳小鹏,张美云,徐永建. 热置换自催化麦草乙醇法制浆蒸煮历程的研究[J]. 中国造纸学报, 2007, 22(4):32-35.

RECOVERY CHEMICALS AND LIGNIN IN BLACK LIQUOR FROM ETHANOL PULPING

XU Yong-jian¹, FU Xu-dong², LI Long¹

(1. School of Papermaking Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Xi'an 710021, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Xi'an 710021, China)

Abstract: With wheat straw pulping from the auto-catalytic ethanol and waste liquid as the research object, preliminary studied on recovery process of ethanol, furfural and lignin. The factors be discussed, such as experimental fraction, liquor precision, pH value, energy consumption, then the temperature of ethanol distillation was obtained: 80 ℃; it was found that the ethanol was recycled, with distilling primarily, it can satisfy the request of ethanol density to use circulating, also took it as hot replacement cleaning liquid; lignin content in the waste liquid saturated; the content of lignin had no obvious effect on the recovery process of ethanol, and discussed the recycling technology of lignin; along with the evaporation time, the carbohydrate in boiling waste liquid increased, the furfural content rised and tended to stably after 90 min.

Key words: wheat straw; Alcell; black liquor; lignin

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0055-05

SFP-AQ 法预处理麦秸秆酶解五碳糖得率的变化规律

王艳丽, 曹云峰, 杨 洋

(南京林业大学江苏省制浆造纸重点实验室, 江苏 南京 210037)

摘 要:对 SFP-AQ 法(亚硫酸钠和甲醛-蒽醌)预处理麦秸秆酶解五碳糖(阿拉伯糖和木糖,主要为木糖)的得率进行了研究.结果表明:木糖得率随着预处理中 Na_2SO_3 用量的增加先升高后降低,在其质量分数为 12% 时木糖得率最高;木糖得率随着酶用量的增加而迅速升高,但当酶用量超过 20 FPU/g 时,提高缓慢;木糖得率随蒸煮最高温度的升高和保温时间的延长而增加.较适宜的预处理和酶解条件分别为:蒸煮最高温度 160 $^{\circ}\text{C}$,保温时间 2 h, Na_2SO_3 用量为 12%,纤维素酶、木聚糖酶、 β -纤维二糖酶 3 种复合酶用量为 20 FPU/g.此时,酶解木糖得率可达到 17.5%,酶解木糖对麦草原料中木糖的转化率为 84.9%.

关键词:麦秸秆; SFP-AQ 法预处理; 酶解; 木糖得率

中图分类号:TS749+.2 **文献标识码:**A

0 前言

当前经济过分依赖于石油、煤炭等化石燃料,其不可再生性正导致资源逐渐枯竭,同时燃烧产生的二氧化碳已造成气候环境日益恶化,寻找可再生的清洁能源成为各国科研人员关注的焦点^[1,2].在众多可替代的生物能源中,燃料乙醇是源于可再生生物物质的重要能源之一.可再生的木质纤维作为农林废弃物低成本原料^[3],因其潜在的生物燃料和附加值产品功能,已经被公认为首选的生物能资源之一^[4].我国是农业大国,年农作物秸秆约 7 亿吨,其中玉米秸秆占 35%,小麦秸秆占 21%,稻草占 19%^[5],麦秸秆是最充裕的农作物废弃物之一^[6].木质纤维素炼制燃料乙醇过程通常包括预处理、水解、发酵、蒸馏等单元操作,其中纤维素水解为可发酵糖是纤维素乙醇炼制过程中至关重要的环节.如能研究利用农作物秸秆作为廉价的糖源,实现其有效的转化燃料酒精^[7],则对于保护森林资源、提高农作物秸秆的利用价值、防止环境污染等具有重要的现实意义^[8].本文以麦秸秆为原料,经 SFP-AQ 法预处理后再进行酶解,对酶解五碳糖得率分析比较,从中找出了较适宜的预处理和酶解条件.

1 材料与方法

1.1 实验原料和试剂

原料:小麦秸秆,取自南京市郊,为了原料的均匀性,将麦秸秆去根去穗去叶,剪成 3~5 cm 的小段,平衡水分备用.

蒸煮试剂: Na_2SO_3 、甲醛溶液和蒽醌,均为分析纯.

酶解液:纤维素酶(CCN03110,酶活 118 IU/mL)、木聚糖酶(CFN00244,酶活 1 196 IU/mL)、 β -纤维二糖酶(DCN00207,酶活 480 IU/mL),由 Novozymes(中国)投资有限公司提供,酶活按照文献[9]提供的

* 收稿日期:2010-03-16
作者简介:王艳丽(1985—),女,河南省禹州市人,在读硕士生,研究方向:清洁生产理论与技术
基金项目:江苏省教育厅“江苏省青蓝工程中青年学术带头人培养对象”资助课题(164105308)

方法测定. 将此 3 种酶按上述顺序以酶活比为 1 FPU : 1.2 FXU : 1 CBU 混合, 混合酶液的酶活以纤维素酶滤纸酶活计为 20 FPU/mL, 加入过量的 β -纤维二糖酶以防止酶解过程中纤维二糖的积累^[10]. 3 g/L 叠氮钠防腐的醋酸-醋酸钠缓冲液(pH 值为 4.8), 冷藏备用.

1.2 实验仪器

10×1 L 油浴锅、粉碎机、烘箱、马弗炉、灭菌锅、紫外光栅分光光度计、恒温振荡器(SHA-C)、Dionex ICS-3000 离子色谱仪、真空干燥器.

1.3 实验方法

1.3.1 原料预处理

每罐各取绝干草片 80 g, 固液比为 1 : 6, 在 10×1 L 油浴锅中于 150 ℃、160 ℃下分别蒸煮 1 h、2 h, Na_2SO_3 用量分别为 0.4%、0.8%、1.2%、1.6%, Na_2SO_3 与甲醛摩尔比为 1 : 1, 蒽醌用量为 0.1%. 蒸煮后将浆料洗净、风干、粉碎, 备用.

注: 为表述方便, 将蒸煮温度 150 ℃, 保温时间 1 h、2 h 和蒸煮温度 160 ℃, 保温时间 1 h、2 h 分别记为 150-1、150-2、160-1 和 160-2.

1.3.2 酶解

各称取 1 g(精确到 0.000 1 g)预处理后的绝干浆料, 转移到 50 mL 离心管中进行酶解处理, 酶用量分别取 5 FPU/g、10 FPU/g、20 FPU/g、40 FPU/g, 浆浓度为 5%, 加 3 g/L 叠氮钠防腐的醋酸-醋酸钠缓冲液. 先加一定量的醋酸-醋酸钠缓冲液于 25℃ 环境下润胀麦草粉 6 h, 再加入复合酶置于恒温振荡器上 50℃ 反应 48 h, 酶解结束后在 5 000 r/min 下离心 15 min, 分离酶解液, 然后于 Dionex ICS-3000 离子色谱仪上进行还原糖的测定.

1.3.3 原料中五碳糖含量的测定

称取 0.333 3 g 绝干原料加入具塞锥形瓶中, 加入 5 mL 冷却至 12~15 ℃的(72±0.1)%硫酸, 将其置于 18~20℃水浴中 2.5 h, 并不时摇荡锥形瓶. 达到上述时间后将锥形瓶内容物在蒸馏水的漂洗下全部转移到耐高温玻璃瓶中, 加蒸馏水稀释至总体积为 196 mL. 将耐高温玻璃瓶置于高温灭菌锅中煮沸 1.5 h, 冷却后用 G2 砂芯漏斗过滤, 取上层清液在离子色谱中测定五碳糖的含量.

1.3.4 五碳糖含量的测定

将酶解液置于沸水浴中 5 min 使酶蛋白沉淀, 离心后分离清液, 加入 L-岩藻糖作为内标, 稀释 1 000 倍后用 Dionex ICS-3000 离子色谱仪分析单糖含量, 检测器为 HPAEC-PAD 脉冲安培检测器. 样品经孔径为 0.22 μm 的尼龙滤器过滤, 进样量为 5 μL . 以超纯水配置的 18 mM NaOH 溶液和 200 mM NaOH 溶液分别作为流动相和洗脱液, 在流速为 0.25 mL/min 下分析阿拉伯糖和木糖的含量, 两种糖含量之和即为五碳糖的含量.

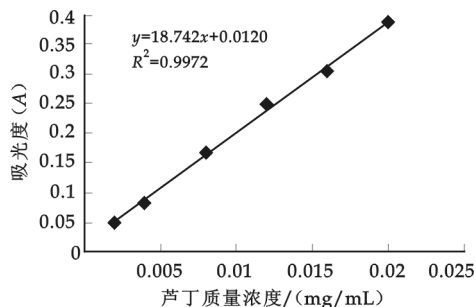


图 1 蒸煮浆得率与 Na_2SO_3 用量的关系

2 实验结果与讨论

2.1 蒸煮得率分析

SFP-AQ 法在不同温度、不同时间蒸煮条件下, 蒸煮浆得率和 Na_2SO_3 用量之间的关系如图 1 所示.

由图 1 可知, 随着蒸煮温度的升高、保温时间的延长以及 Na_2SO_3 用量的增大, 浆的得率逐渐下降. 当蒸煮温度从 150 ℃升至 160 ℃, 浆的得率下降 3%~8%, 并且随着保温时间的延长, 浆的得率下降更多: 4%~10%; Na_2SO_3 用量从 0 增大到 16%, 浆的得率下降 20%~25% 左右. 这是因为温度升高、蒸煮时间延长、 Na_2SO_3 用量增大时, 碳水化合物降解程度增加, 同时使得木素溶出. 另外, 从浆的得率下降的幅度得知, 增加 Na_2SO_3 的用量所导致浆的得率下降的幅度, 比升高温度和延长保温时间导致浆的得率下降的幅度

大得多,因此本次试验中蒸煮浆的得率的决定性因素是 Na_2SO_3 的用量。

2.2 五碳糖的酶解

酶解所得的五碳糖来自于秸秆中的半纤维素,半纤维素中五碳糖主要由木糖、少量阿拉伯糖等组成。下面对阿拉伯糖和木糖的酶解得率进行分析。

2.2.1 酶解阿拉伯糖的得率

分别经不同温度和不同保温时间预处理的 SFP-AQ 法浆料在进行酶解后,酶解液中的阿拉伯糖含量(相对于原料)得率如表 1 所示。

从表 1 可以看出,阿拉伯糖的得率比较低,介于 0.1%~1.3%之间。由于原料麦秸秆中阿拉伯糖含量为 2%,含量较低,数据波动较大不宜进行分析,所以下面着重对木糖酶解得率进行分析。

2.2.2 酶解木糖的得率

分别经不同温度和不同保温时间预处理的 SFP-AQ 法浆料在进行酶解后,酶解液中的木糖含量(相对于麦秸秆原料)得率如图 2~图 5 所示(图例 0.4%、8%、12%、16%表示蒸煮时 Na_2SO_3 的用量)。

从 Na_2SO_3 的用量来看,图 2~图 5 中 Na_2SO_3 的用量与酶解木糖得率间的关系为: $Y_{12\%}>Y_{16\%}>Y_{8\%}>Y_0$, $Y_{4\%}$ (注: Y 表示得率)。随着 Na_2SO_3 用量的增加,秸秆中的木素被大量脱除,使得半纤维素被较大程度的暴露出来,更易与酶接触从而提高酶解木糖的得率。但是,从图 1 中可以看出,随着 Na_2SO_3 的用量从 12%增加到 16%,蒸煮浆料的得率急剧降低,原料中半纤维素在预处理过程中被大量降解,由于木糖的得率是相对于原料而言的,这样就出现了 Na_2SO_3 用量为 12%时的酶解木糖得率反而比 16% 时高的情况。在 Na_2SO_3 用量为 4%和 0 时,木糖得率都很低,这是因为 4%的 Na_2SO_3 用量较少,对于木素的脱除效果较差,同时对纤维素和半纤维素仍有一定程度的降解作用,在这一正一反的作用下,其结果与不加 Na_2SO_3 的自水处理浆料的酶解效果相近。综上可得最佳的 Na_2SO_3 的用量为 12%。

表 1 酶解阿拉伯糖得率与 Na_2SO_3 用量和酶用量的关系

$\text{Na}_2\text{SO}_3/\%$	酶用量/(FPU/g)			
	5	10	20	40
150-1				
0	0.1	0.2	0.3	0.3
4	0.2	0.3	0.4	0.5
8	0.5	0.6	0.7	0.9
12	0.7	1.0	1.1	1.2
16	0.8	1.1	1.2	1.2
150-2				
0	0.1	0.1	0.1	0.2
4	0.1	0.2	0.3	0.3
8	0.4	0.5	0.7	0.6
12	0.8	1.0	1.1	1.3
16	0.7	0.9	1.0	1.1
160-1				
0	0.1	0.1	0.1	0.2
4	0.1	0.2	0.3	0.3
8	0.4	0.5	0.6	0.7
12	0.7	1.0	1.2	1.2
16	0.9	0.8	1.0	1.2
160-2				
0	0.1	0.1	0.1	0.1
4	0.1	0.1	0.1	0.1
8	0.3	0.3	0.4	0.4
12	0.7	0.9	1.1	1.1
16	0.7	0.9	1.0	1.1

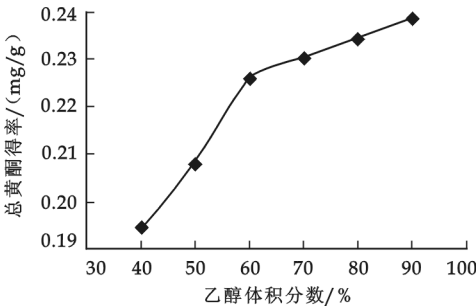


图 2 150-1 酶解木糖得率与酶用量的关系(对原料)

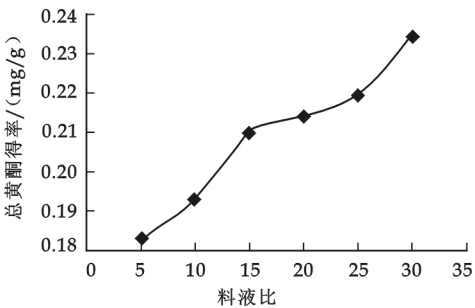


图 3 150-2 酶解木糖得率与酶用量的关系(对原料)

从酶用量来看,图 2~图 5 中木糖得率随着酶用量的增加而增加,当酶用量从 5 FPU/g 增加到 20 FPU/g 时,木糖的得率增加 0.1~0.8 倍不等,效果较为明显,而当酶用量继续增加时,木糖得率增加缓慢,从 0.1~0.3 倍不等。这是由于随着酶用量的增加,使得酶解作用增强,反应更加彻底,当酶与浆料已经充分接触后,继续加入过量的酶,对提高酶解木糖的得率没有明显效果,不仅造成了酶液的浪费,而且导致

成本增加,由此选定 20 FPU/g 为最佳酶用量.

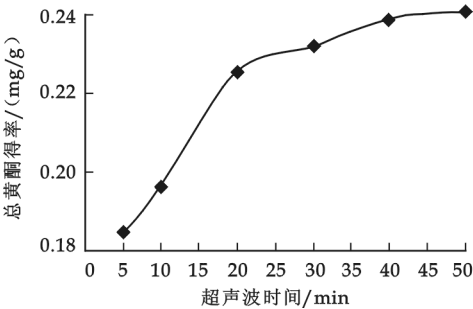


图 4 160-1 酶解木糖得率与酶用量的关系(对原料)

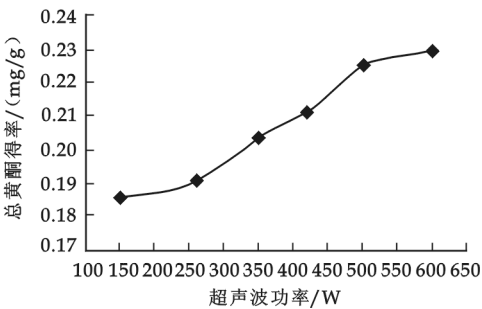


图 5 160-2 酶解木糖得率与酶用量的关系(对原料)

表 2 酶解木糖对麦秸秆原料中木糖的转化率

Na ₂ SO ₃ /%	酶用量/(FPU/g)			
	5	10	20	40
150-1				
0	16.8	23.6	28.1	31.8
4	14.4	18.4	24.7	29.8
8	29.8	37.8	43.8	53.5
12	43.2	55.3	65.9	71.0
16	39.3	51.5	61.2	68.4
150-2				
0	19.6	25.0	30.2	33.3
4	19.4	23.1	30.0	32.9
8	31.6	36.8	52.7	49.3
12	48.3	64.7	72.6	82.2
16	51.9	51.0	69.4	68.9
160-1				
0	21.3	24.7	31.8	38.7
4	20.2	27.2	33.0	38.9
8	34.9	38.3	48.9	53.7
12	45.5	61.3	74.7	80.3
16	50.0	51.0	65.5	73.8
160-2				
0	19.0	22.4	25.1	37.3
4	24.0	31.2	28.7	38.1
8	40.3	40.7	49.9	54.2
12	51.6	67.3	84.9	81.1
16	47.1	53.4	64.1	69.9

从蒸煮最高温度和保温时间来看,选定酶用量 20 FPU/g、Na₂SO₃ 用量 12%,分别对 150-1、150-2、160-1 和 160-2 时的酶解木糖得率进行比较,结果如下:Y₁₆₀₋₂ (17.5%)> Y₁₆₀₋₁ (15.4%)> Y₁₅₀₋₂ (14.3%)> Y₁₅₀₋₁ (13.6%). 可见随着最高蒸煮温度的升高和保温时间的延长,酶解木糖的得率也在随之增加. 因为随着蒸煮最高温度的升高和保温时间的延长,预处理浆料中木素被更多的脱除,从而暴露出更多的半纤维素,使其容易与酶接触,反应更加彻底,因此酶解木糖的得率提高.

2.3 酶解液中木糖占原料中木糖的转化率

从表 2 中容易得到,在 Na₂SO₃ 用量 12%,酶解酶用量分别为 20 FPU/g、40 FPU/g 的条件下,酶解木糖对原料中木糖的转化率都很高. 在 160-2, Na₂SO₃ 用量 12%,酶解酶用量 20 FPU/g 时,酶解木糖转化率达到最高值 84.9%. 综合考虑酶价格、产率等因素可以得到: 160-2, Na₂SO₃ 用量 12%,酶用量 20 FPU/g 为最佳的处理条件.

3 结论

SFP-AQ 法预处理麦秸秆酶解木糖得率的变化规律:木糖得率随着预处理中 Na₂SO₃ 用量的增加先升高后降低,在 12% 时木糖得率最高;木糖得率随着酶用量的增加而迅速升高,当酶用量超过 20 FPU/g 时,提高缓慢;

木糖得率随蒸煮最高温度的升高和保温时间的延长而增加. 较适宜的预处理和酶解条件分别为:蒸煮最高温度 160 ℃,保温时间 2 h, Na₂SO₃ 用量为 12%,纤维素酶、木聚糖酶、β-纤维二糖酶 3 种复合酶用量为 20 FPU/g. 此时,木糖得率可达到 17.5%,酶解木糖对原料中木糖的转化率为 84.9%.

参考文献

[1] Lynd L R, Weimer P J, Van Zyl W H, *et al.* Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology[J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2002, 66(3): 506-577.

[2] Herrera S. Bonkers about biofuels[J]. Nature Biotechnology, 2006, 24(7): 755-760.

[3] M. G. Adsul, J. E. Ghule. Enzymatic hydrolysis of delignified bagasse polysaccharides[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, (62): 6-10.

- [4] Raj Kumar, Sompal Singh, Om V. Singh. Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives[J]. J Ind Microbiol Biotechnol, 2008, (35): 377-391.
- [5] 王乃菊, 宋 萍. 农作物秸秆制取燃料酒精的研究[J]. 酿酒, 2007, 11(34): 51.
- [6] M. G. Tabka, I. Herpoel-Gimbert. Enzymatic saccharification of wheat straw for bioethanol production by a combined cellulase xylanase and feruloyl esterase treatment[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, (39): 897-902.
- [7] 张继泉, 郭利美, 王瑞明. 玉米秸秆发酵生产燃料酒精工艺探讨[J]. 广州食品工业科技, 2003, (2): 24-25.
- [8] 连海兰, 周定国, 尤纪雪. 麦秸秆成分剖析及其胶合性能的研究[J]. 林产化工与工业, 2005, 3(25): 69-70.
- [9] Ghose, T. K. Measurement of cellulase activities[J]. Pure & Appl. Chem., 1987, 59: 257-268.
- [10] Emmel, A.; Mathias, A. L.; Wypych F. *et al.* Fractionation of eucalyptus grandis chips by dilute acid-catalysed steam explosion [J]. Bioresour. Technology., 2003, 86 (2), 105-115.

EVOLUTION OF ENZYMOLYSIS PENTAGLUCOSE YIELD OF WHEAT STRAW BY SFP-AQ PRETREATMENT

WANG Yan-li, CAO Yun-feng, YANG Yang

(Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The yield of the wheat straw which was preprocessed by SFP-AQ(Na_2SO_3 , HCHO-AQ) on enzymolysis pentaglucoase(arabinose and xylose, mainly of xylose) was studied in this paper. The result shows that: the yield of arabinose is very low; the yield of xylose increase with the increase of Na_2SO_3 dosage in the pretreatment at first, then decreased, when the dosage of Na_2SO_3 is 12% the yield reach the maximum; the yield of xylose increase rapidly with the increase of the dosage of enzymes, when enzymes dosage exceed 20 FPU/g yield increase slowly; the yield of xylose increase rapidly with the increase of the maximum temperature and holding time. The suitable pretreatment and enzymolysis conditions are as follows: cooking temperature 160 °C; holding time lasts 2 h with 12% of Na_2SO_3 dosage; the dosage of complex enzymes is 20 FPU/g at 50 °C which are composited of cellulase, xylanase, β -portuguese gather glycosidase enzymes. In addition, the enzymolysis process lasts 48 h, enzymolysis xylose yield can reach up to 17.5%, percent conversion of enzymolysis xylose on xylose in wheat straw is 84.9%.

Key words: wheat straw; SFP-AQ pretreatment; enzymolysis; xylose yield

(上接第 43 页)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NON-IONIC TRISILOXANES SURFACTANT

HUANG Liang-xian, HUANG Jie, LI Xian-qi, DING Yang, AN Qiu-feng

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

Abstract: Using chloroplatinic acid as catalyst, non-ionic trisiloxanes surfactant(NTS) was synthesized by hydrosilylation reaction of 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane with allyl polyether. The optimum experimental conditions were studied. The results showed that the non-ionic trisiloxanes surfactant(NTS) with a light shade of brown, limpidity and high-surface-activity were obtained when chloroplatinic acid (to calculate with platinum) dosage(relative to monomer mass fraction) is 4.0×10^{-5} , allyl polyether is allyl polyoxyethylene methyl ether(AEM-8), reaction temperature is 85~90 °C, reaction time is 4.5~5 h. The chemical structure of NTS was characterized by IR and $^1\text{H-NMR}$.

Key words: silicone; surfactant; trisiloxane

杜仲叶黄酮苷抗疲劳和抗氧化活性的研究

杨 津, 董文宾, 许先猛, 刘 迪

(陕西科技大学生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以昆明小鼠为实验对象,研究了杜仲叶黄酮苷的抗疲劳作用及其与抗氧化活性的关系,探讨了杜仲叶黄酮苷的抗疲劳作用机制.分别对正常对照组和杜仲叶黄酮苷组小鼠进行负重游泳实验,并检测运动后小鼠的肌糖原、肝糖原、全血乳酸(LD)、血尿素氮(BUN)、乳酸脱氢酶(LDH)、谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-PX)、超氧化物歧化酶(SOD)和丙二醛(MDA)各项生化指标.结果显示,杜仲叶黄酮苷能显著延长小鼠负重游泳时间,降低血乳酸和血清尿素氮含量,提高肝糖原的含量,降低MDA的含量,提高T-SOD的活性,说明杜仲叶黄酮苷的抗疲劳作用与增加能量储备、减少过度运动后不良代谢物的生成、提高组织的耐受力以及清除运动中产生的大量自由基等作用有关.

关键词:杜仲叶黄酮苷; 抗疲劳; 抗氧化

中图分类号:R284

文献标识码:A

0 引言

杜仲(*Eucommia Ulmoides Oliv.*),落叶乔木,为我国特种经济林木,有研究表明杜仲叶提取物具有抗疲劳作用^[1],但其功效成分尚不清楚,作用机理仍不明确.针对上述问题,本实验通过活性追踪和逐级筛选的方法,锁定杜仲叶抗疲劳活性成分为黄酮苷,研究了杜仲叶黄酮苷的抗疲劳作用,探讨了其抗疲劳与抗氧化作用的关系.

1 材料与方法

1.1 样品

杜仲叶黄酮苷,本实验室自制.

1.2 实验材料

动物:清洁级雌性昆明种小鼠,体重 20 ± 2 g,由西安交通大学医学实验动物中心提供.

试剂:肌糖原及肝糖原、全血乳酸(LD)、血尿素氮(BUN)、乳酸脱氢酶(LDH)、谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-PX)、超氧化物歧化酶(SOD)及丙二醛(MDA)测定试剂盒均购自南京建成生物工程研究所.

1.3 实验内容与方法

1.3.1 动物分组

共用小鼠80只,适应性喂养1 w后,按体重均衡随机分组.每组40只,共2组,分别为正常对照组和黄酮苷组,每次实验从对应组中随机抽取10只,依据测定指标分别实验.小鼠在动物房饲养室中进行饲养,温度维持在 25 ± 2 °C,相对湿度维持在40~60%,均饲给基础饲料,自由饮水.每天定时进行游泳训练

* 收稿日期:2010-03-26

作者简介:杨 津(1984—),女,天津市人,在读硕士生,研究方向:食品新材料制备与检测

20~30 min,定时经口灌胃 1 次,剂量为 2 g/kg 体重,正常对照组灌胃同样体积(0.02 mL/g·d)纯净水,连续灌胃 15 d.

1.3.2 体重测定

灌胃饲养前和末次灌胃后,分别称量各组小鼠的体重,并记录.

1.3.3 抗疲劳实验

负重游泳:末次灌胃 1 h 后,各组取 10 只小鼠,在鼠尾根部系体重 5% 的铅皮,置于水深 30 cm,水温 25.0±2.0 ℃ 的水桶中游泳,用秒表记录自游泳开始至头部沉入水中 10 s 后仍不能浮上水面的时间为负重游泳时间^[2].

全血乳酸测定:末次灌胃 1 h 后,各组取 10 只小鼠,在鼠尾根部系体重 4% 的铅皮,置于水深 30 cm,水温 25.0±2.0 ℃ 的水桶中游泳 30 min,摘眼球取血,肝素抗凝全血后,及时制备成上清液,用分光光度法按照全血乳酸(LD)测试盒说明检测全血乳酸含量^[3].

乳酸脱氢酶和血尿素氮测定:末次灌胃 1 h 后,各组取 10 只小鼠,置于水深 30 cm,水温 25.0±2.0 ℃ 的水桶中游泳 90 min,立即摘眼球取血,分离血清,用分光光度法按照乳酸脱氢酶(LDH)测定试剂盒和血尿素氮(BUN)测试盒说明检测乳酸脱氢酶和血尿素氮含量^[4].

肌糖元及肝糖元测定:将血清尿素氮测定实验中的小鼠取血后处死,取小鼠后肢肌肉和肝脏,用生理盐水漂洗后,滤纸吸干,称重,水解,制备成糖元检测液,用分光光度法按照肌糖原及肝糖原检测试剂盒检测肌糖元及肝糖元含量^[5].

1.3.4 抗氧化性实验

末次灌胃 1 h 后,各组取 10 只小鼠,置于水深 30 cm,水温 25.0±2.0 ℃ 的水桶中游泳 90 min,立即摘眼球取血,分离血清,用分光光度法按照丙二醛(MDA)测定试剂盒、超氧化物歧化酶(SOD)试剂盒和谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-PX)试剂盒说明检测丙二醛含量、总超氧化物歧化酶活力和谷胱甘肽过氧化物活力.

1.3.5 数据处理

采用 Excel 软件进行组间 *t* 检验,所有数据均以平均数±标准差表示, $P<0.05$,差异显著; $P<0.01$,差异非常显著.

表 1 黄酮苷对小鼠体重的影响($X\pm S$)

组别	动物数	开始体重/g	结束体重/g
正常对照组	40	26.50±1.94	28.92±1.87
黄酮苷组	40	26.36±1.33	27.22±1.26*

注:与正常对照组比较,* $P<0.05$,** $P<0.01$.

2 结果与分析

2.1 抗疲劳实验

2.1.1 对小鼠体重影响

分别测量正常对照组和黄酮苷组小鼠的开始体重和灌胃 15 d 后的体重,结果如表 1 所示.
由表 1 可知,经过 15 d 灌胃,黄酮苷组小鼠体重较实验前有所增长,属自然增长,与正常对照组相比,黄酮苷组小鼠开始体重无显著性差异($P>0.05$),但是结束体重较正常对照组具有显著性差异($P<0.05$),表明杜仲叶黄酮苷对小鼠体重的增长有一定影响.

2.1.2 对小鼠负重游泳时间的影响

正常对照组和黄酮苷组小鼠经过 15 d 灌胃后,分别进行负重游泳实验,记录时间,结果如表 2 所示.

表 2 黄酮苷对小鼠负重游泳时间的影响($X\pm S$)

组别	动物数	负重游泳时间/min
正常对照组	10	41.05±0.67
黄酮苷组	10	77.54±2.24**

注:与正常对照组比较,* $P<0.05$,** $P<0.01$.

表 3 黄酮苷对运动后小鼠 LD 的影响($X\pm S$)

组别	动物数	血乳酸/(mmol/L)
正常对照组	10	4.43±0.60
黄酮苷组	10	2.09±0.18**

注:与正常对照组比较,* $P<0.05$,** $P<0.01$.

由表 2 可知,黄酮苷组小鼠负重游泳至力竭的时间较正常对照组显著增加,具有非常显著性差异(P

<0.01),表明杜仲叶黄酮苷能有效提高小鼠的游泳耐力.

2.1.3 对小鼠血清中 LD 的影响

分别对运动后的正常对照组和黄酮苷组小鼠进行 LD 测定,结果如表 3 所示.

由表 3 可知,黄酮苷组小鼠的 LD 含量较正常对照组有明显降低,具有非常显著性差异($P<0.01$),表明杜仲叶黄酮苷对运动后小鼠 LD 的积累或产生均有抑制作用,能够减少 LD 的过量堆积,减缓疲劳的产生和减少机体的疲劳感.

2.1.4 对小鼠血清中 BUN 的影响

分别对运动后的正常对照组和黄酮苷组小鼠进行 BUN 的测定,结果如表 4 所示.

表 4 黄酮苷对运动后小鼠 BUN 的影响($X\pm S$)

组别	动物数	血清尿素氮/(mmol/L)
正常对照组	10	16.01±0.65
黄酮苷组	10	13.15±0.60*

注:与正常对照组比较,* $P<0.05$,** $P<0.01$.

由表 4 可知,黄酮苷组小鼠运动后的 BUN 含量较正常对照组有显著性差异($P<0.05$),说明杜仲叶黄酮苷能明显降低小鼠运动后 BUN 含量,减少蛋白质和含氮化合物的分解代谢,提高机体能量物质的储备和利用,在运动中获得更充足的能量,缓解机体对负荷的不适应,具有抗疲劳作用.

2.1.5 对运动后小鼠肝糖原、肌糖原的影响

分别对运动后的正常对照组和黄酮苷组小鼠进行肝糖原和肌糖原的测定,结果如表 5 所示.

由表 5 可知,黄酮苷组小鼠运动后的肝糖原较正常对照组有明显降低,具有非常显著性差异($P<0.01$),表明杜仲叶黄酮苷能有效增加小鼠肝糖原储备量;黄酮苷组小鼠运动后的肌糖原含量与正常对照组相比,不具有显著性差异,表明杜仲叶黄酮苷的抗疲劳活性与体内肌糖原含量的变化无关.实验结果说明杜仲叶黄酮苷的抗疲劳作用主要与增加肝糖原的储备有关,可维持血糖浓度的稳定,延缓抗疲劳的产生.

2.1.6 对运动后小鼠血清中 LDH 的影响

分别对运动后的正常对照组和黄酮苷组小鼠血清进行 LDH 测定,结果如表 6 所示.

表 6 黄酮苷对运动后小鼠 LDH 的影响($X\pm S$)

组别	动物数	乳酸脱氢酶/(U/L)
正常对照组	10	10735.63±256.705
黄酮苷组	10	10086.21±356.32

注:与正常对照组比较,* $P<0.05$,** $P<0.01$.

由 6 表可知,黄酮苷组小鼠运动后血清中的 LDH 活性虽低于正常对照组,但不具有显著差异,这可能是因为血清中 LDH 较弱的减少,未能在统计学中有所体现.

2.2 抗氧化性实验

2.2.1 对小鼠血清中 MDA 含量的影响

分别对运动后的正常对照组和黄酮苷组小鼠进行 MDA 测定,结果如表 7 所示.

由表 7 可知,黄酮苷组小鼠运动后血清中 MDA 的含量较正常对照组有所降低,并且具有显著性差异($P<0.05$),说明杜仲叶黄酮苷有助于抑制脂质过氧化物的产生,减少自由基引发的生物膜破坏或组织细胞损伤,从而提高机体运动能力,延缓疲劳的作用.

2.2.2 对小鼠血清中 T-SOD 活力的影响

分别对运动后的正常对照组和黄酮苷组小鼠进行 T-SOD 测定,结果如表 8 所示.

由表 8 可知,黄酮苷组小鼠运动后血清中 T-SOD 的活力较正常对照组有所提高,具有显著性差异($P<0.01$),说明杜仲叶黄酮苷能有效提高小鼠血清中 SOD 的活性,清除运动过程中产生的 $O_2^- \cdot$,阻止或降低脂质过氧化反应,保护机体细胞免受损伤,延缓疲劳.

表 5 黄酮苷对运动后小鼠肝糖原、肌糖原的影响($X\pm S$)

组别	动物数	肝糖原/(mg/g)	肌糖原/(mg/g)
正常对照组	10	37.98±2.65	3.00±1.11
黄酮苷组	10	74.76±3.83**	3.02±0.72

注:与正常对照组比较,* $P<0.05$,** $P<0.01$.

表 7 黄酮苷对小鼠血清中 MDA 含量的影响($X\pm S$)

组别	动物数	MDA/(nmol/mL)
正常对照组	10	21.91±2.15
黄酮苷组	10	14.75±3.03*

注:与正常对照组比较,* $P<0.05$,** $P<0.01$.

2.2.3 对小鼠血清中 GSH-PX 活力的影响

分别对运动后的正常对照组和黄酮苷组小鼠进行 GSH-PX 测定,结果如表 9 所示.

表 8 黄酮苷对小鼠血清中 T-SOD 活力的影响(X±S)

组别	动物数	T-SOD/(U/mL)
正常对照组	10	158.64±5.18
黄酮苷组	10	189.74±11.04**

注:与正常对照组比较,* $P<0.05$,** $P<0.01$.

由表 9 可知,黄酮苷组小鼠运动后血清中 GSH-PX 虽无统计学意义,但是其活力高于正常对照组,说明杜仲叶黄酮苷可能具有较弱的升高 GSH-PX 的作用和清除 H₂O₂ 的能力.

3 结束语

抗疲劳实验结果显示,杜仲叶黄酮苷对小鼠体重有一定影响,能显著延长小鼠负重游泳时间,提高肝糖原的含量,降低 LD、BUN 的含量和降低 LDH 的活性,为杜仲叶主要抗疲劳功效成分.小鼠体内抗氧化实验结果显示杜仲叶黄酮苷不仅可以降低 MDA 的含量,还可以提高 T-SOD 的活性,其抗疲劳机制可能与其抗氧化作用有关.上述结果表明,黄酮苷为杜仲叶主要的抗疲劳活性物质,其作用机理可能与以下 3 个方面有关:一,减少运动后不良代谢物的堆积;二,提高机体的能量储备;三,及时清除运动中体内产生的自由基,降低有害物对机体的破坏.

参考文献

[1] 胡余明,胡怡秀,臧雪冰,等. 杜仲酒抗疲劳作用的实验研究[J]. 实用预防医学,2000,7(5):330-331.
[2] 李永超. 肉从蓉有效部位抗疲劳作用机制研究[D]. 北京:中国协和医科大学硕士学位论文,2007.
[3] 陈 骞. 牡蛎糖原的提取与抗疲劳活性研究[D]. 无锡:江南大学硕士学位论文,2005.
[4] 朱晓萍. 肉碱的提取检测及减肥抗疲劳功能的研究[D]. 天津:天津科技大学硕士学位论文,2004.
[5] 侯改霞. 连翘叶提取物的降血脂和抗疲劳作用研究[D]. 西安:陕西师范大学硕士学位论文,2004.

STUDY ON ANTI-FATIGUE AND ANTI-OXIDATION
ACTIVITY OF FLAVONOID GLYCOSIDE
FROM EUCOMMIA ULMOIDS LEAVES

YANG Jin, DONG Wen-bin, XU Xian-meng, LIU Di

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

Abstract: The efficacy of flavonold glycoside from *Eucommia ulmoids* leaves was studied through animal experiments. In addition, the relationship between anti-fatigue effect and an-tioxidant activity of *Eucommia ulmoides* leaves is tried to be explored. Kunming mice as the subject animals were divided into two groups as blank control group and flavondod glycoside group. The results of anti-fatigue research indicated flavonold glycoside from *Eucommia ul-moids* leaves could prolong the weight swimming time,decrease the content of lactic acid and serum urea nitrogen,increase the content of liver glycogen. The results of anti-oxidation in vivo research indicated that flavonold glycoside from *Eucommia ulmoids* leaves could reduce the content of malonaldehyde (MDA) and increase the activity of superoxide dismutase (SOD) in mice. The active ingredient was,of wich the anti-fatigue effect was related to in-creasing energy storage,lessening generation of bad metabolites during exercise,improving the body's tolerance ability to exercise and clearing the free radical during exercise.

Key words: flavonoid glycoside; anti-fatigue; anti-oxidation

超声波辅助提取野生刺五加中总黄酮的工艺研究

杨芙莲, 聂小伟

(陕西科技大学生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:研究了超声波辅助提取野生刺五加中总黄酮的最佳工艺条件. 通过单因素和正交试验, 以总黄酮得率为考察指标, 确定出超声波提取刺五加中总黄酮的优化工艺条件为: 乙醇体积浓度为 60%, 液固比为 5:1, 超声波时间为 20 min, 超声波功率为 500 W. 将该法与其它提取方法进行了比较, 结果表明, 超声波法提取刺五加中的总黄酮可提高提取效率, 缩短提取时间, 减少提取剂用量.

关键词:刺五加; 超声波; 提取工艺; 正交设计

中图分类号:R284.2;TQ028.8 **文献标识码:**A

0 引言

刺五加系五加科植物, 是我国东北地区的典型药用植物, 味辛、微苦、性温、无毒. 现代医学研究证实, 刺五加具有抗衰老、抗疲劳、抗癌及调节神经、内分泌、心血管功能以及提高机体对物理、化学、生物等有害刺激的抵抗能力等药理作用^[1,2], 此外在神经衰弱、失眠、高血压病、冠心病、脑梗塞、脑动脉硬化、更年期综合症、血脂异常、糖尿病、风湿病、慢性支气管炎以及肿瘤等疾病的治疗中都有一定疗效^[3,4].

经深入研究发现, 总黄酮是刺五加中最重要的营养保健功能因子之一, 它有降脂、抗血栓、抗氧化、抗衰老、抗心率失常等作用, 因而广泛用于医药、食品等行业, 具有广泛的开发应用前景. 本研究探讨了刺五加的总黄酮的提取工艺条件, 采用分光光度法对其含量进行了测定, 以期对野生刺五加的深度开发利用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

刺五加粉: 西安中药集团; 芦丁对照品: 北京药品生物制品研究所; 亚硝酸钠: 天津市化学试剂厂; 硝酸铝: 天津市顶福化工总厂; 乙醚、丙酮及其它试剂均为分析纯.

1.2 仪器

SORVALL RC 3B PLUS 离心机(美国); MA110 电子天平(上海良平仪器仪表有限公司); DK-98-1 电子恒温水浴锅(上海医疗器械五厂); 超声波粉碎仪(宁波新芝科器研究所); 紫外-可见分光光度计(上海精密仪器有限公司); RE-52 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); SHZ-III A 型不锈钢台式真空泵(巩义市瑞的仪器设备有限公司).

1.3 实验方法

1.3.1 超声波条件

* 收稿日期: 2010-03-33
作者简介: 杨芙莲(1965—), 女, 陕西省延安市人, 教授, 硕士, 研究方向: 食品加工及功能性食品的开发

超声波参数:超声波过程温度为 5~55 ℃,频率 25 kHz,超声时间 10 s,工作间隙时间 15 s.

1.3.2 标准曲线的绘制

准确称取 120 ℃干燥至恒重的芦丁样品 20 mg,置于 10 mL 容量瓶中,加甲醇适量,置于水浴上微热使之溶解,再加甲醇至刻度,摇匀.精确量取 1 mL 置于 10 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀静止,即得 0.2 mg/mL 的芦丁标准溶液.

分别移取上述芦丁标准液 0.10、0.20、0.40、0.60、0.80 和 1.00 mL 放入 1~6 号 10 mL 容量瓶中,然后分别加入 0.3 mL 5% NaNO₂,摇匀,静置 6 min;再分别加入 0.3 mL 10% Al(NO₃)₃,摇匀,静置 6 min,而后又分别加入 4 mL 4% NaOH,用 30% 乙醇定容至刻度,摇匀,静置 15 min,最后于 510 nm 下测定吸光度,以蒸馏水作参比液^[5].

1.3.3 提取工艺流程

野生刺五加粉→过筛→称取一定量样品→用一定浓度的乙醇配制溶液→超声波提取→减压抽滤→无水乙醇、丙酮、乙醚洗涤→沉淀蛋白质、可溶性多糖→无水乙醇、丙酮、乙醚洗涤→蒸发浓缩→恒温干燥→总黄酮粗品.

1.3.4 总黄酮得率的测定方法

精确称取处理得到的样品,用 30% 乙醇溶解后,按“绘制标准曲线”的方法进行操作,并以空白样为参照,在 510 nm 处测其吸光度.根据回归方程计算出刺五加样品中总黄酮的得率(mg/g).

1.3.5 提取条件单因素试验

影响超声提取野生刺五加总黄酮的因素很多,本试验考虑到试验条件的限制,在设定“1.3.1”中超声波提取的工艺参数下,选取乙醇体积浓度、液固比、提取时间、提取功率 4 个影响提取效果的主要因素做单因素试验,以确定各因素的合适范围.

1.3.6 超声波辅助提取工艺正交优化

通过正交试验设计优化提取工艺,在单因素试验的基础上确定正交试验工艺参数的范围,选取乙醇体积浓度、液固比、超声时间和超声波功率 4 个主要影响因素的 3 个合适水平进行优化组合.

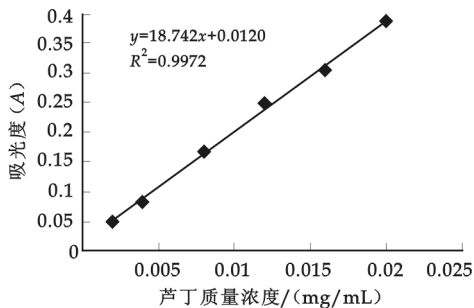


图 1 芦丁标准曲线

2 结果与讨论

2.1 芦丁标准工作曲线及线性回归方程

图 1 为芦丁标准的工作曲线,用最小二乘法进行线性回归得到回归方程为 $y = 0.0120 + 18.742x$, $R^2 = 0.9972$,其中 y 为吸光度, x 为芦丁质量浓度(mg/mL).

2.2 单因素试验研究

2.2.1 乙醇体积分数对超声波提取总黄酮得率的影响

分别考察不同乙醇体积分数对超声提取总黄酮得率的影响,超声波条件:10.000 g 左右的刺五加根茎,液固比为 10 : 1,超声时间为 25 min,超声功率为 420 W,结果见图 2.

从图 2 可看出,根据相似相溶原理,总黄酮易溶于极性溶剂中,当乙醇体积分数小于 60% 时,其得率随乙醇体积分数的增大而增大,而乙醇的质量分数大于 60% 时,其得率随乙醇体积分数的增大变化不大.综合考虑,选取乙醇体积分数为 60% 时的提取效率较高.

2.2.2 液固比对超声波提取效果的影响

分别考察不同液固比对超声波提取总黄酮得率的影响,超声波条件:10.000 g 左右的刺五加根茎,乙醇体积浓度 60%,25 min,420 W,结果见图 3.

由图 3 可以看出,液固比对刺五加中总黄酮的提取影响较大,得率随液固比增大而增大,可能是由于

物料与试剂的接触表面积增大的原因;但液固比太大,提取液质量分数则小,对总黄酮提取纯化造成一定困难.从浸提效果、减少溶剂用量和降低浓缩负荷等方面综合考虑,在保证一定提取率的基础上选择液固比较小的比值.

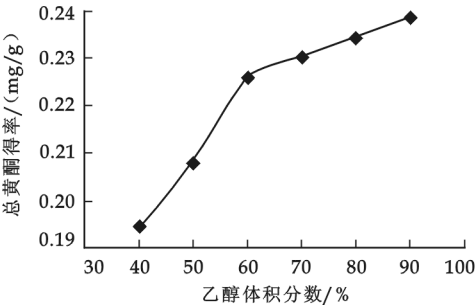


图 2 乙醇体积分数对超声波提取总黄酮得率的影响

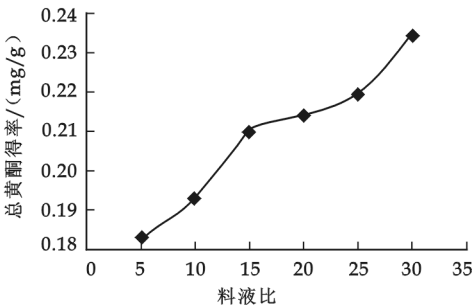


图 3 液固比对超声波提取效果的影响

2.2.3 提取时间对超声波提取效果的影响

分别考察不同超声波时间对总黄酮得率的影响,超声波条件:10.000 g 左右的刺五加根茎,乙醇体积浓度 60%,液固比 5 : 1,420 W,结果见图 4.

由图 4 可看出,提取初期总黄酮得率随提取时间的增加而增大,且提取率增长很快;但越接近提取终点,总黄酮成分扩散越慢,杂质溶出越多,得率随时间的增大而增加较缓慢.这主要是由于总黄酮有一定的极性,非常容易被乙醇溶液提取.综合以上考虑选择提取时间以 20 min 为宜.

2.2.4 超声波功率对超声波提取效果的影响

分别考察不同超声波功率对总黄酮得率的影响,超声波条件:10.000 g 左右的刺五加根茎,乙醇体积浓度 60%,液固比 5 : 1,20 min,其结果见图 5.

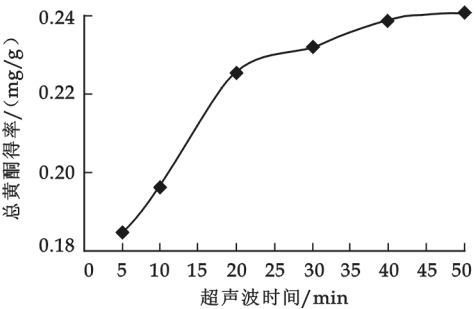


图 4 提取时间对超声波提取效果的影响

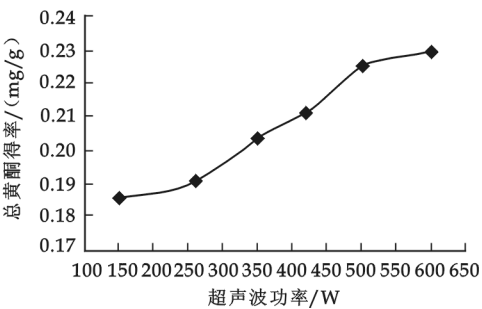


图 5 提取时间对超声波提取效果的影响

表 1 因素水平表

水平	因素			
	A	B	C	D
	(乙醇体积浓度)/%(液固比)/(mL/g)(超声波功率)/W (超声时间)/min			
1	60	5 : 1	350	10
2	70	10 : 1	500	20
3	80	20 : 1	650	30

在试验范围内,一般来说超声功率越高越容易获得较大的影响,提取率随着超声波功率增大而增加.但是,超声强度对提取率的影响呈非线性关系,还需要考虑超声波与介质相互作用的程度和提取物的性质等多方面的因素.本试验在

设定频率下,选用不同的功率进行提取.由图 5 可见,超声波功率在此范围内时,总黄酮提取率在小功率变化范围内波动不大,随着功率提高提取得率上升,在本试验中最佳提取功率为 500 W^[6].

2.3 正交试验

表 2 L₉(3⁴) 正交试验设计及极差分析结果表

试验号	因素				结果
	A	B	C	D	得率/(mg/g)
1	1	1	1	1	22.635
2	1	2	2	2	22.260
3	1	3	3	3	21.551
4	2	1	2	3	20.330
5	2	2	3	2	20.057
6	2	3	1	1	19.842
7	3	1	3	2	18.530
8	3	2	2	3	18.183
9	3	3	1	1	17.885
k ₁	22.149	20.498	20.121	20.121	
k ₂	20.076	20.167	20.258	20.282	
k ₃	18.199	19.759	20.046	20.021	
R	3.950	0.739	0.212	0.261	
优水平	A ₁	B ₁	C ₂	D ₂	
主次顺序	A > B > D > C				

为 20 min,超声波功率为 500 W,此条件下总黄酮得率达到 22.462 mg/g 以上.

2.4 超声提取与其它提取方法的比较

对野生刺五加根茎采用不同方法提取,总黄酮的得率分别见表 3.

表 3 不同提取方法的总黄酮得率

提取方法	碱溶酸沉法	乙醇浸提法	超声波辅助提取法	微波辅助萃取法
得率/(mg/g)	17.223	19.452	22.683	16.534

由表 3 可见,乙醇浸提和超声波辅助提取法效果较好,但后者大大缩短了提取所需时间,提取溶剂用量少,降低了能耗,所以采用超声波辅助提取法提取效果更好.据资料表明微波辅助萃取法的效率也较好,但由于本试验微波萃取过程中的工艺条件选取不佳,使得提取不充分或总黄酮的结构遭破坏,导致本试验所得提取率相对较低^[7].

3 结束语

本文对野生刺五加活性成分之一总黄酮的提取工艺进行了研究,并比较了不同提取工艺的提取率,得出超声波提取法的提取率最高.通过单因素试验研究了各相关因素对提取率的影响,设计了超声波法提取总黄酮的正交试验,确定出超声波法提取刺五加中总黄酮的最佳工艺条件如下:以 60%乙醇作为溶剂,液固比为 5:1,超声提取时间 20 min,超声波功率为 500 W,此时得率达到 22.462 mg/g 以上.采用分光光度法测定了刺五加中总黄酮的含量,结果表明:本法简便、准确、灵敏度高、重现性好.该研究结果为刺五加的综合开发利用提供了科学依据.

参考文献

[1] 向亚林,凌冰,张茂新.刺五加活性成分和生物活性的研究进展[J].天然产物研究与进展,2005,17(20):246-249.
[2] 毕淑峰.刺五加的特性及药用价值[J].经济动植物,2004,8(12):896-901.
[3] 庄向平,杨更生.刺五加中活性成分药理[J].中草药,1992,23(3):122-146.
[4] 张伟,刘宝珠.刺五加药理作用研究进展[J].沈阳药科大学学报.2002,19(2):143-146.
[5] 杨芙莲,梁萍.甜荞麦茎中类黄酮的提取纯化工艺研究[J].食品研究与开发,2007,28(2):54-56.

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0068-03

$h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 的水热合成、晶体结构、 红外光谱及 Raman 振动光谱的研究

吴东兵, 甄延忠

(延安大学能源与环境工程学院, 陕西 延安 716000)

摘 要:采用水热法制备了 $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ (化合物(1)), 通过单晶 X 射线衍射对 $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 的结构进行了进一步的确定, 分析表明化合物 $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 的结构基于由 MoO_6 八面体形成的双链, 通过共价键的结合形成了具有三维层状结构的多孔化合物, 在化合物中含有由 12 元环和 3 元环堆积而成的两种隧道, 其中水分子占据了 12 元环隧道. 另外, 作者研究了化合物(1)的红外光谱和拉曼光谱性质, 并与其它相的化合物进行了对比.

关键词:水热法; 红外光谱; Raman 振动光谱; 晶体结构; 隧道

中图分类号: O782⁺. 2

文献标识码: A

0 引言

MoO_3 是一种重要的化工原料, 具有优良的催化性能和光致变色、电致变色等性质, 使其在石油化学工业及建筑物采光控制系统和反射率可调表面得到了广泛的应用, 另外 MoO_3 薄膜及粉体在光催化、气体传感器等方面也有着重要的应用. $h\text{-MoO}_3$ 是三氧化钼的一种介稳相, 比 $\alpha\text{-MoO}_3$ 和 $\beta\text{-MoO}_3$ 具有更新、更优越的物理化学活性. 因此, 寻找介稳相三氧化钼简单、有效、快速的合成方法, 将更加有实际意义.

1987 年 Kumagai 等用化学沉淀方法制备了 $h\text{-MoO}_3$ 并将其作为电极活性材料进行电化学测试^[1-3]. 1994 年 Whittingham 等成功的制备了具有通道的 $h\text{-MoO}_3$ ^[4], 制备过程中形成了一种新的水合物 $\text{MoO}_3 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$. 1995 年 Whittingham 等人报道了含正一价离子的 $h\text{-MoO}_3$ ^[5]. Komaba 也利用水热合成法得到了 $h\text{-MoO}_3$, 但是操作过程烦琐, 费时费力^[6]. 另外, 2005 年和 2007 年, 郑化桂教授在 Komaba 的基础上改进了合成方法, 成功的制备了 $h\text{-MoO}_3$ ^[7,8].

我们课题组利用水热法意外的制备了含 $1/3\text{H}_2\text{O}$ 的 $h\text{-MoO}_3$, 通过红外、X-ray 单晶衍射、Raman 等方法对其结构、性质进行了表征研究.

1 实验

1.1 试剂和仪器

产物晶体结构采用 Bruker-Smart 1000/CCD 单晶测试系统 X 射线面探单晶衍射仪测定, 红外光谱用 EQUINOX55 红外光谱仪测定 (KBr 压片), 拉曼光谱用 Jobin Yvon model Ramanor U-1000 测定. 反应所用 $(\text{NH}_4)_7\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SeO_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 均为分析纯, 水为去离子水.

1.2 水热合成

将分别称取的 $(\text{NH}_4)_7\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.617 9 g, 0.5 mmol), SeO_2 (0.055 g, 0.5 mmol), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.136 9 g, 0.5 mmol) 溶于 10 mL 水中, 用 HNO_3 调节 pH 值为 2, 在室温条件下搅拌 1 h, 然后

* 收稿日期: 2010-03-21

作者简介: 吴东兵 (1956—), 男, 陕西省宜川县人, 副教授, 研究方向: 材料化学

基金项目: 陕西省教育厅自然科学基金项目 (09JK829)

密封于具有 25 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于程序控温的反应炉中,在 160 °C 下反应 2 d,然后降温 12 h 得到黄色单晶,产率为 40% (0.504 g) (以 Mo 计算)。

1.3 X-ray 单晶衍射

选用 $0.772\text{ mm} \times 0.186\text{ mm} \times 0.129\text{ mm}$ 的单晶用石墨单色化 Mo K α (0.071 073 nm) 辐射为光源,在 293(2) K 温度下和 $2.10^\circ \leq \theta \leq 25.03^\circ$ 范围内获得 319 个独立衍射点 ($R_{\text{int}} = 0.016\ 6$) 用于结构的求解和精修,化合物结构由直接法解出,其余非氢原子坐标是在以后数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的,对全部非氢原子的坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正。

2 结果讨论

2.1 晶体结构

如图 1 所示, $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 展示了六方相 MoO_3 所具有的层状结构。在 $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 中,每一个 Mo 原子与 6 个氧结合形成了畸形的八面体构型, $\text{Mo}-\text{O}$ 的键长范围为 $1.742(3) \sim 2.402(15)\text{ \AA}$, $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 键角范围为 $74.40(15)^\circ \sim 175.5(2)^\circ$,这些畸形的 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体通过共边形成了双链,双链间通过共角连接形成了垂直于 c 轴的 $\text{Mo}-\text{O}$ 层。在 $\text{Mo}-\text{O}$ 层中包含了 12 元和 3 元的两种环,这些层沿 c 轴堆积,通过 O(2) 连接成了三维框架结构,其含有 12 元环和 3 元环堆积而成的两种隧道,其中水分子占据了 12 元环的隧道。

据我们所知,一些 $h\text{-MoO}_3$ 的隧道中也含有 Na^+ 、 NH_4^+ 甚至水分子,但是该化合物同这些化合物具有不同的晶胞参数^[9],因此 $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 的合成对丰富六方相 MoO_3 的结构有重要的意义。

2.2 红外图谱

如图 2 所示, $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 在 974 cm^{-1} 和 902 cm^{-1} 的吸收峰可以指认为 $\text{Mo}=\text{O}$ 双键的伸缩振动,这是 MoO_3 重要的红外特征峰,在正交相三氧化钼中 $\text{Mo}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰出现在 988 cm^{-1} ,另外在 603 cm^{-1} 和 517 cm^{-1} 左右的吸收峰归属为 $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ 单键的伸缩和弯曲振动。 $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 的红外吸收峰与文献报道的 $h\text{-MoO}_3$ 红外图谱基本一致。 $3\ 443\text{ cm}^{-1}$ 左右的宽峰为水分子的伸缩振动峰, $1\ 648\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 402\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰。

2.3 Raman 振动光谱

我们对合成的 $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 进行了拉曼光谱测定。产物的拉曼光谱在 $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 以下(如图 3 所示)出现 5 个 Raman 位移峰,分别位于 705 cm^{-1} 、 883 cm^{-1} 、 976 cm^{-1} 。正交相三氧化钼的 Raman 振动光谱出现 3 个典型的 Raman 峰, 992 cm^{-1} 的 Raman 位移是由于端位的 $\text{Mo}=\text{O}$ 双键的伸缩振动引起的,为层状正交相 $\text{Mo}=\text{O}$ 的特征吸收峰; 816 cm^{-1} 为 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 中桥氧的伸缩振动 Raman 吸收峰; 662 cm^{-1} 左右的峰是 Mo_3-O 中桥氧的伸缩振动 Raman 吸收峰; 662 cm^{-1} 左右的峰是 Mo_3-O 中桥氧的伸缩振动 Raman 吸收峰^[10]。单斜相三氧化钼的 Raman 振动光谱也出现 3 个典型的 Raman 峰,分别位于 776 cm^{-1} 、 848 cm^{-1} 和 902 cm^{-1} ,但是作者没有对这 3 个峰进行指认。虽然三氧化钼的基本结构单元

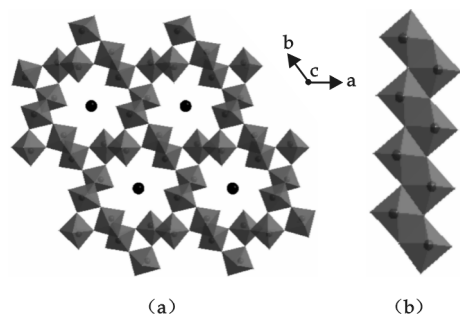


图 1 (a) $h\text{-MoO}_3$ 沿 c 方向的投影图 (黑色的原子代表水分子), (b) $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体形成的双链

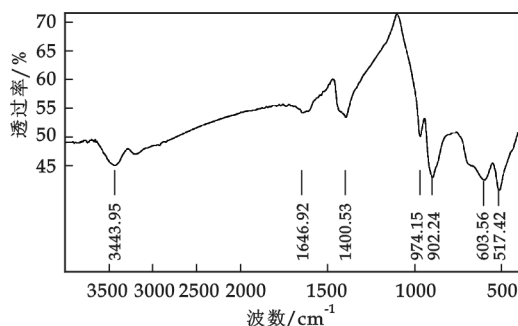


图 2 化合物 $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 的红外图谱

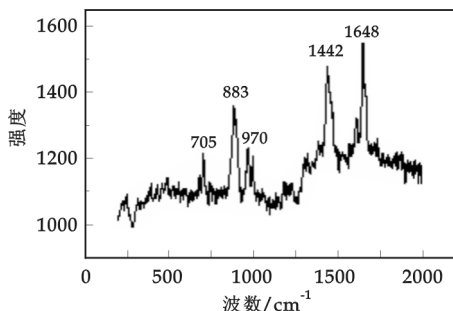


图 3 化合物 $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 的拉曼光谱

都是 MoO_6 八面体,但是不同相态三氧化钼结构中 MoO_6 八面体的组合方式不同,导致基本单元对称性质不同,所以表现出拉曼光谱特征不一样.我们认为:对于化合物 $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, 883 cm^{-1} 和 976 cm^{-1} 的 Raman 位移是由于端位 $\text{Mo}=\text{O}$ 的对称和反对称伸缩振动引起的, 705 cm^{-1} 的 Raman 位移可能来自于 $\text{Mo}-\text{O}$ 单键振动, $1\,442\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,648\text{ cm}^{-1}$ 的峰则是水分子 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰.

3 结束语

通过水热反应作者意外地制备了 $h\text{-MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$. 在化合物的合成过程中是否有 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 参加反应是一个关键,通过平行实验证明没有 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 参加反应就不能生成化合物(1). 另外,用 HNO_3 调节 pH 扮演了一个重要的“角色”. 虽然目前没有搞清楚原因,但是我们为 $h\text{-MoO}_3$ 的合成提供了一条新的路线.

采用 IR、Raman 方法对产物的结构和性质进行了表征,通过 X-ray 单晶衍射可以准确地确定化合物中含有 $1/3$ 个水分子.

参考文献

- [1] Caiger, N. A., Crouh-Baker, S., Dickens, P. G., *et al.* Preparation and structure of hexagonal molybdenum trioxide [J], J. Solid. State. Chem., 1987, (67): 369-371.
- [2] Kumagai, N., Kumagai, N., Tanno, K.. Electrochemical and structural characteristics of molybdcic acid as a new cathode material for nonaqueous lithium batteries [J]. Eletrochimica. Acta., 1987, (32): 1 521-1 526.
- [3] Kumagai, N., Kumagai, N., Tanno, K.. Electrochemical Properties of mixe-valence molybdenum oxide thin film modified micro-electrodes[J]. J. Appl. Electrochem, 1998, (18): 857.
- [4] Guo, J. D., Zavzlij, P., Whittingham, M. S.. Hydrothermal Synthesis of a New Molybdate with a Layered Structure, $(\text{NMe}_4)\text{Mo}_4\text{-delta. O}_{12}$ [J]. Chem. Mater, 1994, (6): 357-359.
- [5] Guo, J. D., Zavzlij, P., Whittingham, M. S.. Metastable hexagonal molybdates; hydrothermal preparation, structure and reactivity [J], J. Solid. State. Chem, 1995, (117): 323-332.
- [6] Komaba, S., Kumagai, N., Kumagai, R., *et al.* Molybdenum oxides synthesized by hydrothermal treatment of A_2MoO_4 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) and electrochemical lithium intercalation into the oxides [J]. Solid State Ionics, 2002, (152-153): 319-326.
- [7] Song, J. M., Wang, X., Ni, X. M., *et al.* Preparation of hexagonal- MoO_3 and electrochemical properties of lithium intercalation into the oxide [J]. Mater. Res. Bul, 2005, (40): 1 751-1 756.
- [8] Song, J. M., Ni, X. M., Gao, L. S., *et al.* Synthesis of metastable $h\text{-MoO}_3$ by simple chemical precipitation [J]. Mater. Chem. Phy, 2007, (102): 245-248.
- [9] Harb, F., Grand, B., Nowogrocki, G., *et al.* Structural filiation between a new hydrate $\text{MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ and a new monoclinic form of MoO_3 obtained by dehydration [J]. Solid State Ionics, 1989, (32-33): 84-90.
- [10] S.-H. Lee, M. J. Seong, C. E. Tracy, *et al.* Raman spectroscopic studies of electrochromic $\alpha\text{-MoO}_3$ thin films [J]. Solid State Ionics, 2002, (147): 129-133.

METASTABLE HEXAGONAL MOLYBDENUM TRIOXIDE HYDRATE: HYDRITHERMAL SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, IR AND RAMAN SPECTROSCOPIC

WU Dong-bin, ZHEN Yan-zhong

(College of Energy and Environmental Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: Metastable hexagonal molybdenum trioxide hydrate, $\text{MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, has been hydrothermally synthesized and characterized by Single-crystal X-ray diffraction, IR, Raman. The structure of compound is based on double chains of MoO_6 octahedra bonded together with oxygen atom into a three-dimensional frameworks and porous molybdenum trioxide, in which two kinds of 1D tunnel exist. The one tunnel consists of hexagonal 12-member-ring defined by twelve $\{\text{MoO}_6\}$ octahedra, where the free water molecules were located. The other consists of 3-member-ring defined by three $\{\text{MoO}_6\}$ octahedra. Additionally, IR and Raman spectra were employed to compare its structure with the known similar compounds.

Key words: hydrothermally synthesized; IR; Raman; crystal structure; tunnel

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0071-04

金牛七超临界萃取物的 GC-MS 分析

王 凯¹, 张志琪², 王瑞斌³

(1. 北方民族大学化学与化工学院, 宁夏 银川 750021; 2. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062; 3. 榆林学院化学与化工学院, 陕西 榆林 719000)

摘 要:采用单因素试验法对超临界萃取金牛七的条件进行了研究,考察了萃取压力、温度、萃取时间 3 个因素对金牛七萃取率的影响. 试验得到的最佳萃取条件为:压力 2 500 Pa, 温度 40 ℃, 时间 120 min, CO₂ 流量 8 mL/min, 并利用 GC-MS 联用技术对其萃取物进行了系统的研究,以峰面积归一化法测定了各组分的相对百分含量,其中亚油酸(30.72%)、谷甾酮(17.46%)含量较高.

关键词:金牛七; 超临界; 金牛七萃取物; GC-MS

中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A

0 前言

金牛七为毛茛科植物太白乌头(*Aconitum taipeicum* Hand. Mzt)的干燥子根和母根,具有祛风活血、解痉止痛和麻醉败毒的作用^[1],陕西又作草乌药用. 对于金牛七化学成分的研究目前尚未见到. 本文应用超临界萃取技术,研究了金牛七的萃取工艺,并采用单因素试验法考察了压力、温度、萃取时间 3 个因素对金牛七萃取率的影响. 最佳萃取条件为:压力 2 500 Pa, 温度 40 ℃, 时间 120 min, CO₂ 流量 8 mL/min, 利用 GC-MS 联用技术对其萃取物进行了系统的研究,其中亚油酸(30.72%)、谷甾酮(17.46%)含量较高.

1 材料、试剂与仪器

QP2010 气-质联用仪(日本 SHIMADZU 公司),SFT-100XW 超临界萃取仪(美国 Supercritical Fluid Technologies 公司),药品均为分析纯,金牛七药材(产于陕西秦岭),经陕西师范大学生命科学学院任毅教授鉴定.

2 金牛七的超临界萃取

称取金牛七粉末 8 g(60 目)装入 500 mL 的萃取釜中,萃取条件为萃取釜温度 40 ℃,出口温度 38 ℃,萃取压力 2 500 Pa, CO₂ 流量 8 mL/min, 萃取时间 90 min, 其中静态萃取 60 min, 动态萃取 30 min, 得到有特殊气味的黄色油状物, 萃取率为 2.7%.

3 气相色谱-质谱联用条件

3.1 气相色谱条件

RTX-5MS 5% diphenyl-95% dimethyl polysiloxane(0.2 mm×30 m, 0.25 μm)弹性石英毛细管柱. 采用程序升温,从 70 ℃开始,以 10 ℃·min⁻¹升至 230 ℃,再以 5 ℃·min⁻¹升至 280 ℃,保持 4 min,载气

* 收稿日期:2010-04-09

作者简介:王 凯(1977—),女,陕西省神木县人,讲师,硕士,研究方向:药物成分分析

为高纯氦气(99.999%);柱内载气流量 $1.47 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;柱前压 91.6 kPa ;汽化室温度为 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$;进样量 $1 \mu\text{L}$ (乙醚溶液);分流比 $20:1$.

3.2 质谱条件

EI 离子源;离子源温度 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$;接口温度 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$;电子能量 70 eV ;倍增器电压 0.9 kV ;溶剂延时 3.5 min ;扫描范围 $40 \sim 600 \text{ amu}$.

4 结果与讨论

4.1 萃取条件的选择

4.1.1 压力对萃取率的影响

萃取压力是超临界萃取的主要参数之一,压力改变则 SCF-CO_2 密度也改变,当其他条件一定时(在超临界萃取状态下),随着压力增大, CO_2 的密度增大,其对被萃取物的溶解能力也增大.

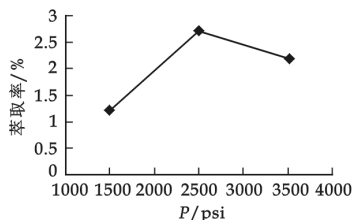


图 1 压力对萃取率的影响

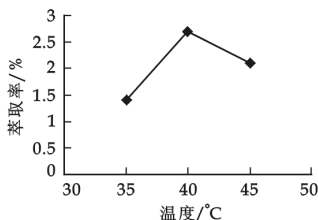


图 2 温度对萃取率的影响

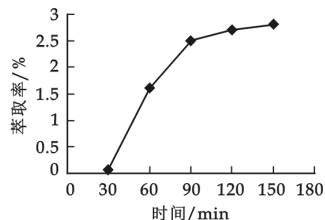


图 3 时间对萃取率的影响

从实验结果图 1 可知,在温度 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 120 min 时,随着压力的增加,金牛七在 SCF-CO_2 中的溶解度增大,萃取率上升,当萃取压力由 2500 Pa 升至 3500 Pa 时萃取率下降,可见 2500 Pa 为最佳萃取压力.

4.1.2 温度对萃取率的影响

萃取温度对溶质萃取率的影响分为两方面:一方面,温度升高导致溶质热运动加快,蒸汽压上升,由于超临界萃取和其他萃取过程一样也是一个传质过程,故溶质蒸汽压的升高必然会导致萃取率的提高;另一方面,温度升高引起溶剂 CO_2 的密度变小,而密度的大小决定其对溶质的溶解能力,故温度升高同时又使溶解能力下降.因此,升温有可能造成萃取率增加、不变或降低,它取决于升温所降低的 CO_2 密度与增加的扩散系数两种竞争效应相持的结果.

由图 2 可知,在萃取压力为 2500 Pa ,时间为 120 min ,温度为 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时萃取率最高,可见 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 为最佳萃取温度.

4.1.3 时间对萃取率的影响

随着萃取时间的增加萃取量会逐渐增大,在最佳萃取条件(2500 Pa , $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$)下每隔 30 min 取样一次,考察金牛七超临界提取物的累积提取率随萃取时间的变化,结果如图 3 所示.由图 3 可见,在最初的 90 min ,累积提取率迅速提高,达到 2.5% ;之后 1 h 累积提取率增加缓慢,所以萃取时间以 90 min 为宜.

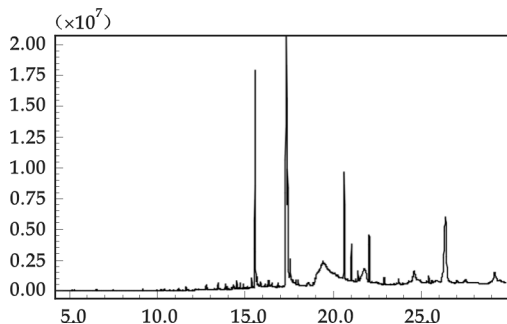


图 4 金牛七超临界- CO_2 萃取物的 GC-MS 总离子流图

由此得到超临界萃取金牛七挥发油的最佳萃取条件为:压力 2500 Pa ,温度 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 120 min ,与传统的提取方法比较,具有萃取时间短、萃取效率高、无污染、工艺简单等优点.

4.2 挥发油的 GC-MS 分析

按上述实验条件,对金牛七的超临界萃取物进行了 GC-MS 分析,得总离子流图(TIC)如图 4 所示,各色谱峰相应的质谱图经人工解析及 NIST05.LIB 谱库检索,按各色谱峰的质谱碎片图与文献核对,查对有关质谱资料^[2-5],对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较,

确定其化学成分,鉴定出 33 种化合物,占总峰面积的 99.93%,并用峰面积归一化法计算了各化合物的相对含量,结果如表 1 所示.

表 1 超临界萃取金牛七中挥发油的化学成分

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%
1	6.515	萘(Naphthalene)	C ₁₀ H ₈	0.06
2	7.453	己内酰胺(Caprolactam)	C ₆ H ₁₁ NO	0.1
3	10.4	十五烷(Pentadecane)	C ₁₅ H ₃₂	0.1
4	11.16	十二酸(Dodecanoic acid)	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.1
5	11.6	十六烷(Hexadecane)	C ₁₆ H ₃₄	0.14
6	12.16	3,6-二甲基十一烷(3,6-Dimethylundecane)	C ₁₃ H ₂₈	0.1
7	12.742	十七烷(Heptadecane)	C ₁₇ H ₃₆	0.22
8	12.803	2,6,10,14-四甲基十五烷 (Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl)	C ₁₉ H ₄₀	0.15
9	13.428	肉豆蔻酸(Myristic acid)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.36
10	13.524	3-甲基十七烷(3-Methylheptadecane)	C ₁₈ H ₃₈	0.07
11	13.827	十八烷(Octadecane)	C ₁₈ H ₃₈	0.23
12	14.283	顺-6-十八碳烯酸((6Z)-6-Octadecenoic acid)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.27
13	14.486	十五酸(Pentadecanoic acid)	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.46
14	14.69	邻苯二甲酸二异丁基酯(Phthalic acid, diisobutyl ester)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.39
15	14.862	十九烷(Nonadecane)	C ₁₉ H ₄₀	0.29
16	15.069	2-苯基十三烷(Tridecane, 2-phenyl)	C ₁₉ H ₃₂	0.14
17	15.335	9-十六碳烯酸(9-Hexadecenoic acid)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0.84
18	15.54	棕榈酸(Palmitic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	13.1
19	15.642	邻苯二甲酸二丁基酯(Dibutyl phthalate)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.73
20	15.849	二十烷(Eicosane)	C ₂₀ H ₄₂	0.72
21	16.825	二十一烷(Heneicosane)	C ₂₁ H ₄₄	0.47
22	17.309	亚油酸(Linoleic)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	30.72
23	17.375	7-十四醛(7-Tetradecenal, (Z))	C ₁₄ H ₂₆ O	7.17
24	17.526	硬脂酸(Stearic acid)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2.71
25	17.852	二十二烷(Docosane)	C ₂₂ H ₄₆	0.74
26	17.986	醋酸十八烷基酯(Acetic acid, octadecyl ester)	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.59
27	20.074	二十四烷(Tetracosane)	C ₂₄ H ₅₀	2.15
28	20.595	2,2'-亚甲基二(6-叔丁基)对酚 (p-Cresol, 2,2'-methylenebis[6-tert-butyl])	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	10.43
29	22.019	邻苯二甲酸二异辛基酯(Diisooctyl phthalate)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	3.52
30	23.696	二十九烷(Nonacosane)	C ₂₉ H ₆₀	0.84
31	25.408	三十碳六烯(Squalene)	C ₃₀ H ₅₀	0.99
32	26.363	谷甾酮(Sitostenone)	C ₂₉ H ₄₈ O	17.46
33	29.154	三十六烷(Hexatriacontane)	C ₃₆ H ₇₄	

结果显示,在金牛七的超临界萃取物中共分离出 35 个色谱峰,鉴定出 33 种化合物,占总峰面积的 99.93%,其中有机酸 9 种(52.08%),主要为亚油酸、油酸、棕榈酸和硬脂酸等;烷烃 15 种(9.93%),主要为二十二烷、二十四烷和三十六烷等;酯 3 种(1.71%),主要为邻苯二甲酸二异辛基酯、邻苯二甲酸二丁基酯等;还有谷甾酮(17.46%)、7-十四醛(7.17%)、2,2'-亚甲基二(6-叔丁基)对酚(10.43%)以及少量的萘、胺、烯等.

综上可知,在金牛七超临界萃取物的有机酸中含有大量的不饱和脂肪酸,总相对含量占 31.83%,主要为亚油酸(30.72%)、9-十六碳烯酸(0.84%)、顺-6-十八碳烯酸(0.27%),而饱和脂肪酸主要以棕榈酸(13.1%)、硬脂酸(2.71%)、肉豆蔻酸(0.36%)为主。据报道,肉豆蔻酸、硬脂酸具有抗氧化作用^[6,7],不饱和脂肪酸具有降低血栓形成可能和降低血小板凝集作用,可防治动脉硬化、抗衰老、防癌抗癌^[8-10]。油酸、棕榈酸具有降血脂、抗动脉粥样硬化、抗血小板聚集及血栓形成的作用^[11]。亚油酸是一种人体必须脂肪酸,为细胞膜和线粒体的组成成分,对胆固醇的代谢、输送和排泄起调节作用^[12],这可能是金牛七祛风活血的药效物质基础。该结果有助于对金牛七化学成分进行深入研究,促进资源的充分利用。

参考文献

- [1] 陕西省革命委员会卫生局、商业局. 陕西中草药[M]. 北京:科学出版社,1971:508-521.
- [2] Heller S. R., Melafferty F. W., Stauffer D. B. GWA. EPA/NIH Mass Spectral Data Base[M]. Washington, US: Government Printing Office, 1978:212-223.
- [3] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,1987:161-175.
- [4] 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集[M]. 北京:科学出版社,1992:12-239.
- [5] Masada Y. Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry[M]. NewYork: John wile and sons Inc, 1976: 245-258.
- [6] Alvarez E, Ruiz G. V, Sobrino F. Age-related changes in membrane lipid composition, fluidity and respiratory burst in rat peritoneal neutrophils[J]. Clin Exp Immunol, 2001,124(1): 95-102.
- [7] Siddhuraju P, Becker K. Spepes/variety differences in biochemical composition and nutritional value of Indian tribal leyumes of the genus canavalia[J]. Nahrung, 2001, 45(4): 224-233.
- [8] 李全阳,岳永生. 赤鳞鱼脂肪酸组分分析及营养价值的初步评定[J]. 营养学报, 1994,16(2):223-225.
- [9] 李宝林,齐浩. 沙棘油脂肪酸抗癌作用的初步研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版),1994, 22(4):34-36.
- [10] 马润娣,西村实. 亚麻酸的抗癌活性[J]. 营养学报,1993, 15(4):390-396.
- [11] 孙晓飞,时素珍,杨国红. 远志脂肪油成分分析[J]. 中药材, 2000, 23(1): 35-39.
- [12] 张科,卫吴皓,武露凌. 半夏药材中脂肪酸成分的研究[J]. 南京中医药大学学报,2002, 18(5):291-294.

GC-MS ANALYSIS OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACT FROM *ACONITUM TAIPEICUM* HAND. MZT

WANG Kai¹, ZHANG Zhi-qi², WANG Rui-bin³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University for Ethnic, Yinchuan 750021, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China)

Abstract: The SFE extraction condition was investigated with univariant method for the extraction of volatile oils from *Aconitum taipeicum* Hand. Mzt. The variants investigated were extracting pressure, temperature, time and the rate of carbon dioxide. The optimal extraction conditions were pressure 2 500 Pa, temperature 40 °C, extraction time 80 min and carbon dioxide flow rate 8 mL/min. The chemical components of extract were analyzed by GC-MS and were identified by comparing the mass spectra with NIST. Their relative contents were determined with normalization method. The main components were linoleic(30.72%) and sitostenone(17.46%) *et al.*

Key words: *Aconitum taipeicum* Hand. Mzt; SFE; GC-MS

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0075-03

全固态 Ag/AgCl 参比电极的制备及性能测试

杨百勤, 左 芳

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:提出了一种全固态 Ag/AgCl 参比电极的制备方法,测试了该参比电极的稳定性、重现性、可逆性、响应时间及温度对电极的影响.实验结果表明,该电极电位稳定在 40 mV,响应时间在 30 s 以内,具有重现性、可逆性好,使用寿命长,温度影响小等特点,可替代饱和甘汞和传统 Ag/AgCl 参比电极.

关键词:全固态; Ag/AgCl 参比电极; 饱和甘汞电极

中图分类号:O646.54 **文献标识码:**A

0 引言

参比电极作为电化学测试中稳定参比电位的提供者,具有非常重要的意义.目前电化学传感器中使用的参比电极主要是 Ag/AgCl 电极以及饱和甘汞电极,其中饱和甘汞电极由于含有毒物质汞,因此在生物体以及食品中的使用受到限制,加之其制备工艺复杂,条件要求苛刻,当温度大于 75 °C 时会发生歧化反应,造成测量误差. Ag/AgCl 电极的制备一般有 3 种方法^[1]:直接氯化法、电解氯化法和热分解氯化法.而目前使用的 Ag/AgCl 参比电极大多为银丝经阳极氯化制成,其缺点在于 AgCl 镀层裸露在氯化钾溶液中,往往因氯化钾晶体的机械摩擦作用而剥落,另外它在氯化钾溶液中易形成可溶性的聚氯络银 AgCl_3^- 或 AgCl_4^{2-} ,使得 AgCl 逐渐溶解而失去参比电极的功能^[2].

我们在前人研究的基础上制备了一种内阻低,能够耐一定的温度和压力的全固态 Ag/AgCl 参比电极.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

217C 型饱和甘汞电极(江苏江分电分析仪器有限公司);pHS-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂);213 型铂电极(江苏江分电分析仪器有限公司);CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司);85-2A 型恒温磁力加热搅拌器(金坛市丹阳门石英玻璃厂).

Φ 0.5 mm 银丝(Ag)纯度>99.8%(上海试剂厂,99.8%以上);丙烯酰胺($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$)(西安市化学试剂厂);氯化钾(KCl)(天津市福晨化学试剂厂);氯化银(AgCl)(天津市化学试剂二厂);琼脂粉(北京奥博星生物技术责任有限公司);pW 缓冲溶液:磷酸、硼酸、苯乙酸按一定比例混合配制;pH5.00、6.86 的标准缓冲溶液:由上海雷磁-创益仪器仪表有限公司所售标准 pH 缓冲剂配制;实验所用试剂均为优级纯;所用水均为二次蒸馏水.

* 收稿日期:2010-02-25

作者简介:杨百勤(1962—),男,陕西省乾县人,教授,研究方向:表面活性剂、电化学
基金项目:陕西省咸阳市科技基金资助项目(XK06011—9)

1.2 Ag/AgCl 电极的制备

将 $\Phi 0.5\text{ mm}$ 银丝用金相砂纸打磨,以除去表面的氧化层,然后分别用滤纸和擦镜纸抛光.称取一定量水溶性高分子化合物加入到饱和 KCl 溶液中,再加入丙烯酰胺以及催化剂,搅拌均匀,加热,沸腾后,趁热将糊状物装入洁净玻璃管中,插入银丝,用胶密封制得裸露式的 Ag/AgCl 参比电极^[3].

2 结果与讨论

2.1 电极的稳定性及重现性

将自制裸露式 Ag/AgCl 参比电极与饱和甘汞电极插入 0.1 mol/L KCl、1 mol/L KCl、饱和 KCl、pH5.00、pH6.86 的标准缓冲溶液中,连续 24 h 观察电位随时间的变化关系.

表 1 不同介质中 Ag/AgCl 参比电极的电位值

时间	E/mV				
	饱和 KCl	1 mol/L KCl	0.1 mol/L KCl	pH 5.00 Buffer	pH 6.86 Buffer
1 min	40.1	41.1	40.8	41.0	41.5
1 h	40.0	41.0	41.1	40.9	41.6
2 h	39.8	41.2	40.9	40.8	41.5
3 h	40.0	41.1	41.0	40.9	41.4
4 h	39.9	41.0	41.1	41.0	41.5
6 h	40.0	41.1	40.9	40.9	41.6
24 h	39.9	41.0	40.8	41.0	41.4

表 1 结果表明,自制的 Ag/AgCl 电极在各种介质中电位稳定,漂移小,说明该电极稳定性及重现性好,能满足 pH 和电位测量的要求.

2.2 电极的响应时间

温度 25 ℃ 时,将裸露式 Ag/AgCl 电极和甘汞电极分别放入 pH 缓冲液、pH5.00 及 pH6.86 的标准缓冲液中,响应时间均小于 30 s,可见电极具有较快的响应速度.

表 2 不同缓冲液中 Ag/AgCl 参比电极的响应时间

缓冲液	pW buffer	pH5.00 buffer	pH6.86 buffer
响应时间/s	22	25	24

2.3 温度对电极的影响

将传感器置于 pH=5.00 的缓冲溶液中,在水浴中加热,测定温度由 20~80 ℃ 间升温变化,观察其电位 E 随温度的变化情况.实验结果表明,温度在 20~60 ℃ 时电位值基本不变;温度在 65~80 ℃ 时,温度每上升 1 ℃ 电位值升高 $\leq 1\text{ mV}$ (0.01 pH/℃,在误差允许的范围),说明全固态 Ag/AgCl 电极在温度 20~60 ℃ 范围内具有较好的稳定性.

表 3 不同温度时 Ag/AgCl 参比电极的电位值

温度/℃	20	30	40	50	60	65	70	80
E/mV	41.0	41.1	41.1	41.2	42.0	46.1	50.5	57.1

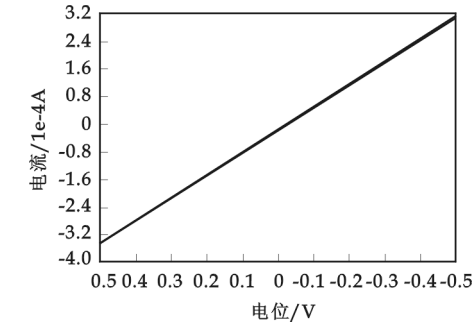


图 1 Ag/AgCl 电极可逆性曲线

2.4 电极的可逆性

对自制 Ag/AgCl 参比电极进行小幅度循环伏安极化扫描,在 -500~+500 mV 的电位范围内正向和反向极化曲线几乎完全重合而且呈良好的线性关系,如图 1 所示,可见自制的 Ag/AgCl 参比电极具有良好的可逆性.

2.5 电极寿命

电极在正常使用的情况下,室温下避光保存,寿命至少半年以上.如在 0.1 mol/L KCl 溶液中保存,寿命可延长至两年以

上.

2.6 样品测定

用玻璃电极与自制 Ag/AgCl 参比电极组成测量电池来测量实际样品的 pH 值,并配以玻璃 pH 复合电极组成另一测量电池验证其准确性^[4].测试结果如表 4 所示.

表 4 样品测试结果

样品	pH				样品	pH			
	Ag/AgCl 电极		玻璃电极			Ag/AgCl 电极		玻璃电极	
黄瓜	6.20	6.21	6.21	6.20	梨	3.85	3.85	3.86	3.84
西红柿	4.52	4.53	4.51	4.51	樱桃	5.80	5.81	5.81	5.80
香蕉	6.04	6.05	6.05	6.03	杏	3.51	3.52	3.53	3.51
苹果	5.43	5.45	5.44	5.42	西瓜	4.51	4.53	4.52	4.50

由表 4 可知,对样品的 pH 值测定,pH 值之差均小于 0.05,在误差允许范围之内,说明自制的全固态 Ag/AgCl 参比电极具有良好的稳定性、重现性和可逆性.

3 结束语

全固态 Ag/AgCl 参比电极是对现有的电解型 Ag/AgCl 参比电极和饱和甘汞参比电极的一大改进.该电极制备工艺简单,不需电镀等繁杂工序,同时可减少汞对环境造成的二次污染,具有良好的稳定性、重现性和可逆性,完全可替代饱和甘汞电极用于电位分析.

参考文献

[1] 张清,李萍,白真权. Ag/AgCl 高温参比电极的制备[J]. 应用科技,2005,32(6): 62.
[2] 谢声洛. 离子选择电极分析技术[M]. 北京:化学工业出版社,1985:122-129.
[3] 黄超伦,任聚杰,徐达峰. 新型固体参比电极的研制[J]. 分析化学,1996,24(7):816-819.
[4] 李向阳,杜宝中,周长强. 全固态 SiC 参比电极的研制及应用[J]. 化学传感器,2006,26(3):41.

PREPARATION AND PERFORMANCE TEST OF ALL-SOLID Ag/AgCl REFERENCE ELECTRODE

YANG Bai-qin, ZUO Fang
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A new method to develop a kind of all-solid Ag/AgCl reference electrode was provided. The influencing factors of reference electrode such as stability, repeatability, reversibility, response time, temperature effect etc. were tested. The results showed that the stable potential was about 40 mV, response time was less than 30 s, using time was long, temperature effect was small and the electrode had good characteristic of repeatability and reversibility. So the electrode can substitute of saturation mercury and Ag/AgCl reference electrode.
Key words: all-solid; Ag/AgCl reference electrode; saturation mercury electrode

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0078-05

猪皮两步法有机溶剂脱脂的研究

张琦, 王进美, 王为

(西安工程大学纺织与材料学院, 陕西 西安 710048)

摘要:以新鲜猪皮为原料,采用两种有机溶剂——无水乙醇和异丙醇两步法脱除新鲜猪皮液中的脂肪,用二氯甲烷抽提脱脂前后的脂肪含量,以测定两步法的脱脂效果.结果表明:无水乙醇在超声波处理时间 1.5 h,液比 1:2.2,无水乙醇的浓度 11%,处理温度 35 ℃时脱脂效果较好;异丙醇在超声波处理时间 2.5 h,液比 1:2.5,异丙醇的浓度 12%,处理温度 40 ℃时脱脂效果较好;对碎猪皮液先用异丙醇处理,再用无水乙醇处理的两步法脱脂的效果较好,脱脂率达到 95.68%以上.

关键词:猪皮;脱脂方法;有机溶剂;脱脂率

中图法分类号:TS541

文献标识码:A

0 前言

从动物的皮、骨中提取生物活性胶原,是近年来研究的一个热门话题.提取胶原所用的原料皮多为猪皮,但猪皮中天然油脂含量很高,达 70%~80%,猪皮的的脂腺发达,而且皮下组织全由脂肪细胞组成,此外真皮中还有一些游离的脂肪细胞,这些脂腺及游离的脂肪细胞包裹在胶原纤维的周围造成了提取上的困难^[1].本实验以新鲜猪皮为原料,研究了用两步有机溶剂脱脂的方法对胶原提取率的影响,在单因素分析的基础上采用正交试验确定了单步猪皮脱脂的最佳条件,并对两步法进行优选,以期找到一种最佳的脱脂方法,充分脱去猪皮表皮和皮下游离的脂肪,为胶原的提取或其他的生产活动奠定基础.

1 实验部分

1.1 实验准备

1.1.1 主要试剂及仪器

实验材料:新鲜猪皮,购于西安市场;无水乙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;异丙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;二氯甲烷:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;索式提取器:成都科龙化工试剂厂;KQ-100E 型超声波清洗器:昆山市超声波仪器有限公司;DHZ-D(Ⅲ)循环水真空泵:巩义市英裕华玉仪器厂;DZ-2A 型真空干燥箱:天津市泰斯特仪器有限公司;定性滤纸:抚顺市民政滤纸厂;精密滤纸:上海三爱思试剂有限公司;广泛试纸:上海经济区试剂公司.

1.1.2 猪皮的前处理

将新鲜猪皮的皮下脂肪剔除,切成 1 cm×1 cm 的小块,在 40 ℃温水中用 3 倍(g/g)的 4%醋酸处理 15 min,以除去杂蛋白及脂肪,中和,清洗待用.

在 40 ℃ 条件下,用 0.1%的 Na₂S 处理除去杂蛋白及脂肪的新鲜猪皮,除去猪皮表面的猪毛,清洗待

* 收稿日期:2010-02-25

作者简介:张琦(1983—),女,陕西省西安市人,在读硕士生,研究方向:功能性纺织产品的研究与开发

用.

对于处理过的猪皮用料理机或皮粉机打碎,制成碎皮液,待用.

1.2 有机溶剂脱脂

把制备好的碎皮液分别用无水乙醇、异丙醇在超声波条件下进行处理^[2],比较各单因素对猪皮脱脂率的影响^[3],并通过正交试验确定猪皮脱脂的最佳工艺.比较无水乙醇-异丙醇和异丙醇-无水乙醇两步法脱脂的优劣,选出两步法脱脂的最优工艺.用常规二氯甲烷萃取物测定法^[4]测定脱脂碎皮液及两步法脱脂前后皮中脂肪含量的变化.

2 实验结果和讨论

2.1 单因素工艺优化

分别对无水乙醇和异丙醇处理碎猪皮液进行研究,对超声时间、液比、有机溶剂的浓度、温度做单因素比较.

2.1.1 无水乙醇单因素工艺优化

(1)超声时间对脱脂的影响.从图 1 可以看到超声波时间低于 2 h 时,脱脂液的脱脂率随时间增加,在超声时间为 1~2 h 时脱脂率增加的速率较快,这是因为随着超声波脱脂时间的增加,先是表皮的脂肪被除去,接着表皮细胞中的脂肪细胞破裂;而当超声波时间超过 2.5 h 后振动产生热能,增大了脂肪与皮的结合力,引起脱脂效率变化缓慢,且有下降的趋势,所以选择 2 h 作为优化实验的数据.

(2)液比对脱脂的影响.液比与脱脂率的关系如图 2 所示.由图可见,随着浓度的增大,脂肪间的作用力减小,脂肪易被分解;而当液比高于 1:2 时,混合液的浓度降低,对脂肪的作用相对变小,所以脱脂作用变小.根据液比与脱脂率变化的关系曲线,选择液比为 1:2.2 作为优化实验的数据.

(3)无水乙醇的浓度对脱脂的影响.在无水乙醇的浓度低于 11% 时,随着浓度的增加,无水乙醇对脂肪的作用增加,脱脂率增加;浓度高于 11% 后,脱脂率增加不大,所以从经济环保的角度出发选择无水乙醇的浓度为 11% 作为优化实验的数据.

(4)温度对脱脂的影响.胶原蛋白的变性温度为 40 ℃,随着温度的增加胶原与脂肪间的活性增大,易于被无水乙醇溶解,温度接近 40 ℃ 时,相应的结合能力也增加,考察不同温度下的脱脂率,优化温度选择为 30 ℃、35 ℃、40 ℃.

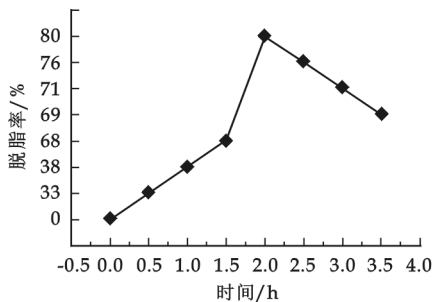


图 1 超声时间对脱脂率的影响

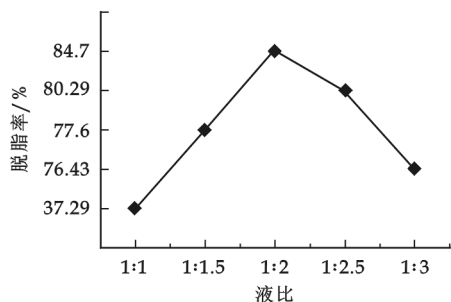


图 2 液比对脱脂率的影响

2.1.2 异丙醇单因素工艺优化

(1)超声时间对脱脂的影响.由图 5 可见,超声波时间低于 3 h 时,脱脂液的脱脂率随时间增加,这是因为随着超声波脱脂时间的增加,先是表皮的脂肪被除去,接着表皮细胞中的脂肪细胞破裂;而当超声波时间超过 3 h 后振动产生结合能,引起脱脂效率稍有下降的趋势,所以选择超声时间为 3 h 作为优化实验的数据.

(2)液比对脱脂的影响.由图 6 可见,浓度增大时,脂肪间的作用力减小,脂肪易被分解;而当液比高于 1:2 时,混合液的浓度减少,使平衡向逆方向发展,并且随液比增加,异丙醇的浓度减少也使脱脂作用变

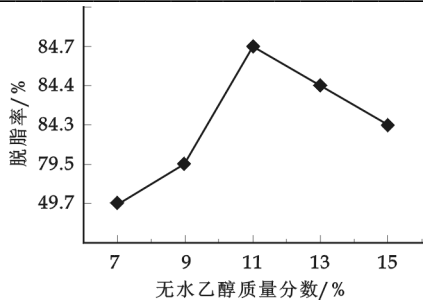


图 3 无水乙醇浓度对脱脂率的影响

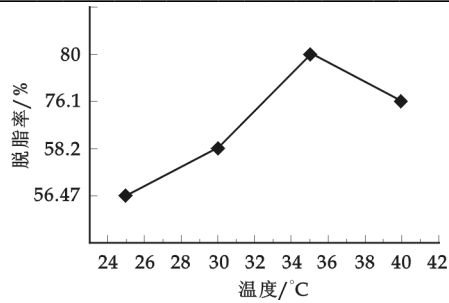


图 4 温度对脱脂率的影响

弱. 根据液比与脱脂率变化的关系曲线选择液比为 1 : 2 作为优化实验的数据.

(3)异丙醇的浓度对脱脂的影响. 由图 7 可见,在异丙醇的浓度低于 10%时,随着浓度的增加,异丙醇对脂肪的作用增加,脱脂率增加;浓度高于 10%后,脱脂率稍有下降,从经济环保的角度考虑选择异丙醇的浓度为 10%作为优化的基础.

(4)温度对脱脂的影响. 胶原蛋白的变性温度为 40 ℃,由图 8 可见,随着温度的升高胶原与脂肪间的活性增大,易于被异丙醇溶解,温度接近 40 ℃时,相应的结合能力也增加,当温度达到 38 ℃时,分解能力和结合能力有明显的分界,所以优化温度选择为 36 ℃、38 ℃、40 ℃.

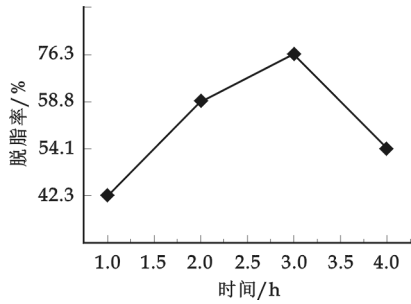


图 5 超声时间对脱脂率的影响

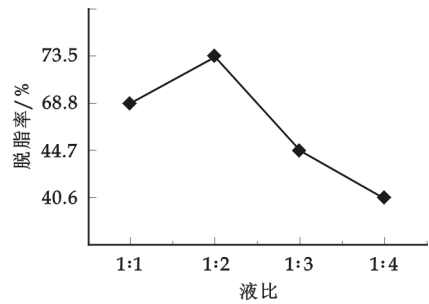


图 6 液比对脱脂率的影响

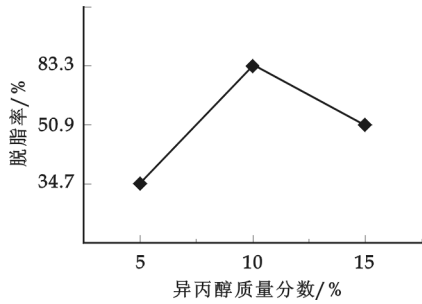


图 7 异丙醇浓度对脱脂率的影响

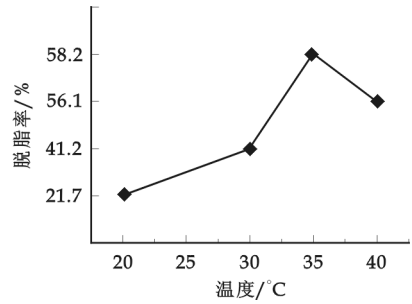


图 8 温度对脱脂率的影响

2.2 正交试验确定最佳工艺

2.2.1 无水乙醇脱脂的最佳工艺

通过正交试验确定猪皮无水乙醇脱脂的最佳工艺,试验设计及结果如表 1、表 2 所示.

表 1 正交试验因素表

因素	超声时间(A)/h	液比(B)	无水乙醇浓度(C)/%	温度(D)/℃
1	1.5	1:2	9	30
2	2	1:2.2	11	35
3	2.5	1:2.4	13	40

从表 2 可以得到,用无水乙醇处理鲜皮液脱脂率在 75.88%~91.76% 的范围内,2 号试验工艺的脱脂

率最高,达到 91.76%,其所对应的条件为超声波时间 1.5 h、液比 1:2.2、无水乙醇的浓度 11%、温度 35℃.

表 2 无水乙醇脱脂正交试验结果

序号	超声时间(A)/h	液比(B)	无水乙醇浓度(C)/%	温度(D)/℃	脱脂率/%
1	1.5	1:2	9	30	87.76
2	1.5	1:2.2	11	35	91.76
3	1.5	1:2.4	13	40	86.64
4	2	1:2	9	40	80.58
5	2	1:2.2	11	30	88.23
6	2	1:2.4	13	35	86.47
7	2.5	1:2	9	35	84.41
8	2.5	1:2.2	11	40	85.29
9	2.5	1:2.4	13	30	75.88
K ₁	88.720	84.250	86.507	83.957	
K ₂	85.093	88.472	82.740	87.547	
K ₃	81.860	82.997	86.427	84.170	
R	6.860	5.430	3.767	3.590	
因素主次 因素 A>因素 B>因素 C>因素 D					
最优工艺 鲜皮无水乙醇脱脂的最优工艺为:2 号实验 A ₁ B ₂ C ₂ D ₂					

2.2.2 异丙醇脱脂的最佳工艺

通过正交试验确定猪皮异丙醇脱脂的最佳工艺,试验设计及结果如表 3、表 4 所示.

表 3 正交试验因素表

因素	超声时间(A)/h	液比(B)	异丙醇浓度(C)/%	温度(D)/℃
1	2.5	1.5	8	36
2	23	2	10	38
3	3.5	2.5	12	40

表 4 异丙醇脱脂正交试验结果

序号	超声时间(A)/h	液比(B)	异丙醇浓度(C)/%	温度(D)/℃	脱脂率/%
1	2.5	1:1.5	8	36	64.17
2	2.5	1:2	10	38	64.70
3	2.5	1:2.5	12	40	92.35
4	3	1:1.5	10	40	78.82
5	3	1:2	12	36	82.35
6	3	1:2.5	8	38	79.41
7	3.5	1:1.5	12	38	75.29
8	3.5	1:2	8	40	88.82
9	3.5	1:2.5	10	36	64.70
K ₁	73.740	72.760	77.467	70.407	
K ₂	80.190	78.623	69.407	73.133	
K ₃	76.270	78.820	83.330	86.663	
R	6.453	6.060	13.923	16.256	
因素主次 因素 D>因素 C>因素 A>因素 B					
最优工艺 鲜皮异丙醇脱脂的最优工艺为:3 号实验 A ₁ B ₃ C ₃ D ₃					

从表 4 可以得到,用异丙醇处理鲜皮液脱脂率在 64.70%~92.35%的范围内,3 号试验工艺的脱脂率最高,达到 92.35%,其所对应的条件为超声波时间 2.5 h、液比 1:2.5、异丙醇浓度 12%、温度 40℃.

2.3 两种两步脱脂方法的比较

用无水乙醇、异丙醇两步有机溶剂脱脂的方法有:

(1)先用无水乙醇在最优条件下脱脂,再用异丙醇在优化条件下脱脂,即无

表 5 两种脱脂方法的比较

	碎皮液量/g	剩余脂量/g	脱脂率/%
方法一	25	0.023	92.00
方法二	25	0.013	95.68

水乙醇-异丙醇法.

(2)先用异丙醇在优化条件下脱脂,再用无水乙醇在优化条件下脱脂,即异丙醇-无水乙醇法.

比较两种两步脱脂方法对同样质量的脱脂碎液的脱脂率,结果如表 5 所示.

由表 5 可以看出先对碎猪皮液进行异丙醇脱脂处理,再用无水乙醇在最优条件对初步处理的皮液进行处理的效果较好,脱脂效率达 95.68%,由此可见两步法脱脂效果比单步脱脂的效果好.而先用异丙醇进行脱脂处理,可以降低液体中的脂肪的浓度,使无水乙醇的处理更充分,从而提高了脱脂的效果.采用先用无水乙醇处理的两步法同样可以提高脱脂效果,但是却不明显,这与无水乙醇和异丙醇的脱脂效果有关.

3 结论

(1)单步法脱脂时,无水乙醇脱脂的最优工艺为超声波时间 1.5 h、液比 1 : 2.2、无水乙醇浓度 11%、温度 35 ℃,脱脂率可达 91.76%.

(2)单步法脱脂时,异丙醇脱脂的最优工艺为超声波时间 2.5 h、液比 1 : 2.5、异丙醇浓度 12%、温度 40 ℃,其脱脂效率可达 92.35%.

(3)两步法脱脂时,先用异丙醇再用无水乙醇处理的两步法效果比先用无水乙醇再用异丙醇的效果好.

(4)两步法脱脂的效果比单步法脱脂的效果好,两步法脱脂的脱脂率达到 95.68%,优于单步法.

参考文献

- [1] 赵 帅,巩 旭,李英国.猪皮的不同脱脂方法对胶原提取率的影响[J].中国皮革,2007,(9):33-36.
- [2] 杨雨滋,金宝仲,王国璋.三种脱脂剂对猪皮脱脂效果的探讨[J].中国皮革,1986,12:30-31.
- [3] 孙丹红,韩 劲,曹明蓉,等.超声波对裸皮脱脂的影响[J].皮革科学与工程,2003,(3):17-20.
- [4] 薛俊田.生皮脱脂[J].中国皮革,1982,(11):28-30.
- [5] 马清河,胡常英,张欣杰,等.皮革脱脂技术应用进展[J].河北省科学院学报,2005,(9):59-62.
- [6] 周国华.猪皮用有机溶剂脱脂[J].苏联《制革制鞋工业》,1984,(3):35-38.
- [7] 范金石,徐桂云.皮革脱脂浅述[J].皮革化工,1997,(11):7-12.

RESEARCH ON TWO STEPS' DEGREASING OF PORK SKIN WITH ORGANIC SOLVENT

ZHANG Qi, WANG Jin-mei, WANG Wei

(Faculty of Textile & Material, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The fat was degreased from the fresh pork skin with two kinds of organic solvent. The effect of degreasing was survey by extracting with dichloromethane before and after the degreasing. The result showed that degreasing rate is more better at time of ultrasonic is 1.5 h, liquid ratio is 1 : 2.2, the concentration of anhydrous alcohol is 11%, temperature is 35 ℃ when anhydrous alcohol is The organic solvent. The result also showd that degreasing rate is more better at time of ultrasonic is 2.5 h, liquid ratio is 1 : 2.5, the concentration of isopropyl alcohol is 12%, temperature is 40 ℃ when isopropyl alcohol is the organic solvent. And the degreasing rate is up to 95.68% when the isopropyl alcohol was used firstly and then the anhydrous alcohol was used.

Key words: pork skin; degreasing method; organic solvent; degreasing rate

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0083-04

不同瓦楞方向的瓦楞纸箱强度探究

陈满儒¹, 马领校¹, 张 伟²

(1. 陕西科技大学设计与艺术学院, 陕西 西安 710021; 2. 绍兴进出口检验检疫局, 浙江 绍兴 312000)

摘 要:瓦楞纸板由于瓦楞方向的不同,其承压能力有很大的差异,因此不同瓦楞方向的瓦楞纸箱的强度也不同. 作者从理论和生产工艺出发,研究了单瓦楞和双瓦楞纸箱采用不同的瓦楞方向时对纸箱强度的影响. 结果表明,改变单层瓦楞纸箱的瓦楞方向和改变双瓦楞纸箱的两个瓦楞方向,瓦楞纸箱的强度性能随之发生变化,并得出了不同瓦楞方向的成型纸箱所拥有的强度特性,利用这些特性,可以合理地选用纸箱.

关键词:瓦楞方向; 生产工艺; 强度; 特性

中图分类号:TP482.2 **文献标识码:**A

0 引言

无论是国内销售的产品还是出口国外的产品,瓦楞纸箱都是现今用于物流环节的主要包装材料,自然在运输中对产品的保护扮演着相当重要的角色. 凡是加工制造业的产品,如轻工产品、家电产品、纺织产品等,都需要采用瓦楞纸箱包装,而矿物产品、机械产品、钢材产品采用瓦楞纸箱包装的很少,但是今后重型瓦楞纸箱的发展将迅速进入了这些行业.

从纸箱包装本身的性质来看,它是一种绿色包装产品,更受欢迎. 目前我国纸箱行业正在向多功能的方向发展,纸箱包装早已从单纯的运输包装向运输与销售包装相结合的方向发展,也由此引出了纸箱包装轻量化、高强度、细瓦楞、精印刷、异型箱结构以及预印问题等. 因此,纸箱不仅在强度、结构方面有着很大的发展空间,而且在功能方面也有着其他包装材料难以代替的优势.

1 瓦楞纸箱的瓦楞方向及其强度性能

瓦楞纸箱是一种在运输包装中起保护作用、方便贮运的半刚性包装容器^[1],国内外学者已对其特性进行了深入的研究,如承载性能、压缩变形规律、力学模型、抗压强度计算公式等,最具代表性的是 McKee^[2]研究了瓦楞纸箱的抗压强度与纸板横向刚度和纵向刚度、纸箱周长、纸板平压强度之间的关系,总结出了抗压强度的经验公式——McKee 公式. Gartaganis^[3]、Koning^[4,5]研究了瓦楞纸箱的抗压强度与纸箱长、宽、高以及纸板强度之间的关系. 国内的余本农^[6]等在研究 McKee 简化公式的基础上,总结了另一种计算方法,该方法考虑了长宽比、高度比等因素对纸箱抗压强度的影响.

瓦楞纸箱的实际保护能力直接影响到内装产品的安全,因而考虑到产品在流通过程中可能遭遇到的环境,比如集装箱的高温、阴雨连绵的季节、在堆码时承受的上层产品的压力、运输过程中的颠簸、搬运过程的碰摔等诸多因素,可能需要整体瓦楞纸箱包装件具有抗挤压、抗震缓冲、防潮防水、防静电等功能.

瓦楞纸箱几种主要强度性能和意义^[7-9]如下:

(1) 抗压强度:考核纸箱可承受的最大压力值及纸箱包装设计的产品保护强度,检验纸箱是否可承受

* 收稿日期:2010-04-03

作者简介:陈满儒(1957—),男,陕西省耀县人,教授,研究方向:运输包装设计理论与技术

堆码重力,计算公式为:

$$BCT=5.87 * ECT * (BP * T)^{1/2} \quad (1)$$

其中, BCT (Box compression test)为纸箱抗压强度(kN), ECT (Edge crush test)为边压强度(kN/m), BP (Box inner dimension perimeter)为纸箱内周长(m), T (Thickness of corrugated board)为瓦楞纸板厚度(m).

(2)边压强度:瓦楞纸箱承受重力主要是靠楞,边压即是考核楞强度的指标.影响瓦楞纸板边压强度的主要因素有瓦楞纸板的生产工艺、瓦楞纸板的结构、瓦楞纸板的楞形、瓦楞粘合剂等因素.

(3)耐破度:考核纸板单位面积所能承受均匀增大的最大压力值.该指标反映了纸箱在实际运输环境中承受静态的局部挤压的能力.

(4)戳穿强度:考核纸板耐外部突然冲击所能承受的能量.

瓦楞纸板是一种具有粘-弹-塑性的非金属夹层结构材料,由于在 3 个相互垂直的方向上植物纤维和其他成分的空间分布不同、排列及取向不同,因而其力学性质具有明显的各向异性^[1].而单就整个包装件中瓦楞纸箱的作用主要是其抗挤压、耐破和防潮等性能来看,其中最主要的是瓦楞纸箱的抗压性能,瓦楞纸箱的抗压强度主要体现于瓦楞芯纸的强度和瓦楞的方向,一般纵向强度远远大于横向强度,也就是说不同强度的瓦楞芯纸做成的纸箱在横向和纵向有不同的强度.目前除了常用的一种瓦楞方向和面纸平行的瓦楞纸板外,还有一种新型的瓦楞纵向和面纸垂直的瓦楞纸板,这种瓦楞纸板的性能和结构类似于蜂窝纸板,其平压强度比较高,但是边压强度和耐折度比较低,因此它的主要用途是作为缓冲材料.

2 不同瓦楞方向的箱型^[10-12]和瓦楞纸箱强度分析^[13-15]

2.1 单瓦楞不同瓦楞方向的箱型及其力学性能

对于单瓦楞纸箱而言,主要有两种瓦楞纸箱比较有实用价值和工艺上的可操作性,一种是瓦楞纸箱成型后瓦楞方向平行于水平方向(以下简称为水平型单瓦楞纸箱),这是我们现在常用的一种,这种瓦楞纸箱在垂直方向的抗压强度远远大于侧面水平方向的强度.所以,这种纸箱对于垂直受压易损的产品来说保护效果最好.从工艺上讲,排版比较节省材料,尺寸受门幅限制的幅度小,箱型如图 1 所示.另外一种瓦楞纸箱成型后瓦楞方向与水平方向垂直(以下简称为垂直型单瓦楞纸箱),这种瓦楞纸箱的强度性能刚好与水平型单瓦楞纸箱相反,其垂直受压的强度远远低于侧面水平受压,目前在瓦楞纸箱方面还没有太多实际运用,主要原因可能是工艺上受到门幅的限制,但在现实中我们会经常利用瓦楞纸板的这种特性,比如将瓦楞纸板做成围框或者用纸作为内衬来加强瓦楞纸箱的强度.由于这种瓦楞纸箱所具有的这些特性,因此较适用于在垂直方向自身能承受较大的载荷而不易损坏,且侧面有易损件,水平方向自身承载或者抗冲击能力较差的产品,比如塑料瓶,啤酒瓶等产品,箱型如图 2 所示.



图 1 水平型单瓦楞纸箱



图 2 垂直型单瓦楞纸箱

2.2 双瓦楞不同瓦楞方向的箱型及其力学性能

对于双瓦楞纸箱而言,主要有 3 种瓦楞方向的瓦楞纸箱具有实用价值和工艺上的可操作性:

一种是两个瓦楞的方向相同且在成箱后均平行于水平方向的瓦楞纸箱(以下简称为水平型双瓦楞纸

箱),这种纸箱与垂直型单瓦楞纸箱抗压强度性能的特点基本相同,在实际中应用也较多,如图 3 所示.

另外一种是两个瓦楞的方向相同且在成箱后均垂直于水平方向的瓦楞纸箱(以下简称为垂直型双瓦楞纸箱),这种纸箱与水平单瓦楞纸箱抗压强度性能的特点基本相同,模型如图 4 所示.

第三种是两个瓦楞方向互相垂直,且其中一个瓦楞方向垂直于水平方向,另外一个瓦楞方向平行于水平方向(以下简称为垂直交叉型瓦楞纸箱).由于这种箱子具有一定的对称性,所以任何一个瓦楞方向在里面或者外面均不影响瓦楞纸箱的性能,因此箱型选择里层瓦楞方向为水平型,外层为垂直型,这种瓦楞纸箱按照理论其抗压强度在各个方向是一样的,但在实际中还有待实践,具有全方位的保护功能,箱型如图 5 所示.

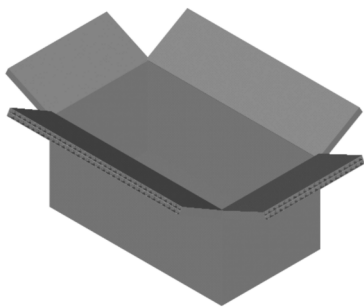


图 3 水平型双瓦楞纸箱

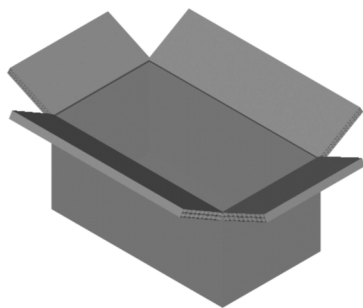


图 4 垂直型双瓦楞纸箱

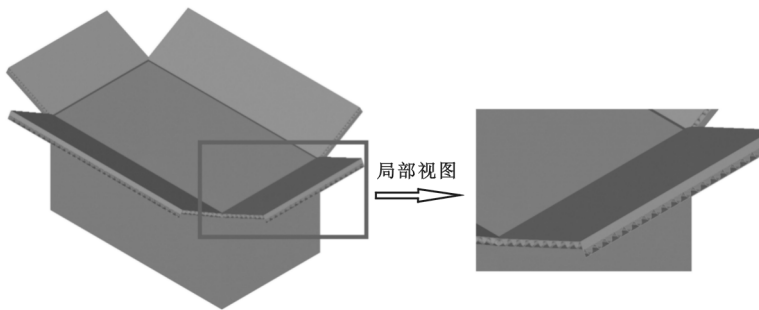


图 5 垂直交叉型双瓦楞纸箱

3 结束语

综上所述,对于上述瓦楞纸箱,从生产工艺和实际使用方面可以总结出以下几点^[13-16]:

(1) 对于垂直型单瓦楞和双瓦楞纸箱,其生产工艺可以为流水线机械化生产,除了在宽度(门幅)尺寸有一定限制外,长度尺寸没有限制,不影响实际的应用,是目前实际应用的主要形式.由于其生产的易操作性,这两种纸箱也将一直成为主要的纸箱包装形式.

(2) 对于水平型单瓦楞和双瓦楞纸箱,其生产工艺比前两种复杂一些,所需工时较多,并且目前也只能是以一块纸板的形式生产,同时其长宽最大尺寸受瓦楞纸板生产门幅尺寸的限制,目前瓦楞纸板生产门幅有 1 600 mm、1 800 mm、2 500 mm 等尺寸.这两种瓦楞纸箱的优点是侧面承载能力远远强于顶部的承载能力,但对部分特殊的产品,比如自身承载能力差的产品存在易碎件突出在侧面等问题.此外,这种瓦楞箱不适于开手孔,或者开手孔时需要一定的辅件保护孔的边沿,以增强孔边缘的强度.

(3) 对于垂直交叉型瓦楞纸箱,其生产工艺和水平型瓦楞纸板基本相同,也只能是以一块纸板的形式生产,并且尺寸也受限于瓦楞纸板的生产门幅.这种瓦楞纸箱结合了前面 4 种纸箱的各种优点,顶部和侧面的承载能力相同,对于产品的保护是全方位的,但是底部的承载能力比垂直型双瓦楞纸箱差,侧面承载能力比水平型瓦楞纸箱差,即使是开手孔也不影响纸箱强度,这种瓦楞纸箱主要适用于类似灯泡这种各个方向都易碎的产品的包装.

参考文献

- [1] 郭彦峰. 瓦楞纸板结构在运输包装应用中的研究发展[J]. 2007 包装工程, (8): 1-7.
- [2] McKee R C, Gander J W, Wachuta J R. Compressive strength formula for corrugated boxes[J]. Paperboard Packaging, 1963, 48 (8): 149-159.
- [3] Gartaganis PA. Strength properties of corrugated containers [J]. TSPPI, 1975, 11: 102-108.
- [4] Koning J W. Compressive properties of linerboard as related to corrugated fiberboard containers; a theoretical model [J]. TAPPI, 1975, 58(12): 105-108.
- [5] Koning J W. Compressive properties of linerboard as related to corrugated fiberboard containers; theoretical model verification [J]. TAPPI, 1978, 61(8): 69-71.
- [6] 余本农, 平幼妹. 瓦楞纸箱抗压强度计算方法[J]. 包装工程, 1991, 12(2): 76-80.
- [7] 宋世斌, 杜明. 影响瓦楞纸箱抗压强度的因素及改进措施[J]. 包装工程, 1996, 17(5): 27-29.
- [8] 高宗海, 许文才. 瓦楞纸箱抗压强度的分析[J]. 包装工程, 1996, 17(6): 8-10.
- [9] 廖梓延, 金潇明. 瓦楞纸箱开孔对耐压强度的影响[J]. 包装工程, 1996, 17(2): 22-24.
- [10] 张华良, 刘乘, 彭国勋. 瓦楞纸箱包装结构优化设计及计算机辅助设计软件[J]. 包装工程, 1994, 15(2): 74-79.
- [11] 柴培英, 王德忠, 彭国勋. 瓦楞纸箱结构设计优化 CAD 系统[J]. 包装工程, 1992, (5): 46-49.
- [12] 曹国荣, 王晓霞, 于丽辉. 瓦楞纸箱计算机设计的研究[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2000, 18(3): 276-278.
- [13] 应祖光. 瓦楞纸板承压分析法[J]. 包装工程, 1990, 11(2): 19-22.
- [14] 高宗海, 许文才. 瓦楞纸箱抗压强度分析[J]. 包装工程, 1996, 17(6): 8-10.
- [15] 朱丽萍, 赵创均, 汪文陆. 瓦楞纸箱结构对抗压力的影响[J]. 1988, 19(1): 20-22.
- [16] 李小丽, 郭彦峰. 瓦楞纸箱在运输包装系统中的应用于设计[J]. 包装工程, 2006, 27(3): 126-127.

EXPLORATION OF COMPRESSION STRENGTH FOR CORRUGATED BOX IN DIFFERENT CORRUGATION DIRECTIONS

CHEN Man-ru¹, MA Ling-xiao¹, ZHANG Wei²

(1. School of Art and Design, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaoxing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Corrugated board has different compressive strength ability for different corrugated flute directions, so corrugated box has different compressive strength ability that with different flute directions. The author will study strength ability variety of single wall and double wall corrugated box with different flute directions from change single wall and double wall corrugated box flute directions in packaging theoretical knowledge and produce process. The result prove that corrugated box strength ability be changed for change single wall and double wall corrugated box flute direction, and summarize the strength ability character of corrugated box with different flute directions, and help select corrugated box reasonable according to these conclusions.

Key words: corrugated flute direction; produce process; strength; character

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0087-04

DSSS 信号混沌检测方法的研究

兀旦晖

(陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:分析了 Duffing 振子对方波调制信号的敏感性,通过对方波调制信号检测过程中出现的间歇混沌现象的分析,推导出检测微弱 DSSS 信号的方法,仿真结果验证了该理论分析的正确性和所提方法可以检测出信噪比在-20 dB 以下的微弱 DSSS 信号的有效性,为 DSSS 信号检测提供了一种高效的新途径.

关键词:Duffing 振子; 间歇混沌; 弱信号检测; DSSS 信号

中图分类号:TN911.23 **文献标识码:**A

0 引言

DSSS(直接序列扩频)通信是一种具有优良抗干扰能力的新型通信方式,由于它是用一个高速的伪随机序列与信息数据码相乘后通过载波调制发射出去的,以展宽并降低信号功率谱的一种先进的通信体制,具有能获得多址接入及低截获概率特性、抗干扰特性和强保密性等优点,因此在军事通信、卫星通信、移动通信等系统中得到了广泛的应用.开展对 DSSS 信号检测方法的研究在许多领域具有重大的现实意义,在环境噪声较强烈的情况下,利用传统的检测和参数估计方法一般会失败,为此迫切需要寻找新的方法以解决该问题.

目前,Duffing 振子用于微弱周期信号检测已取得了很多成果^[1-4],作者首次把 Duffing 振子成功地应用到非周期的微弱 DSSS 信号的检测上.本文分析了 Duffing 振子对方波调制信号的敏感性,通过对方波调制信号检测过程中出现的间歇混沌现象的分析,推导出检测微弱 DSSS 信号的方法,仿真结果验证了该理论分析的正确性和所提方法可以检测出信噪比-20 dB 以下的微弱 DSSS 信号的有效性,为 DSSS 信号检测提供了一种高效的新途径.

1 Duffing 振子对方波调制信号的敏感性

本文先研究混沌临界状态的 Duffing 振子对方波调制信号的敏感性,为微弱 DSSS 信号检测做准备.检测框图如图 1 所示.

Duffing 方程的具体形式如下^[5]: $x''+kx'-x^3+x^5=f\cos(t)+input$.其中: $input=s(t)+n(t)$, $n(t)$ 为噪声, $s(t)$ 为外界有用信号.

设输入信号: $s(t)=au(t)\cos(\omega t)$, $a\ll fr$, $u(t)$ 为周期 T 的双极性方波信号,则整个系统驱动信号:

$$p(t)=fr\cos(\omega t)+au(t)\cos(\omega t)=F(t)\cos(\omega t)$$

其中,策动力幅值 $F(t)=fr+au(t)$.

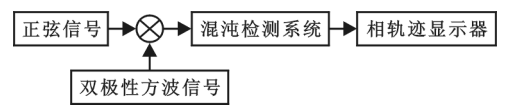


图 1 系统检测框图

* 收稿日期:2010-02-25
作者简介:兀旦晖(1981—),男,陕西省西安市人,讲师,研究方向:混沌在信号检测中的应用研究
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目 05JK159

从而系统状态是否改变关键在于 $F(t)$ 和 f_r 的关系: $F(t) > f_r$, 系统处于大尺度周期状态; $F(t) < f_r$, 系统处于混沌状态.

(1) $u(t) = 1, F(t) = f_r + a > f_r$, 系统处于大尺度周期状态.

(2) $u(t) = 1, F(t) = f_r - a < f_r$, 系统处于混沌状态. 这样系统出现时而周期时而混沌的间歇混沌现象, $F(t)$ 周而复始地大于或小于 f_r , 其运动周期 $T_0 = T$.

研究发现满足条件 $a \ll f_r$, 信号振幅在 10^{-2} 数量级, 当 $T \geq 200\pi/3\omega$ (或 $T/T' \geq 100/3$, T' 为正弦信号的周期) 时, 可以观察到很明显的间歇混沌现象, $T < 200\pi/3\omega$ (或 $T/T' < 100/3$, T' 为正弦信号的周期) 时间歇混沌现象逐渐不清晰. 通俗地说, 如果一个方波内包含 $100/3$ 个正弦信号, 即可观察到较为明显的间歇混沌现象. 也就是说要使系统有足够的时间分别维持稳定的大尺度周期状态和稳定的混沌状态, 至少需要 $50/3$ 个周期的连续正弦信号.

当信号满足 $a \ll f_r$, 信号的振幅在 10^{-2} 的数量级, $T \geq 200\pi/3\omega$ 时, 在很长一段时间内 $F(t) > f_r$, 也就是说系统有足够的时间分别维持稳定的大尺度周期状态和稳定的混沌状态, 因此此时可以观察到很明显的间歇混沌现象. 当 $T < 200\pi/3\omega$ 时, T 相对过小, $F(t)$ 改变太快从而系统不能很好地适应. 为了完成两种不同状态的过渡, 系统需要足够的激励, 当 $F(t)$ 大于 f_r 时, 如果激励递减太快, 则系统就不能很好地维持稳定大尺度周期状态; 同样地, 当 $F(t)$ 小于 f_r 时, 如果激励增加过快, 则系统也不能很好地维持稳定的混沌状态, 因此就会出现不规则的间歇混沌现象.

2 DSSS 信号的混沌检测方法及其仿真研究

待检测的 DSSS 信号形式为:

$$s(t) = \sqrt{2P}c(t)p(t)\cos((\omega + \Delta\omega)t + \phi) = \sqrt{2P}m(t)\cos((\omega + \Delta\omega)t + \phi)$$

则混沌临界状态的 Duffing 系统总策动力为:

$$\begin{aligned} P(t) &= f_r \cos(\omega t) + \sqrt{2P}m(t)\cos((\omega + \Delta\omega)t + \phi) \\ &= f_r \cos(\omega t) + \sqrt{2P}m(t)\cos(\omega t)\cos(\Delta\omega t + \phi) - \sqrt{2P}m(t)\sin(\omega t)\sin(\Delta\omega t + \phi) \\ &= (f_r + \sqrt{2P}m(t)\cos(\Delta\omega t + \phi))\cos(\omega t) - \sqrt{2P}\sin(\omega t)\sin(\Delta\omega t + \phi) \\ &= F(t)\cos(\omega t + \theta(t)) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} F(t) &= \sqrt{f_r^2 + 2f_r\sqrt{2P}m(t)\cos(\omega + \Delta\omega t) + 2P} \\ \theta(t) &= \arctg \frac{\sqrt{2P}m(t)\sin(\Delta\omega t + \phi)}{f_r + \sqrt{2P}m(t)\cos(\Delta\omega t + \phi)} \end{aligned}$$

因为待检测的是微弱信号, 所以 $\sqrt{2P} \ll f_r$, 即 $\theta(t) \approx 0$. 因此系统的状态主要取决于 $F(t)$ 的大小, 对 $F(t)$ 讨论如下:

2.1 $\Delta\omega = 0$

$F(t) = (\sqrt{f_r^2 + 2f_r\sqrt{2P}m(t)\cos(\phi)} + 2P)$, $F(t)$ 的大小取决于 ϕ .

$F(t) \leq f_r$, 则 $f_r^2 + 2f_r\sqrt{2P}m(t)\cos(\phi) + 2P \leq f_r^2$, 从而 $2f_r m(t)\cos(\phi) \leq -\sqrt{2P}$, 若 $m(t) = 1$, 则 $-\arccos(\sqrt{2P}/2f_r) + 2(k+1)\pi \leq \phi \leq \arccos(\sqrt{2P}/2f_r) + (2k+1)\pi$ 时; 若 $m(t) = -1$, 则 $-\arccos(\sqrt{2P}/2f_r) + 2k\pi \leq \phi \leq \arccos(\sqrt{2P}/2f_r) + 2k\pi$ 时; 系统处于混沌状态, 否则, 系统处于大尺度周期状态.

$F(t) \geq f_r$, 则 $f_r^2 + 2f_r\sqrt{2P}m(t)\cos(\phi) + 2P \geq f_r^2$, 从而 $2f_r m(t)\cos(\phi) \geq -\sqrt{2P}$, 若 $m(t) = 1$, 则 $\arccos(\sqrt{2P}/2f_r) + (2k-1)\pi \leq \phi \leq -\arccos(\sqrt{2P}/2f_r) + (2k+1)\pi$ 时; 若 $m(t) = -1$, 则

$\arccos(\sqrt{2P}/2fr) + 2k\pi \leq \phi \leq -\arccos(\sqrt{2P}/2fr) + 2(k+1)\pi$ 时, 系统处于混沌状态, 否则, 系统处于大尺度周期状态.

从而推出 $\Delta\omega = 0$ 时:

$$(1) \arccos(\sqrt{2P}/2fr) + 2k\pi \leq \phi \leq -\arccos(\sqrt{2P}/2fr) + (2k+1)\pi$$

$\arccos(\sqrt{2P}/2fr) + (2k+1)\pi \leq \phi \leq -\arccos(\sqrt{2P}/2fr) + 2(k+1)\pi$ 时, 系统处于大尺度周期状态.

(2) $-\arccos(\sqrt{2P}/2fr) + (2k+1)\pi \leq \phi \leq \arccos(\sqrt{2P}/2fr) + (2k+1)\pi$ 时, 若 $m(t) = 1$, 则系统处于混沌状态; 若 $m(t) = -1$, 则系统处于大尺度周期状态.

(3) $-\arccos(\sqrt{2P}/2fr) + 2k\pi \leq \phi \leq \arccos(\sqrt{2P}/2fr) + 2k\pi$ 时, 若 $m(t) = 1$, 则系统处于大尺度周期状态; 若 $m(t) = -1$, 则系统处于混沌状态.

对于 DSSS 号, $m(t)$ 是 $-1, 1$ 无规律交替出现的, 因此系统的运动状态也应该是混沌和大尺度周期交替出现, 即应出现间歇混沌现象. 再由前面分析可知, 要使系统有足够的时间分别维持稳定的大尺度周期状态和稳定的混沌状态, 至少需要 $50/3$ 个周期的连续正弦信号. 对于 DSSS 信号来说, 一个码片内通常有十几个周期的正弦信号, 并且会出现连续几个相邻的码片极性相同, 因此要出现 $50/3$ 个周期的正弦信号是可能的, 也就是从理论上说明了可以观察到较明显的间歇混沌现象.

仿真分析: $fr = 0.7184, \Delta\omega = 0, a = 0.06, P = 0.0018$.

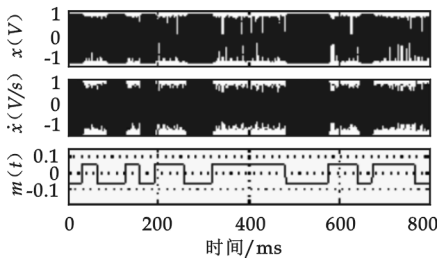


图2 $\phi = \pi$ 时的实验结果

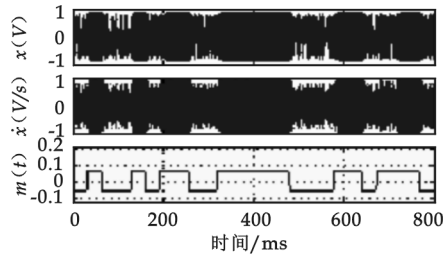


图3 $\phi = 0$ 时的实验结果

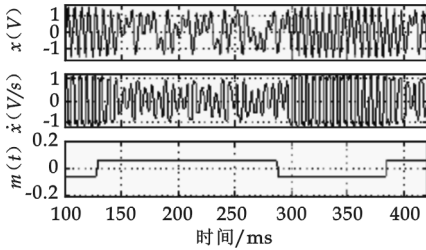


图4 $\phi = \pi$ 时结果部分放大

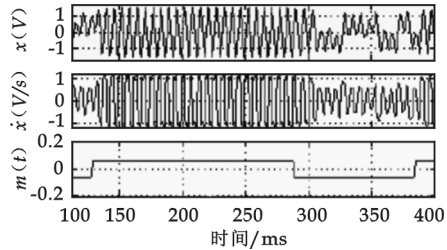


图5 $\phi = 0$ 时结果部分放大

图2是 $\phi = \pi$ 时, 图3是 $\phi = 0$ 时的仿真实验结果, 图4是 $\phi = \pi$ 时结果部分放大图, 图5是 $\phi = 0$ 时结果部分放大图. 最上面两个波形为加入 DSSS 信号后系统的输出, 它对系统作用的结果, 导致了大尺度周期和混沌现象交替出现, 主要特征体现为间歇混沌行为, 第三个为调制前基带信号 $m(t)$ 的波形. 由图2可知, 当 $\phi = \pi$ 时, $m(t) = -1$, 系统处于混沌状态, $m(t) = 1$, 系统处于大尺度周期状态; 由图3可知, 当 $\phi = 0$ 时, $m(t) = 1$, 系统处于大尺度周期状态, 若 $m(t) = -1$, 当系统处于混沌状态, 实验结果与上面理论分析一致.

2.2 $\Delta\omega \neq 0$

$$F(t) = \sqrt{fr^2 + 2fr\sqrt{2P}m(t)\cos(\Delta\omega t + \phi) + 2P}$$

$m(t) = 1$ 时, $F(t) = \sqrt{fr^2 + 2fr\sqrt{2P}\cos(\Delta\omega t + \phi) + 2P}$, 由平行四边形法则可知, 系统以 $T = 2\pi/\Delta\omega$ 为周期产生间歇混沌现象, 初相为 ϕ .

$$m(t) = -1 \text{ 时, } F(t) = \sqrt{fr^2 + 2fr\sqrt{2P}\cos(\Delta\omega t + \phi) + 2P} = \sqrt{fr^2 + 2fr\sqrt{2P}\cos(\Delta\omega t + \phi - \pi) + 2P},$$

由平行四边形法则可知,系统以 $T = 2\pi/\Delta\omega$ 为周期产生间歇混沌现象,初相为 $\varphi - \pi$.

从而, $\Delta\omega \neq 0$ 时,在相邻相同的码片内系统作初相不同的间歇混沌运动,运动周期 $T = 2\pi/\Delta\omega$.

仿真分析: $\Delta\omega = 0.001$, $\sigma = 0.5$, $\text{SNR} \approx -21\text{dB}$,其它条件同上,仿真结果如图 6 所示.在实际情况下,一方面由于 DSSS 信号脉冲持续期比较短,另一方面又由于噪声的存在,导致了周期的不确定,但仍可以观察到较明显的间歇混沌现象,从而检测出微弱 DSSS 信号.

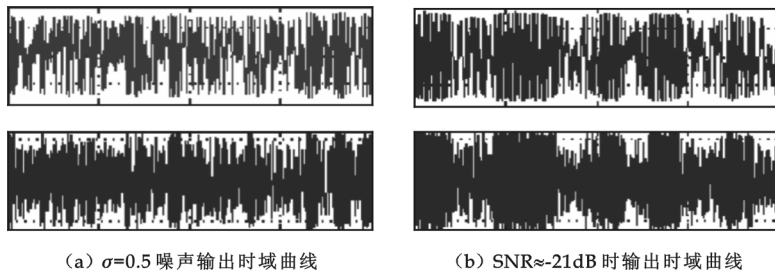


图 6 利用 Duffing 振子检测微弱 DSSS 信号

图 6(a)两波形为加入噪声后系统的输出,系统仍然保持混沌状态.图 6(b)两波形为输入信噪比为 -21dB 的 DSSS 信号后,系统输出的时域曲线,它对系统作用的结果,导致了大尺度周期和混沌现象交替出现,主要特征体现为间歇混沌行为.系统输出时域曲线明显不同,从而将微弱 DSSS 信号检测出来.

3 结束语

本文分析了 Duffing 振子对方波调制信号的敏感性,通过对方波调制信号检测过程中出现的间歇混沌现象的分析,推导出检测微弱 DSSS 信号的方法,仿真结果验证了该理论分析的正确性和所提方法可以检测出信噪比 -20dB 以下的微弱 DSSS 信号的有效性,为 DSSS 信号检测提供了一种高效的新途径.

参考文献

- [1] 李月,杨宝俊,石要武. 色噪声背景下微弱正弦信号的混沌检测[J]. 物理学报, 2003, 52(3): 526-530.
- [2] 李月,杨宝俊,石要武. 纳伏级正弦信号的混沌检测方法研究[J]. 通信学报, 2003, (4): 25-30.
- [3] 王冠宇,陶国良,陈行. 混沌振子在强噪声背景信号检测中的应用[J]. 仪器仪表学报, 1997, 18(2): 209-212.
- [4] 王冠宇,陈大军,林建亚. Duffing 振子微弱信号检测方法的统计特性研究[J]. 电子学报, 1998, 26(10): 38-44.
- [5] 元旦晖. 混沌系统同步在弱信号检测中的应用[J]. 计算机测量与控制, 2007, 15(11): 1 468-1 469.

METHOD RESEARCH OF DSSS SIGNAL DETECTION BASED ON CHAOS

WU Dan-hui

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

Abstract: The sensitivity of Duffing oscillator to the square-wave modulation signal firstly analyzed in this paper. Through intermittent chaos phenomenon analysis which appears to the square-wave modulation signal detection process, the method of detecting weak DSSS signal is inferred, the simulation result has confirmed this theoretical analysis is accurate and the proposed method to be possible to examine below signal-to-noise ratio -20dB the weak DSSS signal is validly. The result has provided one highly effective new way for the DSSS signal detection.

Key words: Duffing oscillator; intermittent chaos; weak signal detection; DSSS signal

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0091-05

机床空间位置误差平面光栅测量补偿及实验验证

王林艳, 沈云波

(西安工业大学机电工程学院, 陕西 西安 710032)

摘要:针对三坐标立式加工中心的 21 项几何误差, 作者提出了利用平面正交光栅检测机床空间位置误差的方法, 并建立了机床空间位置误差与几何误差的关系模型; 其次, 提出了人工神经网络机床空间位置误差离线补偿的数学模型; 最后, 通过机床误差测量实验和对实验数据的可视化处理, 验证了该方法在机床误差补偿应用中的可行性, 为机床位置误差的补偿提供了新思路。

关键词:位置误差; 神经网络; 误差补偿; 平面光栅

中图分类号:TH161 **文献标识码:**A

0 引言

由于机械零件精度和表面加工质量提高的一致性要求, 高精度数控加工中心在现代制造业中得到了越来越广泛的应用。数控机床的运动精度是影响机械零部件加工质量的一个主要方面^[1]。一般认为, 数控机床的位置误差主要是由机床的几何误差、切削力及动态载荷等引起的, 几何误差是其主要方面^[2,3]。

许多研究者针对不同误差测量设备和数控机床的类型, 提出了相应的几何误差模型和位置误差补偿模型, 对提高数控机床的加工精度具有一定的意义^[4-6]。平面正交光栅由德国生产, 1996 年日本首先将该设备应用于机床的运动精度诊断^[7], 其特点是分辨率高、非接触测量, 可应用于空间任一平面内的运动, 对相对运动速度约束较少。本文首先分析了正交光栅的工作原理; 其次建立了三坐标立式加工中心空间位置误差的数学模型, 并应用人工神经网络技术建立了误差补偿模型; 最后通过实验对补偿模型进行了验证, 并给出了结论。

1 平面正交光栅测量原理

图 1 为平面正交光栅测量原理图。

平面光栅直径一般为 140~230 mm, 工作时将光栅水平或垂直安置在 NC 机床的工作台上, 读数头安装在机床的主轴上, 使两者间隙为 4 mm。NC 机床以工作状态使读数头相对平面光栅做恒间隙运动, 模拟加工时的进给运动。利用光的衍射原理, 通过读数头直接读出运动轨迹位置的精确信号, 其读数分辨率可达 5 mm^[8]。

设工件坐标系原点为 $O(0,0)$, 刀具轨迹曲线为 $y=f(x)$, 采样系统根据采样点数 n 计算出 $f(x)$ 相对于 O 的目标位置 (x_1, y_1) , 通过读数头上的两个正交信号源读出该点的实际位置 (x'_i, y'_i) , 则径向位置误差 $\Delta x, \Delta y$ 可表示为:

$$\Delta x = x'_i - x_i, \Delta y = y'_i - y_i$$

(1)

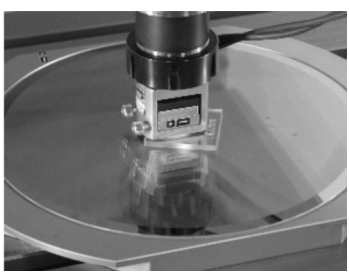


图 1 正交光栅测量原理图

* 收稿日期:2010-02-03
作者简介:王林艳(1974—),女,陕西省渭南市人,工程师,硕士,研究方向:计算机辅助测试

2 空间位置误差模型

空间位置误差与各几何误差分量之间的关系可通过一个刚体模型、误差的小角度近似和齐次坐标变换得到,本文在参考文献[5,9]几何误差模型的基础上,建立了立式加工中心沿三坐标轴方向空间位置误差模型:

$$\Delta x = \delta_X(x) + \delta_X(y) - \delta_X(z) - (T_Z + z)\Phi_{xz} + \epsilon_Z(z)T_y - \epsilon_Y(z)T_z - (w_Y + y)\Phi_{XY} - (\epsilon_Z(x) + \epsilon_Y(y))w_z \quad (2)$$

$$\Delta y = \delta_Y(x) + \delta_Y(y) - \delta_Y(z) + (T_Z + z)\Phi_{YZ} - \epsilon_Z(z)T_x + \epsilon_X(z)T_z - (\epsilon_X(x) + \epsilon_Y(y))w_z + (\epsilon_Z(y) + \epsilon_X(x))w_x + \epsilon_z(y)x \quad (3)$$

$$\Delta z = \delta_Z(x) + \delta_Z(y) - \delta_Z(z) + \epsilon_Y(z)T_x - \epsilon_X(z)T_Y - (\epsilon_X(x) + \epsilon_Y(y))w_X + (\epsilon_X(y) + \epsilon_X(x))w_Y - \epsilon_Y(y)x \quad (4)$$

其中: δ 为位移误差,下标表示导轨的运动方向,括号内 x, y, z 表示误差的方向; ϵ 表示绕 X, Y, Z 轴的回转误差,下标表示导轨的运动方向,括号内 x, y, z 表示误差的方向; $\Phi_{xy}, \Phi_{yz}, \Phi_{zx}$ 分别为 X 与 Y, Y 与 Z, Z 与 X 导轨之间的垂直度误差; $[T_x, T_y, T_z]$ 为刀具的刀尖点在坐标系中的坐标矢量; y, x, z 为工作台、滑台和主轴分别沿 Y, X, Z 轴移动的距离; $[w_x, w_y, w_z]$ 为工件在坐标系中的坐标矢量。

由文献[9]可知,各单项误差可表示为机床位置 (x, y, z) 的非线性函数,所以仅考虑 XY 平面时空间位置误差表示为:

$$\begin{aligned} \Delta x &= \sum_{i=1}^n \alpha_{xx_i} x^i + \sum_{i=2}^n \beta_{zy_i} y^i - (w_Y + y)(-\alpha y) \\ \Delta y &= \sum_{i=1}^n \alpha_{yy_i} y^i + \sum_{i=2}^n \beta_{yx_i} x^i - \sum_{i=2}^n i \beta_{xy_i} y^{i-1} \end{aligned} \quad (5)$$

XZ 平面空间位置误差表示为:

$$\begin{aligned} \Delta x &= \sum_{i=1}^n \alpha_{xx_i} x^i - \sum_{i=2}^n \beta_{xz_i} z^i - (T_Z + z)\beta z \\ \Delta z &= \sum_{i=2}^n \beta_{zx_i} x^i - \sum_{i=1}^n \alpha_{zz_i} z^i - w_X \sum_{i=1}^n \gamma_{xx_i} x^i \end{aligned} \quad (6)$$

YZ 平面空间位置误差表示为:

$$\begin{aligned} \Delta y &= \sum_{i=1}^n \alpha_{yy_i} y^i - \sum_{i=2}^n \beta_{yz_i} z^i + x \sum_{i=1}^n \gamma_{yy_i} y^i - (T_Z + z)\gamma z \\ \Delta z &= \sum_{i=2}^n \beta_{zy_i} y^i + \sum_{i=1}^n \alpha_{zz_i} z^i - T_X \sum_{i=2}^n i \beta_{xz_i} z^{i-1} \end{aligned} \quad (7)$$

α, β, γ 为坐标系中 X, Y, Z 对应坐标轴之间的偏离角, $\alpha_{ij}, \beta_{ij}, \gamma_{ij}$ 为多项式系数.由以上3式看出,位置误差 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 分别是机床运动位置 x, y, z 的非线性函数,在不考虑其它因素影响的情况下,可以把以上3式写成如下形式.以 XY 平面为例有:

$$\Delta x = f_{xy}(x, y) \quad \Delta y = g_{xy}(x, y) \quad (8)$$

可以看出,求解以上各式系数的方法解出函数的具体表达式是非常困难的.通过对人工神经网络技术研究表明,人工神经网络具有在事先不知道确定函数形式的情况下进行非线性影射的特性.因此,利用人工神经网络技术影射上述的非线性函数关系,确定空间位置误差与机床运动位置的对应关系。

3 神经网络误差补偿模型

3.1 神经网络误差补偿模型的建立

用平面正交光栅测量数控机床误差,是按一定的坐标位置间隔离散地检测出各空间点误差的大小.补偿时,通常采用测量误差值取反叠加.对于未测量点的误差,目前主要采用查表法或插值法来确定^[10].但由于实际测量的空间误差数据中总是或多或少地存有噪声,利用这些误差数据直接进行补偿或线性插值

时,等于叠加了噪声而没有均化噪声,因此其补偿后的结果往往波动利害、泛化性不好,影响到误差补偿的精度^[11]. 利用神经网络技术建立空间误差补偿模型,实践证明该模型可有效地对样本数据进行滤波、弱化噪声干扰,所期望数据的精度在允差要求的范围之内. 神经网络误差补偿模型如图 2 所示.

模型中输入节点为 2 个,对应输入向量 (x,y) . 输出节点是 1 个,对应空间位置误差 Δx 或 Δy . 中间隐含层节点为 11 个(由实验获得). 这 3 层之间节点实行全连接,即左层每一个神经元节点与右层每一个神经元节点都有连接. 同一层间的神经元节点没有任何连接. $w_{i,j}$ 为输入层到隐含层的权值向量, $w_{j,k}$ 是隐含层到输出层的权值向量. 隐含层各单元节点采用 Sigmoid 激活函数为:

$$\Phi(v) = \tanh\left(\frac{v}{2}\right) = [1 - \exp(-\alpha v)]/[1 + \exp(-\alpha v)] \tag{9}$$

输出层节点的激活函数为线性函数:

$$\Phi(v) = v \quad -1 \leq v \leq 1 \tag{10}$$

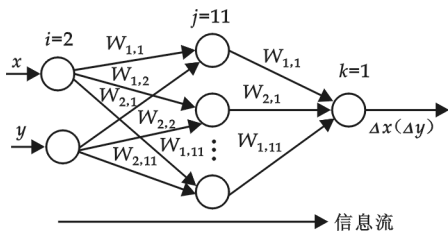


图 2 神经网络误差补偿模型

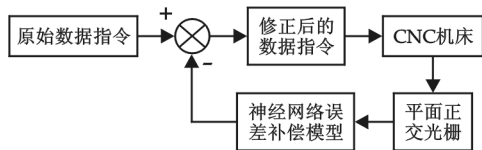


图 3 误差补偿原理

3.2 误差补偿原理

利用已经训练过的神经网络模型对已测量点和未测量点进行误差仿真,仿真的结果作为该点进行补偿的数值. 再将该误差数值取反后叠加到数控指令代码中进行数控加工程序的重构,生成新的数控指令代码,使 CNC 控制器作出相应动作以达到误差补偿的目的,其原理如图 3 所示.

4 空间位置误差测量及补偿

4.1 实验设计及测量结果

主要设备有:平面正交光栅测量系统(直径为 230 mm)、三坐标立式加工中心、千分表、计算机等,误差测量实验装置如图 4 所示.

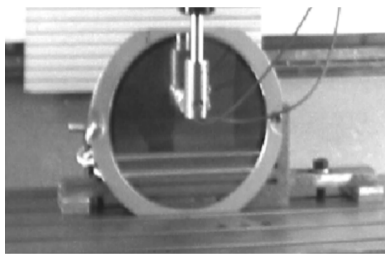


图 4 机床误差测量装置

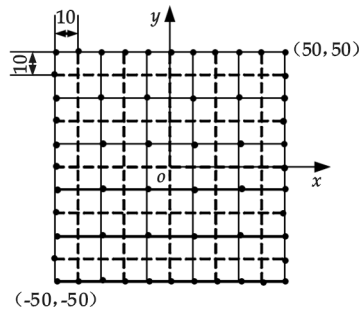


图 5 测量刀具轨迹

实验是在空载的条件下进行的. 为了验证需要,将设计点和预测点的坐标一并测出(图中 56 个实心圆点表示测量点,其余点为预测点). 测量轨迹、X 方向 Y 方向空间位置误差、剖面线误差分别如图 5、6 和 7 所示.

为了保证实验数据的有效性和可验证性,研究机床运动速度对空间位置误差的影响,分别在机床转速为 500 mm/min、1 000 mm/min 和 1 500 mm/min 3 种情况下重复进行实验. 同时,为了消除随机误差给测量结果带来的影响,对每一个目标点及其附近的样本数据在一定的误差范围内做平均滤波,其结果作为该目标点的坐标值. 由图 6(a)和 7(a)可看出曲面上沿 X 向的位置误差一般在 $-2.5 \sim +1 \mu\text{m}$ 之间. 由图

6(b)和7(b)可看出曲面上沿Y向的位置误差一般在 $-1.0\sim+3.0\text{ }\mu\text{m}$ 之间,机床运动速度对结果影响不大.

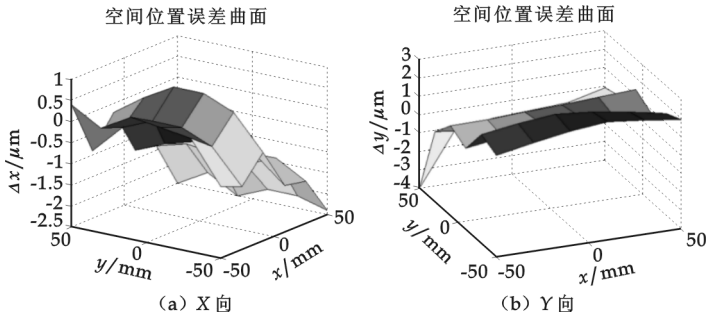


图 6 X、Y 向空间位置误差

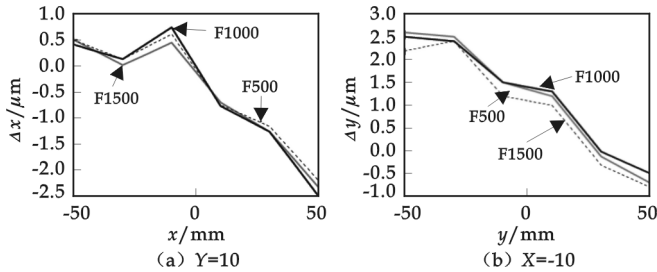


图 7 沿 $Y=10$ 、 $X=-10$ 的误差曲线

4.2 未测量点空间位置误差仿真

按照一定的规则选择其中的 56 个点作为输入样本(图 5 实心圆点所示)对神经网络误差补偿模型进行训练,其它 65 个点用训练好的网络权值进行误差预测(仿真). 预测结果如图 8 所示,与图 6 对比表明预测结果与实际测量值反映的误差分布趋势一致.

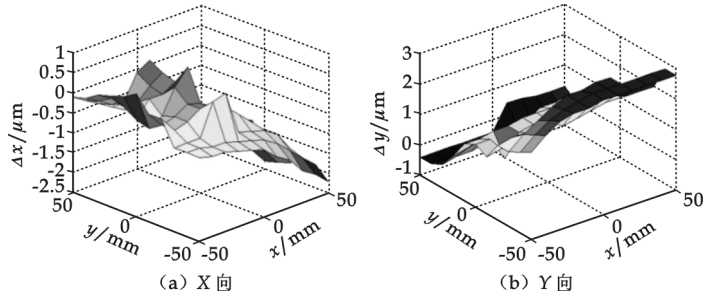


图 8 X、Y 向预测结果

4.3 误差补偿结果

根据误差补偿原理,将实际测量误差值(经滤波处理)和误差预测值取反后叠加到目标点上,形成新的数控指令加工程序驱动机床运作,测量补偿后目标点的空间位置误差分布如图 9 所示,剖面线误差如图 10 所示.

一次补偿后沿 X 向、Y 向的位置精度有一定改善,位置误差分别控制在 $-1\sim+1.2\text{ }\mu\text{m}$

和 $-2.5\sim 0\text{ }\mu\text{m}$ 范围内,拟合后的误差曲面总体变化比较平缓.

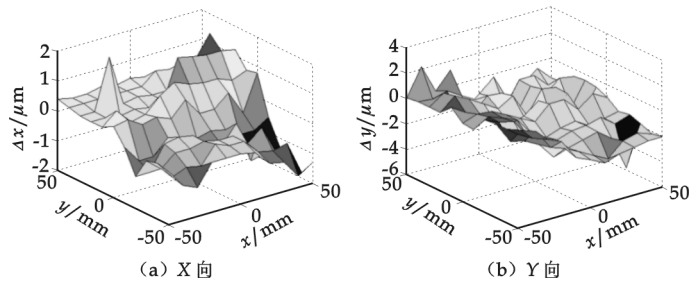
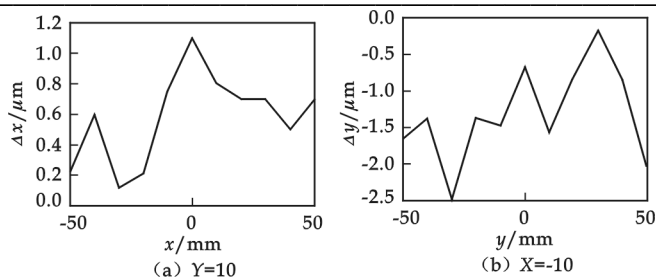


图 9 补偿后 X、Y 向空间误差

图10 补偿后沿 $Y=10$ 、 $X=-10$ 的误差曲线

5 结束语

利用平面正交光栅检测数控加工中心空间位置误差的方法,建立了空间位置误差与各几何误差分量之间函数关系的数学模型;利用人工神经网络技术建立了三层机床离线位置误差预测模型,对机床未测量点空间位置误差的大小进行了预测;设计了实验项目和实验过程,通过实验验证了该测量方法和补偿模型的正确性,有效地提高了机床空间位置的定位精度。

参考文献

- [1] Chana Raksiri, Manukid Parnichkun. Geometric and force errors compensation in a 3-axis CNC milling machine[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2004, 44: 1 283-1 291.
- [2] R. ramesh, M. A. Mannan, A. N. Poo. Error compensaetion in machine tools-a review part 1:geometric, cutting-force induced and fixture dependent errors[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2000, 40: 1 235-1 256.
- [3] M. Rahman, J. Heikkala, K. Lappalainen. Modeling measurement and error compensation of multi-axis machine tools. part 1: theory[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2000, 40: 1 535-1 546.
- [4] A. C. Okafor, Y. M. Ertekin. Derivation of machine tool error models and error compensation procedure for three axes vertical machining center using rigid body kinematic[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2000, 40: 1 199-1 213.
- [5] K. G. Ahn, D. W. Cho. Proposition, for a volumetric error consideration backlash in machine tools[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing technology, 1999, 15: 554-561.
- [6] Kakino Y. Accuracy Inspection of NC Machine Tools by Double Ball Bar Method[M]. Hanser Publishers, 1999: 5-58.
- [7] 刘又午, 章青, 王国锋. 数控机床误差补偿技术及应用发展动态及展望[J]. 制造技术与机床, 1998, 30(12): 5-8.
- [8] 洪迈生, 苏恒. 数控机床运动误差检测技术[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2002, (1): 46-49.
- [9] 张虎, 周云飞, 唐小琦, 等. 数控机床空间误差球杆仪识别和补偿[J]. 机械工程学报, 2002, 38(10): 108~113.
- [10] Ford D. Compensation algorithms for the real-time correction of time and spatial encoredr in a vertical machine center[J]. Proceedings of Institution of Mechanical Engineers, 2002, 2(24): 58-62.
- [11] 董晨松. 三坐标测量机动态误差补偿的研究[D]. 天津: 天津大学博士学位论文, 1999: 52-64.

MEASUREMENT COMPENSATION AND EXPERIMENTAL VERIFICATION ON THE SPATIAL POSITIONAL ERRORS OF THE MACHINE TOOLS BY USING THE CROSS GRID ENCODER

WANG Lin-yan, SHEN Yun-bo

(School of Mechatronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

Abstract: Geometric error of 3-axis vertical machine composes of 21 components. The paper proposes a method to measure the space position errors by cross grid encoder. A relational model has been developed between spatial position errors and geometrical errors. An off line spatial error compensation model has been proposed by taking into accounting of the property of back-propagation neural network. Finally, the paper also validated the feasibility of compensation method in practical NC machine tools by measuring and dealing with the data of experiment. Providing a new way for the compensation of positional error.

Key words: positional error; neural networks; error compensation; cross grid encoder

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0096-03

基于 SN8P2604 单片机和 DS18B20 的多路温度测控系统

张攀峰

(陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:详细介绍了一种远程、多路温度测控系统,该系统以 SN8P2604 单片机为核心,以 DS18B20 为传感器,可以利用机械按键和红外遥控按键同时对系统进行操作,具有报警和显示功能.实际应用表明,该系统结构简单、控制方便,有很大的实用价值.

关键词:DS18B20; SN8P2604 单片机; 红外遥控

中图分类号:TP2 **文献标识码:** A

0 引言

温度是工业对象中主要的被控参数之一,特别是在冶金、化工、建材、机械、食品、石油等各类工业中,人们都需要对各类加热炉、热处理炉和锅炉中的温度进行检测和控制.由于工艺和所需要的温度高低不同,所采用的测温元件和测温方法也不同,另外加热方式和燃料的异同也影响着控制温度的精度和控制方案.传统的温度控制系统大多有两种采集温度的方法:一种是采用模拟式温度传感器比如 AD590,这使得硬件电路复杂化,而且必须要经过 A/D 模块.另一种是采用 RC 测温,即采用热敏电阻和电容的组合来测温,这种方法精度不是很高. DS18B20 是一种新型的 one-wire 数字式温度传感器,它集温度测量和 A/D 转换于一体,其测温精度最高可达到 0.062 5 ℃,最重要的是它的单总线结构使得它和单片机的连接只需要用到一个 I/O 口,而且单总线上可以挂接多个 DS18B20 器件,通过匹配其 64 位 ROM 地址,能够很容易地完成多点测温^[1].

本系统以 SN8P2604 单片机为核心,与 3 个 DS18B20 相连,分别测量 3 个点的实时温度,一方面通过 LED 显示当前温度值,另外一方面与红外遥控按键设定的温度值进行比较、运算,根据结果发出相应的控制指令去控制执行机构.

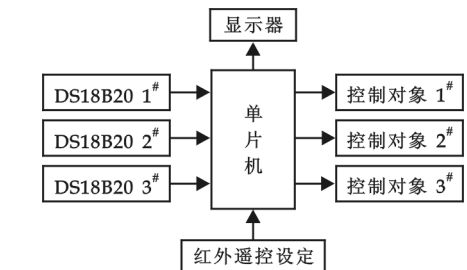


图 1 系统总体结构框图

1 硬件设计

1.1 总体设计

由于采用了数字式温度传感器 DS18B20,可以直接和单片机进行连接,所以硬件电路简单,实现方便,其硬件电路总体框图如图 1 所示.

1.2 SN8P2604 单片机

SONIX 系列微控制器,采用 SONIX 自主研发的 8 位 CPU 内核,它以这一内核为中心集成了不同规模的 ROM、RAM 存储器和各种功能丰富的外设部件.根据集成

* 收稿日期:2010-03-06
作者简介:张攀峰(1975—),男,陕西省武功县人,讲师,硕士,研究方向:控制理论与控制工程

片内存储器的大小及外设的不同,SONIX 微控制器派生出不同系列和型号的产品,以适应不同的应用场合,这样无疑会使每一种产品具有更低的成本、更多的功能和更强的市场竞争力. 在本系统中,选用其中的 SN8P2604 为控制器,SN8P2604 单片机是 SONIX 公司最新推出的高速低功耗 8 位微控器,它采用低功耗 CMOS 设计工艺及高性能的 RISC 架构,具有优异的抗干扰、低成本、低功耗性能,SN8P2604 引脚配置如图 2 所示^[2].

1.3 DS18B20 温度传感器

DS18B20 是 DALLAS 公司生产的单总线式数字温度传感器,它具有微型化、低功耗、高性能、抗干扰能力强、易配处理器等优点,特别适用于构成多点温度测控系统,可直接将温度转化成串行数字信号(提供 9 位二进制数字)给单片机处理,且在同一总线上可以挂接多个传感器芯片. 它具有 3 引脚 PR-35 小体积封装形式,温度测量范围为 $-55\sim+125\text{ }^{\circ}\text{C}$,可编程为 9~12 位 A/D 转换精度,测温分辨率可达 $0.0625\text{ }^{\circ}\text{C}$,被测温度用符号扩展的 16 位数字量方式串行输出,其工作电源既可在远端引入,也可采用寄生电源方式产生,多个 DS18B20 可以并联到 3 根或 2 根线上,CPU 只需一根端口线就能与多个 DS18B20 通信,占用微处理器的端口较少,可节省大量的引线和逻辑电路,以上特点使 DS18B20 非常适用于远距离多点温度检测系统^[3].

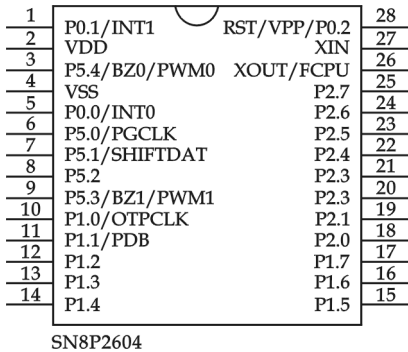


图 2 SN8P2604 引脚

在本系统中,测温电路采用外部 VDD 供电的方式,在单总线上挂接多个 DS18B20. 电路如图 3 所示:

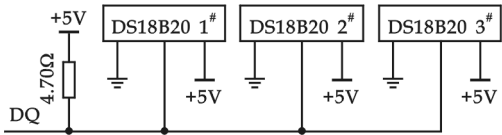


图 3 测温电路

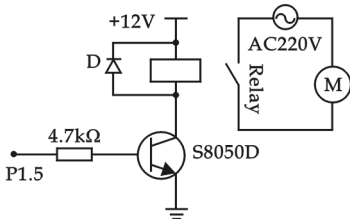


图 4 电机控制

1.4 电机控制及报警模块^[4]

考虑到电机运行时需要比较大的电流,所以选用机械触点式继电器而没有选择可控硅(可控硅不能通过大的电流),三极管 S8050D 用作开关三极管,当 P1.5 输出高电平时三极管导通,继电器吸合,电机启动;当 P1.5 输出低电平时三极管截止,继电器断开,电机停止,如图 4 所示.

实现单频音报警的接口电路比较简单,其发音元件通常可采用压电蜂鸣器,在蜂鸣器两引脚上加 3~15 V 直流工作电压就能产生 3 kHz 左右的蜂鸣振荡音响. 压电式蜂鸣器结构简单、耗电少,更适于在单片机系统中应用,其工作时约需 10 mA 的驱动电流,可在某端口接上一只三极管和电阻组成的驱动电路来驱动,如图 5 所示. 在图中,P1.3 接三极管基极输入端,当 P1.3 输出低电平“0”时,三极管导通,蜂鸣器的通电而发音;当 P0.3 输出高电平“1”时,三极管截止,蜂鸣器停止发音.

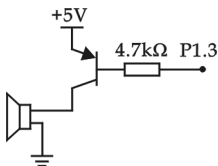


图 5 报警模块

1.5 红外遥控键盘

为了方便对温度的设定,系统可以使用机械按键和红外遥控按键分别对系统进行操作,在此主要介绍红外

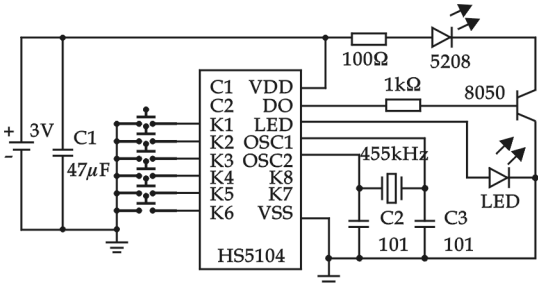


图 6 HS5104 遥控发射器连接图

遥控按键.

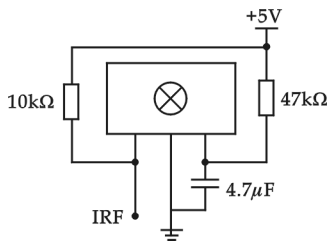


图 7 红外接收模块

1.5.1 HS5104 红外遥控编码发射器

HS5104 采用 38 kHz 载波红外信号编码发射输出,具有定向性好、抗干扰能力强、遥控距离远的特点. HS5104 具有 8 个输入通道和 2 个用户码设置键,因此,它有 32 种不同的组合,可产生 32 种不同的编码输出供用户选择,具有功能强大的特点,且采用先进的 CMOS 工艺,工作电压范围较宽,此外设计了防静电(ESD)电路,具有安全可靠的特点,如图 6 所示.

1.5.2 红外接收模块

本设计的红外接收模块用一个红外接收管接收红外控制信号,并送入单片机处理,单片机用 125 μ s 定时中断来解码,解码后产生相应的动作,其电路图如图 7 所示.

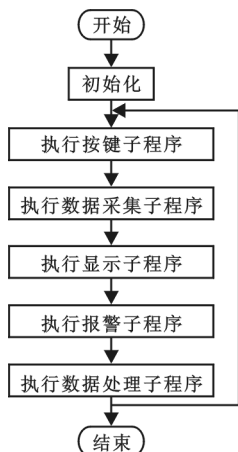


图 8 主程序流程图

2 软件设计

硬件设计完成后,根据硬件计算出各器件的地址进行编程,其程序包括键盘处理、数据采集、显示、报警和数据处理子程序,其程序流程图如图 8 所示.

3 总体调试

软件和硬件做好后,接下来要进行软件和硬件的调试. 单片机最小系统由复位键和晶振电路组成(sonix 系列单片机内部含有看门狗电路),晶振采用外部 4 MHz 晶振,经内部分频电路为 4 分频,所以 MCU 的频率是 1 MHz,这种情况下除过 JMP 指令,其他所有指令的执行时间都为 1 μ s(JMP 指令 2 μ s),复位电路提供上电复位和按键复位两种复位方式. 各电路模块焊接好电路并用万用表检查焊接无误后,把软件生成的. SN8 文件烧入单片机,插电后测试,电路的测温功能、报警功能、控制功能均良好,测试时的实物图如图 9、图 10 所示.

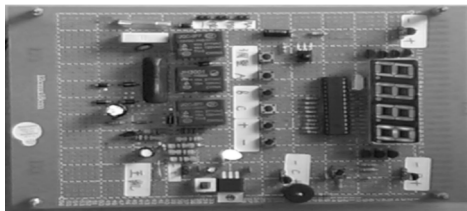


图 9 测温控制部分调试

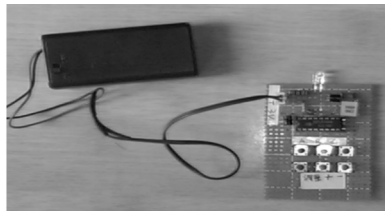


图 10 红外发射器调试

4 结束语

采用 DS18B20 传感器,无需外接 A/D 转化,使得电路结构大大简化,而且采用串口通讯,一个总线上可以连接多个 DS18B20 传感器,可以方便地实现多点温度的测量与控制,所以在实际中将可得到广泛的应用.

参考文献

- [1] 明德刚. DS18B20 在单片机温控系统中的应用[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2006, (1): 43-46.
- [2] 张玉杰, 松翰 SN8P2700 系列单片机原理及应用[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008: 28-36.
- [3] 江世明, 刘先任. 基于 DS18B20 的智能温度测量装置[J]. 邵阳学院学报(自然科学版), 2004, (04): 32-35.
- [4] 何立民. 单片机应用系统设计系统配置与接口技术[M]. 北京: 北京航空航天大学, 2008: 76-83.

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0099-05

电子仪器自动检定/校准系统通用接口设计

容晓峰¹, 张琳¹, 陈耀明²

(1. 西安工业大学计算机科学与工程学院, 陕西 西安 710032; 2. 中国电子科技集团公司第二十研究所, 陕西 西安 710068)

摘 要:针对电子仪器自动检定/校准测试软件设备无关性和代码重用性的问题,提出了基于通用接口层的检定/校准测试系统体系结构,通用接口使仪器设备的控制细节对上层测试控制程序透明,简化了上层测试流程软件的开发,提高了代码的可重用性.基于 VISA 库设计实现了通用接口层功能,并通过组建兼容 GPIB、RS232、USB、LAN 接口仪器的检定/校准系统实施仪器的检定操作与通信控制,验证了通用接口的功能和该体系结构的可行性.

关键词:仪器接口; 通用接口; 自动检定/校准系统

中图法分类号:TM930.9 **文献标识码:**A

0 引言

随着电子测量仪器的种类和数量的增加,传统的手动检定/校准方式已经不能满足计量领域工作的要求.将仪器自动测试系统用于检定/校准电子测量仪器,可以减轻计量人员的劳动强度,提高工作效率^[1].2004 年,国内某研究所开发了“信号发生器自动检定系统软件”^[2],能进行某些型号脉冲发生器的自动检定.国外仪器生产商也提供了自动检定/校准的测试系统软件,如 Tektronix 的 TekCal HFM ATE、Fluke 的 MET/CAL-Plus 都可以对本公司生产的电子仪器进行自动检定/校准.

但是,这些系统在硬件连接以及标准仪器的选用上都有一定的限制,例如需要使用特定型号的 GPIB 接口卡连接仪器设备,或限制检定中仅能使用特定型号的仪器作为标准仪器,不支持其它同类型的电子测量仪器等.在软件升级方面,当测量基于新总线接口的电子仪器时,需重新设计开发自动测试系统,软件代码重用性低,这些问题使现有自动检定/校准软件不能满足计量部门在检定电子测量仪器时的工作需求.本文设计了一种基于通用接口的检定/校准系统分层结构,将检定/校准流程与系统软件分离,把测试过程中会发生改变的测试流程及相关数据从测试系统中独立出来,以特定格式编辑、存储在测量流程文件中,系统根据流程文件完成对仪器的自动检定/校准操作.

1 基于通用接口的检定/校准系统体系结构

1.1 自动检定/校准系统的组成

自动检定/校准系统是一种自动测试系统,主要由测量控制计算机(上位机)、被检定仪器、标准仪器以及设备互连总线接口及电缆组成.系统以计算机为核心,通过测量检定程序向仪器发送程控指令,自动完成所设定的测试任务.系统硬件连接与组成结构如图 1 所示.

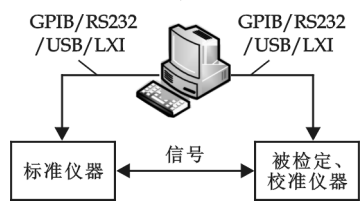


图 1 多总线自动检定/校准系统组成

* 收稿日期:2010-03-08
作者简介:容晓峰(1969—),男,陕西省宝鸡市人,副教授,博士,研究方向:网络安全与智能系统
基金项目:国防军工技术基础计划(计量部分)项目(J122002A001)、陕西省教育厅自然科学专项项目(08JK310)

1.2 基于通用接口的检定/校准系统分层结构

现有检定/校准测试系统中,测试程序直接调用 VISA 库函数,实现与仪器之间的通讯与控制功能,软件功能层次模糊^[3].软件开发人员在设计实现测试流程的同时,还要熟悉 VISA 库接口,处理设备底层的通信控制、操作等.这种软件结构对系统设计开发人员的要求较高,也不易实现软件升级.当流程变动或仪器接口变化时,测试程序大部分需要重新写,代码重用性差.而基于通用接口层的检定/校准测试系统能较好的解决这些问题.

计量部门的检定/校准工作涉及不同生产商、不同型号系列的多种电子仪器,仪器的总线接口也有很多种.在已有工作的基础之上,本文采用基于通用接口的层次化体系结构,设计检定校准系统软件.系统结构由测试管理层、测试执行层、数据库管理系统、电子仪器通用接口层组成^[4],分层实现完整系统功能,使软件具有模块化、开放性、多总线兼容的特性,系统分层结构如图 2 所示.

测试管理层给用户定制测量流程的功能,对测试数据库中存储的测量流程文件进行在线编辑,快速获得最终流程文件;程序根据流程文件处理检定/校准过程中获取的测量数据,以用户定制的形式输出检定/校准结果,并对获得的测量数据进行存储、维护管理等.

测试数据库用于管理/存储测量过程中的数据和设置信息,包括测量流程、测量结果、测量标准等各种数据,通过访问数据库中已存储的特定测量流程及相关标准来控制仪器检定/校准过程,测量过程的中间数据及测量结果存放在数据库中.

测试执行层主要由程控指令测试模块和检定/校准流程解释模块组成.用户通过程控指令测试模块向仪器发送程控指令,根据返回结果验证程控指令功能,确保测量流程中程控指令的正确性.检定/校准流程解释模块提示计量人员正确连接仪器设备,解释测量流程,控制系统中的设备完成检定/校准工作.

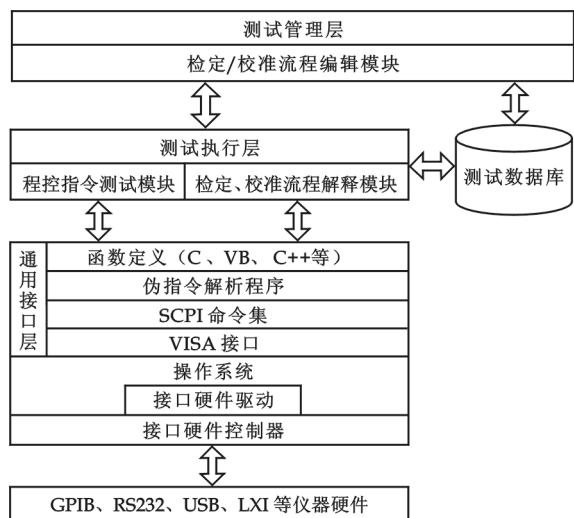


图 2 基于通用接口的检定/校准系统分层结构

通用接口层基于 VISA 库设计实现,为测试应用程序提供 API,实现对多总线仪器的统一编程,由 VISA 接口层、SCPI 命令层、伪指令解析程序及函数层组成.函数定义与伪指令解析程序为上层应用提供 API 接口,SCPI 层与 VISA 接口协作完成仪器控制程序对操作系统的调用.通用接口层将上层测试应用与底层仪器通信控制细节分离,使仪器和接口通信协议对测量应用程序开发者透明,解决了硬件总线兼容与仪器互换问题.

2 通用接口层的设计实现

通用接口在结构上具有完整的语义描述、通讯接口和实现代码,该层向上提供通讯和伪指令解析服务,主要由通讯、伪指令系统、同步处理 3 部分组成.

2.1 通讯功能设计

通用接口实现如下通讯功能:资源定位、属性控制、资源锁定服务、事件机制、基本 I/O 等针对仪器设备的控制操作.通用接口的通讯功能由仪器接口模块实现,包括通讯路径管理、资源属性管理、资源事件管理和基本 I/O 4 个子模块,采用核心 VISA 函数设计实现通讯路径管理子模块管理系统中与设备进行通讯的会话;资源属性管理子模块管理系统中总线的接口属性,包括属性的设置和读取功能;资源事件管理子模块对测量过程事件进行管理,包括服务请求(SRQs)、中断及硬件触发事件^[5];基本 I/O 子模块发送仪器控制指令,设置初始值或控制仪器进行某项操作、接收仪器回送信息、查询仪器状态.

封装的功能函数包括:建立会话、解析指令、发送指令、读取数据、获取资源属性状态值和设置资源属性函数.

2.2 伪指令系统

针对不同仪器设备控制存在的差异,实现用户指令字符串解析的功能.在电子仪器自动检定/校准过程中,将控制操作序列与相关设置参数从测试软件中分离出来,测量流程独立于测试软件,测量流程的变更对测试软件本身没有影响.

测量流程由用户指令字符串组成,是自动检定软件控制操作的依据.自动检定/校准系统读取编辑好的测量流程,按照测量流程的格式将用户指令字符串发送到通用接口.通用接口的伪指令解析程序对用户指令字符串进行解析,控制自动检定过程.这一过程存在两个环节:测试软件读取测量流程;通用接口解析测量流程中的用户指令字符串.

设计伪指令系统设计包含伪指令和用户指令字符串解析规则两部分,共定义 4 类伪指令:配置型指令、测量运算型指令、判断循环型指令、延时等待型指令.例如:“读写测量运算型”扩展指令:“|rw|: meas: tvolt? |V2+V1/2|,1 T1”,其中,“|rw|”字符串指示控制计算机先将“|V2+V1/2|”中的变量“V2”与“V1”相加后除 2,得结果“V”,再将程控指令“: meas: tvolt? V,1”发送给测量仪器并自动获取测量数据,将测量数据存入名称为“T1”的变量中.

2.3 同步处理

系统同步包括通讯同步和操作同步.通讯总线或网络机制均有自同步功能,通讯同步主要由计算机与测量仪器接口硬件实现.但是,发送程控指令的操作是否完成、仪器接收指令是否执行结束、测量数据是否准备好等操作同步问题采用状态查询、顺序执行命令及指令扩展的方法实现.

限于篇幅,仅以 GPIB 接口类型进行说明:系统支持服务请求和串行查询通讯同步,测量过程中支持“* OPC?”等状态查询命令和用户伪指令,配合数据库中“有稳定输出”(源类仪器)、“服务请求应用(有 SRQ)”、“数据就绪请求”、“数据有效”、“非法值”6 个字段的規定实现测量过程的操作同步.

3 自动检定测量实验

3.1 仪器连接与设备配置

为验证系统功能,对多种接口类型的仪器进行了自动检定/校准测量实验,仪器连接如图 3 所示.

实验设备如下:

(1)可编程电子仪器:Fluke 9500B 脉冲信号发生器,配备 GPIB 可编程接口;Textronix DP04104、HP 53131A 型频率计,配备 USB、LAN 和 RS-232 接口;

(2)控制计算机: Windows XP SP4 操作系统,安装 GPIB 接口卡;

(3)系统连接电缆: GPIB 总线连接电缆、USB 连接线、RS-232 连接线、网线和交换机;

(4)测试软件:电子仪器自动检定/校准测试软件.

3.2 实验过程及相关操作

(1)完成仪器设备的硬件连接后,通过在线仪器扫描功能扫描在线的仪器设备,获取仪器标识和地址,并建立与电子仪器的连接;

(2)在扫描到的仪器列表中选择 Fluke 9500B 脉冲信号发生器与 HP 53131A 型频率计组成自动检定系统,用 GPIB 接口连接设备,对 Fluke 9500B 执行自动检定/校准;

(3)再次选择 Fluke 9500B 脉冲信号发生器与 HP 53131A 型频率计组成自动检定系统,采用 RS232、USB、LAN 接口控制仪器重复上述实验.

3.3 测量流程及说明

本次检定的测量流程文本如下:

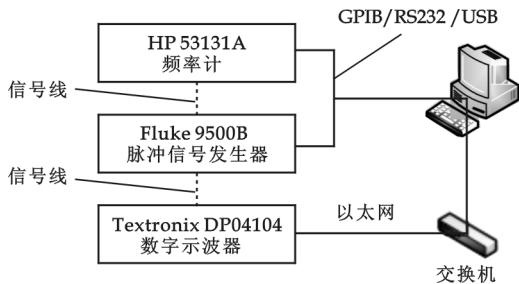


图 3 混合总线接口仪器设备连接示意图

时标周期|校准器_频率计|P|:ROUT:SIGN:PATH CH1::ROUT:SIGN:IMP
50;:VOLT:LEV:IMM:AMPL 1;:FUNC MARK;:PER 10E-9|-|OUTP ON|OUTP OFF|将源输出与频率计测量通道相连|000|0|A01

500.00 ps|-|500E-12 0.1|:VOLT:LEV:IMM:AMPL 0.25;:PER:CW 0.5E-9|25E-8|6
1.000 0 ns|-|1E-9 0.3|:VOLT:LEV:IMM:AMPL 1;:PER:CW 1E-9|25E-8|8
2.000 0 ns|-|2E-9 0.3|:PER:CW 2E-9|25E-8|8
5.000 0 ns|-|5E-9 0.3|:PER:CW 5E-9|25E-8|8
10.000 ns|-|10E-9 0.3|:PER:CW 10E-9|9.999 997 5 ns,10.000 002 5 ns|7
100.00 ns|-|100E-9 0.3|:PER:CW 100E-9|99.999 975 ns,100.000 025 ns|6
1.000 0 μ s|-|1E-6 0.3|:PER:CW 1E-6|0.999 999 75 μ s,1.000 000 25 μ s|8
1.000 0 ms|-|1E-3 0.3|:PER:CW 1E-3|0.999 999 75 ms,1.000 000 25 ms|8
10.000 ms|-|10E-3 0.3|:PER:CW 10E-3|9.999 997 5 ms,10.000 002 5 ms|7
54.999 s|-|54.999 0.3|:PER:CW 54.999|25E-8|7

第一部分是整个检定项目都相同的仪器功能设置与操作：
测量项目:检定脉冲信号发生器的时标周期；
测量标准:校准器_频率计；
测量功能:P,频率计的周期测量功能,软件根据它从该频率计的程控指令表中找到相应的程控指令；
测量参数设置::ROUT:SIGN:PATH CH1;:ROUT:SIGN:IMP 50;:VOLT:LEV:IMM:AMPL 1;:FUNC MARK;:PER 10E-9,脉冲信号发生器的参数设置；
操作提示信息:|-|OUTP ON|OUTP OFF|将源输出与频率计测量通道相连|000|0|A01；
第二部分是每个测量点的仪器设置与操作,测量流程文本第四行以后的内容：
测量点标称值:500.00 ps；
测量标准分功能设置 1:—,表示不需要对标准的分功能进行设置；
测量标准分功能设置 2:500E-12 0.1,频率计参数设置；
发送给被检仪器的指令::VOLT:LEV:IMM:AMPL 0.25;:PER:CW 0.5E-9,使脉冲信号发生器产生信号；
技术参数:25E-8,设置技术要求的参数；
数据处理格式:6,表示测量结果数据小数点后保留 6 位。

以上测量流程文本记录了对 Fluke 9500B 脉冲信号发生器时标周期从 500.00 ps 到 54.999 s 测量点的自动检定过程,软件在测量流程文本的控制下执行自动检定过程.系统采用 GPIB 接口连接设备,完成对 Fluke 9500B 脉冲信号发生器的检定结果如表 1 所示.

表 1 时标周期检定结果

标称值	技术要求		测量值	测量不确定度 ($k=2$)
	低限	高限		
500.00 ps	499.999 875 ps	500.000 125 ps	500.000 028 ps	1.20E-08
1.000 0 ns	0.999 999 75 ns	1.000 000 25 ns	1.000 000 06 ns	1.30E-08
2.000 0 ns	1.999 999 50 ns	2.000 000 50 ns	2.000 000 11 ns	1.20E-08
5.000 0 ns	4.999 998 75 ns	5.000 001 25 ns	5.000 000 27 ns	1.20E-08
10.000 ns	9.999 997 5 ns	10.000 002 5 ns	10.000 000 5 ns	1.30E-08
100.00 ns	99.999 975 ns	100.000 025 ns	100.000 005 ns	1.30E-08
1.000 0 μ s	0.999 999 75 μ s	1.000 000 25 μ s	1.000 000 06 μ s	1.30E-08
1.000 0 ms	0.999 999 75 ms	1.000 000 25 ms	1.000 000 08 ms	1.30E-08
10.000 ms	9.999 997 5 ms	10.000 002 5 ms	10.000 000 8 ms	1.30E-08
54.999 s	54.998 986 3 s	54.999 013 7 s	54.606 178 3 s	1.20E-08

检定结果显示,Fluke 9500B 脉冲信号发生器时标周期在 54.999 s 标称值处是不合格的,其他标称值

处均合格.

3.4 实验结果

实验中,使用不同接口连接设备均能完成在线仪器扫描及程控指令测试.自动检定/校准测试软件完成了 Fluke 9500B 脉冲信号发生器时标周期技术指标的自动检定,软件运行良好,采用不同接口控制仪器实验结果准确.实验表明,基于通用接口混合总线自动检定/校准测试系统解决了自动测试软件的通用性问题,可以兼容多种总线接口,提供了可靠的伪指令解析功能,能够保证检定结果的精确性.

4 结束语

基于通用接口的混合总线自动测试系统,既满足电子测量类仪器检定/校准工作的需要,又提高了测试软件的通用性和代码重用性.本论文主要工作有:

(1)提出了基于通用接口的自动检定/校准测试系统软件体系结构,解决了系统的多总线兼容问题,引入测量数据库及独立于软件的测量流程,实现了软件通用性的要求.

(2)设计了基于 VISA 的电子仪器通用接口,通用接口屏蔽了底层仪器设备的控制细节,简化了上层测试应用程序的开发.

参考文献

[1] 国防科工委科技与质量司.无线电电子学计量[M].北京:原子能出版社,2002.
[2] 程扬波.信号源类仪器自动检定/校准软件测试平台中检定流程的设计及实现[J].工业仪表与自动化装置,2008,(1):57-59.
[3] 肖风云,马廷卫,唐义清.基于 VISA 标准的仪器驱动器设计[J].机械工程与自动化,2006,(2):132-134.
[4] 刁振军,容晓峰,陈耀明.电子仪器自动校准与检测软件系统设计与实现[J].电脑开发与应用,2009,10:76-79.
[5] 王 坤,侯国屏,赵 伟.可编程仪器控制规范和关键技术[J].电测与仪表,2004,2:22-24
[6] 李庆先,何 凯,温晓辉.数据多用表自动检定校准系统研究[J].仪器仪表标准化与计量,2007,4:38-40.

DESIGN ON A GENERAL-PURPOSE INTERFACE OF
AUTOMATIC VERIFYING/CALIBRATING SYSTEM FOR
ELECTRONIC INSTRUMENTS

RONG Xiao-feng¹, ZHANG Lin¹, CHEN Yao-ming²

(1. School of Computer Science and Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China; 2. 20 Research Institute, China Electronic Technology Group Corporation, Xi'an 710068, China)

Abstract: This paper provides a general-purpose interface based software architecture, which aiming at the issues of code reusability and device-independent of test software for automatic verifying/calibrating electronic instruments. The general-purpose interface makes the detail of device control transparent to the upper test-control application, and simplified the development of the test-control flow software, and improves the code reusability. Based on the VISA, the paper implements the function of this general-purpose layer in the architecture. Based on the GPIB, RS232, USB and LAN buses, experiments are employed to verify the functionality and feasibility of the whole framework.

Key words: instruments interface; general-purpose interface; automatic verifying/calibrating system

语义 Web 服务通信协议分层模型设计

耿丽丽¹, 余雪丽²

(1. 山西财经大学实验教学中心, 山西 太原 030006; 2. 太原理工大学计算机与软件学院, 山西 太原 030024)

摘 要:随着语义 Web 服务技术的发展,人们在互联网环境下实现通信过程语义化进程得到了极大的推进,Web 服务通信语义化实现的关键是通信协议的设计.作者借鉴一般网络通信协议的分层设计原则,同时利用语义 Web 实现技术——本体,提出了通信协议本体概念,设计了一个三层通信协议本体模型,分层通信协议模型可以有效的减少通信过程中数据丢失的现象,增强通信双方的互理解性,更高效的完成数据传输.文中详细解释了三层协议的工作原理,并证明了通信协议模型的语义性.

关键词:本体; 通信协议; 语义 Web 服务

中图分类号:[TP393.04] **文献标识码:**A

0 引言

语义 Web 的发展是对现有 Web 技术的提升,其中信息具有形式化定义的语义,更有助于计算机之间以及计算机与人之间的协同工作^[1].语义 Web 就是能理解人类语言的智能网络,可以使人与计算机之间的交流变得很轻松,通过将 Web 内容的语法结构和语义以知识表示形式显式地表示出来,可以实现与其它信息源共享,使得人之间、人和机器之间以及机器与机器之间能准确地相互理解,从而实现最大程度的互操作性^[2].

语义 Web 服务是以语义 Web 和本体论为基础的一个重要的应用基础研究领域,主要目标是克服传统 Web 服务语义操作能力的局限,使服务的发现、执行以及动态组合能够智能地完成^[3].本文将语义 Web 服务通信过程作为研究对象,设计了一个分层通信协议模型,使 Web 服务通信能够更加智能、快速地完成,从而增强通信效率以及准确率,同时分层协议模型采用本体技术,将实现各层之间的无缝链接,每层可以采用不同的协议设计规范,从而加大了通信协议应用的灵活性.

对于一个通信系统来说,通信协议的设计必须建立在一个通信模型之上,也就是说设计协议时建立通信模型是首要的,是整个工作的起始点,或者说先有模型,再有分析,后有实现.

要使计算机程序之间可以准确交换数据,首先就要有数据所需的传输通道以及数据传输所要遵守的规范,所以必须满足以下条件:

- (1)通信设备之间必须有网络连接,并且保证可以相互传输数据.
- (2)程序之间所要传输的数据必须遵循相互约定好的语法格式,并且对所传输数据有一致的语义理解度.
- (3)要对传输数据有一致的处理流程.
- (4)对错误机制有一致的反馈规范.

基于以上几点,建立一个完备的通信协议系统就可以使通信实现准确、快速的目标,并使通信双方具有较高的互理解能力.

目前大多数网络协议的设计都是采用层次结构,通过分层处理每一层可以分别实现一种相对独立的功能,层次之间互不影响,同时也可以把一个较难处理的复杂问题进行分解,形成若干容易处理的子问题,

* 收稿日期:2010-02-01

作者简介:耿丽丽(1979—),女,山西省阳泉市人,助教,硕士,研究方向:语义 Web、本体等
基金项目:国家自然科学基金资助项目(60472093)

再分别加以解决.此外,网络协议采用层次结构设计,可以保持各层之间的相对独立性、灵活性,更加易于协议的维护和实现.由于各层只要采用统一接口就可以实现层次之间的通信,所以各层的内部结构可以独立设计,适用于不同的协议规范,这就体现了本体的优势.将各通信协议层用本体定义,进行概念抽象,高层协议层将低层问题屏蔽,各层只需负责本层通信内容的实现,不用考虑其他层次协议如何实现,可以使协议的设计更加容易、灵活,各层只需要通过接口向其它层提供服务和请求服务.

本文借鉴网络通信协议分层的划分原则,在语义 Web 服务通信协议的设计过程中采用分层的思想,提出建立一个分层通信协议本体,在这个通信协议模型中嵌入所需的不同的协议,以增强 Web 服务通信过程中交互双方的语义理解,推进语义 Web 服务发展.

1 通信协议模型的分层设计

首先,定义分层协议:协议采用一个 4 元组来表示 (P_S, P_C, P_E, R) , R 表示关系集^[4], $R = P_S \times P_C \times P_E$, 式中: P_S :普通通信协议本体层; P_C :概念协议本体层; P_E :解释协议本体层.

三层协议设计除了可以实现各层之间的屏蔽之外,更重要的是为了解决本体竞争问题,所以在协议模型设计过程中主要考虑以下 3 个问题:本体竞争过程中应该建立什么样的本体? 各层协议之间何时进行转换? 本体语义聚集点在哪里?

其中,本体竞争过程中建立什么样的本体是要体现建立共享本体最小化和最有效性.最小化指的是本体结构的精简,本体中概念定义的数量要尽量少,这样才不会造成需要处理大量概念而导致速度变慢的问题,最小化本体可以使对话过程变得简短,提高交互速度.本体有效性指本体传输大量信息的能力.在整个通信过程中,所传输的数据应该没有丢失现象,这样就可以避免本体之间不必要的学习,这种本体之间的互相学习过程将直接导致通信过程速度减慢,同时可能会造成信息丢失,通信失败.因此,建立最小、最有效的本体是设计整个通信协议模型至关重要的一步.

协议分层之后,若上层协议达不到通信要求,即普通通信协议层无法正常传输数据,语义主体将转换协议层,进入下层协议即概念协议层进行概念抽象定义,细分传输数据,并返回上层继续传输.总之,语义主体要尽量保持在高层协议层,因为高层协议层使用的是最简单的协议进行数据传输,可以保证传输的效率.

本体语义聚集点不明主要是由本体竞争带来的语义分散性问题所引起的,每个语义主体都会建立自己的本体,这些本体建立时就面临寻找语义聚集点的共性问题.

在通信协议模型的设计过程中,考虑通信过程的特征包括传递和接收两类,对传递方以及接收方的功能进行了定义,传递方将所要传输的数据进行解析,与本地概念做匹配,若匹配一致,使用普通通信协议直接进行通信,普通通信协议层处理普通的消息通信,在这一层中解决本体共享问题;若数据进行解析之后,存在部分概念不匹配情况,但是不匹配概念之间的关系很明确,则进入概念协议层对概念进行定义,这一层的增加是为了解决本体不共享问题;若解析之后概念既不匹配也不明确概念之间的关系,则继续进入解释协议层,解释概念,最终返回最上层协议层进行通信.若接收方接收到的仍然是无法理解的数据,将会退回重新解析.因此,分层协议模型在完成通信的同时,也可以实现概念的定义、解释以及处理概念之间的关系,这样就使得所传输信息中各种无法理解的概念可以通过不同层级之间的定义及解释得到理解,防止出现一般通信过程中数据丢失的现象.

分层通信机制结构模块的设计,使得通信动作在同一协议层运作而不会影响到其它协议层.例如,在最上层普通通信协议层进行通信时,只需要考虑消息接收方可以理解的概念,如果存在接收方无法理解的概念,将自动转入下一层概念协议层,在概念协议层根据协议规则进行概念定义,完成后返回普通通信协议层继续完成通信动作.两层工作互不影响,概念协议层进行概念定义时,普通通信协议层仍然进行正常通信,执行动作是同步的.同样,解释协议层的工作也是异步进行的,负责解释概念协议层所定义的概念之间

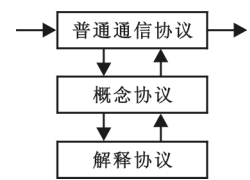


图 1 分层通信协议

的关系.

普通通信协议层处理的是通信过程中本体共享的问题,在通信过程中协议层要完成消息的复合、解释以及转换到概念协议层的时机,这是在普通通信协议层的设计研究中要解决的首要问题.

为了解决这些问题,首先假设一个简单的通信过程:消息发送方给接收方传送一个本体概念,这个动作过程中消息复合是发送方的任务,发送方将所要传输的本地概念进行复合后转换为可以发送的概念.消息的解释是指接收方接收到消息后将其解析为本地概念并进行概念存储的过程.协议层转换时机的选择是由发送方或接收方任一方认为需要共享更多概念时,决定通信转入到概念协议层.

进入概念协议层后,发送方将传输与概念相关的一系列关系集,协议层根据这些关系集定义相关概念并返回普通通信协议层.在概念协议层,概念之间的关系由发送方来标注,标注内容主要是一组概念的定义,通过概念定义使接收方能够抽取概念的完整意义,这时由接收方决定返回普通通信协议层的时机,如果所需概念与已知概念关系不明确则转入解释协议层.

解释协议层的作用是对语义主体无法理解的概念以及概念之间关系的替换.简言之,就是概念替换,解释协议层根据所传输概念的相关定义,通过概念分类器进行概念分类,前提是概念的意义通过实例可以传输给其它语义主体,接收方根据发送方所传输的关于概念的相关消息利用本体概念分类器对这些消息进行分类,通过机器学习得到所需的概念解释.

下面通过机器学习中的术语解释概念分类工作原理.

TPR:正确辨识度(True Positive Rate),有助于概念分类的消息与所有有助于概念理解的消息的比值^[4].

FNR:错误辨识度(Fault Negative Rate),无助于概念分类的消息与所有无助于概念理解的消息的比值^[4].

对于每一个概念,语义主体计算其 TPR 和 FNR,通过计算得出的值获取概念之间的关系.在理想状态下,当主体的分类是趋于完美的以及本体域中每个元素都作为分类实例来使用,则 TPR 与 FNR 的值将决定正确的概念关系.在这种理想状态下,概念 δ_1 与 δ_2 之间的关系定义如下:

$$\begin{aligned}\delta_1 &\equiv \delta_2 \text{ if } TPR = 1 \wedge FNR = 1; \\ \delta_1 &\perp \delta_2 \text{ if } TPR = 0; \\ \delta_1 &\subset \delta_2 \text{ if } 0 \leq TPR \leq 1 \wedge FNR = 1; \\ \delta_1 &\supset \delta_2 \text{ if } TPR = 0 \wedge FNR \leq 1; \\ \delta_1 &\oplus \delta_2 \text{ if } 0 \leq TPR \leq 1 \wedge FNR \leq 1;\end{aligned}$$

异或运算的运算符号为“ \oplus ”.公式: $A \oplus B = (!A)B + (!B)A$.注: $!A$ 代表 A 的非运算,当且仅当 δ_1 和 δ_2 不相同时,结果才为真;否则为假.

语义主体分类在多数情况下达不到完美状态,并且本体域也是有限的实例,这种状态可以通过减少概念之间关系的定义条件来解决.可以引入 3 个阈值参数 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ (阈值参数区间为 $0.5 < \theta < 1, 0.5 < \theta_2 < 1, 0 < \theta_3 < 0.5$),对本体中的本地概念 δ_1 进行 TPR、FNR 计算,则可以获得关于相应概念 δ_2 的解释. δ_1 与 δ_2 的关系有以下几种情况:

$$\begin{aligned}\delta_1 &\equiv \delta_2 \text{ if } TPR \geq \theta_1 \wedge FNR \geq \theta_2; \\ \delta_1 &\perp \delta_2 \text{ if } TPR \leq \theta_3; \\ \delta_1 &\subset \delta_2 \text{ if } TPR \leq \theta_1 \wedge FNR \geq \theta_2; \\ \delta_1 &\supset \delta_2 \text{ if } TPR \geq \theta_1 \wedge FNR \geq \theta_2; \\ \delta_1 &\oplus \delta_2 \text{ if 先决条件不具备.}\end{aligned}$$

概念分类解释之后,解释协议层的工作结束,携带所需信息返回上层继续通信,通信过程在三层协议层之间往返最终完成整个消息的传输.

2 协议模型语义性证明

各层协议对于消息传输中概念的理解、定义和解析是对传输消息的语义理解,通信三层协议模型的设

计可以弥补数据通信过程中缺少语义化的缺憾.下面通过一个4元组证明三层协议的语义性^[4].

Web 服务通信过程中的语义关系定义为语义桥,语义桥 P 是一个4元组:

$$P = (\text{relation}, R, W, S)$$

relation 为规则 R 与权值 W 之间的语义关系, $S(\text{true})$ 是指语义关系成立, $S(\text{false})$ 是指语义关系不成立.

在三层协议中, P_1 、 P_2 、 P_3 分别表示普通通信协议,概念协议、解释协议,其中 P_1 较之 P_2 一般化 (\supset), P_2 较之 P_3 一般化,如果 R 相同并且 $W_1 \supset W_2$ 、 $W_2 \supset W_3$, 则 $P_1 \supset P_2 = (W_1 \supset W_2) \cap (R_1 \supset R_2)$, 同理, 可得出 $P_2 \supset P_3 = (W_2 \supset W_3) \cap (R_2 \supset R_3)$. 在通信过程中, 协议执行顺序为 $P_1 \rightarrow P_2 \rightarrow P_3$, 所以 $W_1 \supset W_2 \supset W_3$ 成立, 假设 $R_1 = R_2 = R_3$, 则 $P_1 \supset P_2 \supset P_3$, 得出:

$$\text{relation}_1 \supset \text{relation}_2 \supset \text{relation}_3$$

从而得出三层协议之间语义关系成立.

3 结束语

在传统 Web 服务通信过程中, 一般采用简单访问对象协议—SOAP(Simple Object Access Protocol) 协议作为通信协议, 它是基于 XML 的协议, 用来交换固化的和结构化的信息, 只是将消息进行简单封装后传输, 传输过程中并不携带语义信息, SOAP 协议本身具有缺乏传输语义信息的局限性, 因此在实现语义 WEB 服务通信的研究中如何改进传统 Web 服务通信, 在通信过程中增加语义信息的理解和传输成为研究的焦点. 本体作为语义网的实现技术必然应用到语义 Web 服务通信的研究中, 本文将本体应用到通信协议模型的设计中, 利用本体的共享性、可实现标准化的特征并借鉴网络通信的一般规则设计了一个三层通信协议本体模型(在模型设计过程中参考了文献[5]~[11]), 将具体的通信协议规则作为实例应用于其中, 目的在于建立一个通用的、易于设计重用的通信协议模型, 适合基于任何协议的 Web 服务通信, 将具体协议封装进协议模型的各层之中, 利用一个统一的接口实现消息的传输, 这样易于实现和维护相对独立的各个协议层, 同时协议分层可以使复杂问题简化, 减少通信过程中的数据丢失现象.

通过对通信过程的研究, 本文设计出了三层通信协议模型架构, 解释了协议模型的分层工作原理, 并给出了语义性证明. 三层协议模型是基于请求\应答模式的通用协议本体, 目前研究工作主要集中在理论研究方面, 后续的研究重点是如何进行通信协议系统中路由机制的设计.

总之, 语义 Web 服务通信协议分层的研究对语义网环境中 Web 服务通信的发展起到了推动作用, 三层通信协议模型的提出在一定程度上有效解决了 Web 服务通信过程中数据丢失、缺乏语义理解的问题.

参考文献

- [1] 刘毅, 汤怡洁, 杨锐, 等. 2007~2008 年国外语义 Web 研究进展[J]. 图书馆建设, 2009, (7): 101-104.
- [2] 钟福金, 辜丽川, 张友华. 语义 Web 应用研究综述[J]. 计算机工程与设计, 2009, 30(17): 4 130-4 132.
- [3] 耿丽丽, 余雪丽. 基于本体的语义 Web 服务通信协议的研究[J]. 电脑开发与应用, 2007, 20(1): 2-3.
- [4] 耿丽丽, 余雪丽. 基于 SOAP 的语义 WEB 服务通信协议协议的研究[D]. 太原: 太原理工大学硕士学位论文, 2003.
- [5] Jurriaan Van Diggelen, Robbert-Jan Beun, Frank Dignum, *et al.* ANEMONE: An Effective Minimal Ontology Negotiation Environment[C]. AAMAS, 2006: 899-906.
- [6] Yingjie Li, Xueli Yu, Lili Geng, *et al.* Research on Reasoning of the Dynamic Semantic Web Services Composition[C]. Appear in IEEE/WIC/ACM WI2006, 2006.
- [7] Ronald Ashri, Grit Denker, Darren Marvin, *et al.* Semantic Web Service Interaction Protocols: An Ontological Approach[C]. International Semantic Web Conference, 2004: 304-319.
- [8] Ashok U. Mallya, Munindar P. Singh, A Semantic Approach for Designing Business Protocols[C]. Proceedings of the 13th International World Wide Web Conference on Alternate Track Papers & Posters Table of Contents, New York, NY, USA, 2004: 308-309.
- [9] Chen, W. and Mizoguchi, R. Communication Content Ontology for Learner Model Agent in Multi-Agent Architecture[C]. Proceedings of AIED99 Workshop on Ontologies for Intelligent Educational Systems, 1999.
- [10] Tamma, V., Wooldridge, M., Dickinson, I. An Ontology Based Approach to Automated Negotiation[C]. Proceedings of the IV Workshop on Agent Mediated Electronic Commerce(AMEC IV), Springer-Verlag, 2002: 219-237.
- [11] Darina Dicheval and Lora Aroyo. A Minimalist Approach to Support Ontology-driven Educational Information Systems Communi-

SEMANTIC WEB SERVICE COMMUNICATION PROTOCOL LAYER MODEL DESIGN

GENG Li-li¹, YU Xue-li²

(1. Experimental Learning Center, Shanxi Finance and Economics University, Taiyuan 030006, China; 2. Computer and Software Institute, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: With the development of Semantic Web services technology, people in the Internet environment to achieve the communication process greatly advance semantic, semantic web services communication is the key to achieve the design of communication protocols. This paper mainly draws on the general network communication protocol layer design principles, while taking advantage of semantic web implementation technology-ontology, proposed communication protocol ontology concept, designed a three-body model of communication protocols, layered communication protocol model can effectively reduce the communication process in the phenomenon of data loss, enhance mutual understanding of both communication, more efficient completion of data transmission. The article explained in detail the working principle of three-layer protocol, and proves that the semantic model of communication protocols.

Key words: ontology; communication protocol; Semantic Web service

(上接第 67 页)

[6] 王 宁, 李远志. 超声波法提取柿叶总黄酮的工艺研究[J]. 现代食品科技, 2008, 24(7): 68-76, 90.

[7] Boryana Trusheva, Dorina Trunkova and Vassya Bankova. Different extraction methods of biologically active components from propolis: a preliminary study[J]. Chemistry Central Journal 2007, 1: 13 doi:10.1186/1752-153X-1-13.

STUDY ON THE EXTRACTION OF TOTAL FLAVONOIDS FROM WILD ACANTHOPANAX SENTICOSUS WITH ULTRASONIC

YANG Fu-lian, NIE Xiao-wei

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

Abstract: Study on the optimum conditions for flavonoids from wild acanthopanax senticosus with ultrasonic extraction. The yield of flavonoids as criterion, optimization of process conditions with ultrasonic cooperated for flavonoids from it were acquired with single factor and orthogonal test; ethanol concentration 60%, liquid-solid ratio 5 : 1, ultrasonic time 20 min, ultrasonic power 500 W. At same time the comparison was conducted between ultrasonic and other extractions, the results showed that the yield of flavonoids from acanthopanax seticosus by ultrasonic extraction was higher than it of the other extractions, ultrasonic extraction was faster and needed less solvent.

Key words: acanthopanax senticosus; ultrasonic; extraction processing; orthogonal design

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0109-05

基于 SOA 的异构系统数据整合的研究

冉崇善, 吴莎莎, 许 光
(陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:面对企业日益增长的数据整合需求,结合 SOA 高重用性、跨平台等特点,提出了一种基于 SOA 架构的 ESB 集成模型,对 SOA-ESB 模型的原理进行了详细的介绍,并对用户服务消息的请求和响应过程进行了深入的研究,通过集成实例证明 SOA-ESB 模型可有效解决异构系统中的数据交互问题,为企业带来更大的市场效益.

关键词:SOA-ESB 模型; 面向服务架构; 企业服务总线

中图分类号:TP319 **文献标识码:**A

0 引言

信息技术的迅猛发展,使企业对内部数据的整合要求越来越高. 为了实现高效的业务数据整合,能够接纳互异的新旧业务的技术成为集成的首选,这样既可以增强企业面向市场的适应性,还大大提高了企业各遗留系统的高重用性,从而为企业的发展带来更高的效益. 传统的集成技术主要有 CORBA、DCOM、COM+、RMI,它们在某一技术阶段证实是可行的,但都存在一个共同的缺陷,即要求服务客户端与系统提供的服务本身之间必须进行紧耦合,这样就降低了系统的扩展性和易维护性^[1]. 面向服务架构(Service-Oriented Architecture, SOA)屏蔽了各异构系统平台规范的无关性,它在遵循统一标准和规范的基础上开发服务,依据需求将企业应用分解和封装成服务,通过企业服务总线(Enterprise Service Bus, ESB)对服务进行集中管理,使这些服务能在总线上安全的进行交互通信,从而使整个系统更易维护和扩展^[2]. 本文提出了一种基于 SOA 的 SOA-ESB 集成模型,对服务集成实现的各处理阶段进行了研究.

1 SOA-ESB 系统集成的研究

1.1 SOA-ESB 模型的集成原理

SOA 将应用功能服务化,采用统一的接口,将系统的封装和业务实现相分离^[3],通过已经发布的或可发现的接口为终端用户提供服务,从而使不同的业务组件的管理更加灵活. ESB 可在 SOA 架构的特定环境下对 SOA 的服务进行集中管理,并且进行服务集成,使用一组标准接口连接应用程序,使应用程序能够直接地或间接地利用统一的服务接口创建新的业务集成或集成已有功能,可见将 SOA 与 ESB 进行结合能很好的解决企业集成问题^[4]. 本文所提出的 SOA-ESB 集成模型的基本原理如下:以 SOA 理论为指导,通过标准的集成技术将 WebServices 和 XML^[5]等技术融合到一个统一的分布式架构中,将集成的对象明确定义为服务,通过集成模型中 ESB 所提供的标准协议和数据规范,使第三方服务以标准的方式“插入”到平台中,服务之间能以标准的通信方式进行消息交互^[6]. 集成模型中既可以集成新的应用服务,也可以分解、包装遗留系统,提供对应的服务接口,便于其他应用程序调用. 根据业务流程分析和组装服务需

* 收稿日期:2010-03-13
作者简介:冉崇善(1956—),男,陕西省西安市人,教授,硕士,研究方向:分布式系统与计算机网络、数据库等
基金项目:陕西省科学技术研究发展计划项目(2008K05-13)、陕西科技大学研究生创新基金助项目

求,将集成的对象发布到总线中,以便为服务消费者找到匹配的提供者,从而完成服务的互操作,达到企业集成的目的。

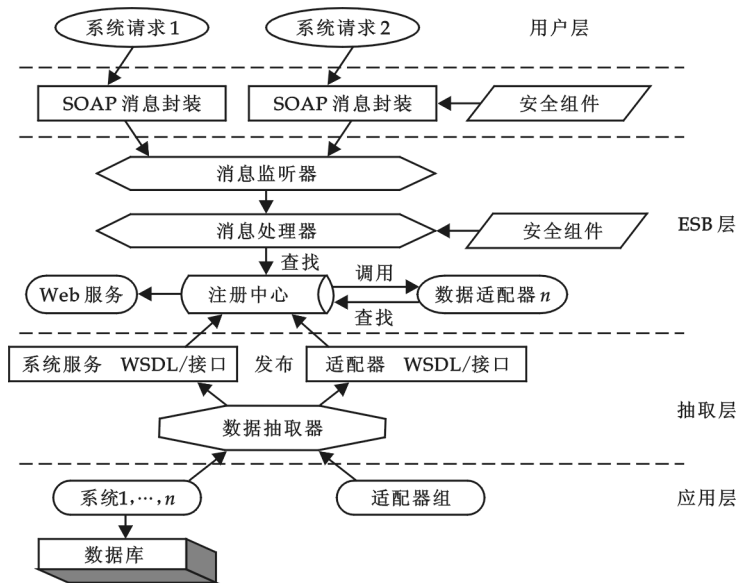


图 1 SOA-ESB 分布式集成模型

2 SOA-ESB 集成模型的研究

基于 SOA-ESB 的集成模型将不同系统中的应用功能通过服务之间定义良好的接口和规范契约联系起来,ESB 作为服务提供者和服务请求者之间的消息桥梁对消息驱动和服务进行灵活的管理,使各应用系统的请求和应答在集成中能得到快速的响应. 本文设计的基于 SOA 的 SOA-ESB 集成模型如图 1 所示。

在图 1 中,该集成模型主要由以下 4 层组成:

(1)用户层. 通过对系统内部业务的分析,发出符合逻辑的请求,如发出订单请求、客户请求等,用户仅是发出请求的内容,对请求消息的格式并无要求,消息格式的封装对用户来说是透明的。

(2)ESB 消息驱动层. 主要对用户请求消息以及回执消息的整个过程进行处理,包括 SOAP 消息的封装、消息监听器、消息处理器、注册中心以及安全组件等。

(3)抽取层. 经过数据抽取器,对应用组件以及各类数据适配器组件服务化. 根据业务划分的不同粒度的功能,将这些功能封装成供其他应用调用的外部服务接口,暴露在 UDDI 中。

(4)应用层. 各异构系统以及根据业务需求开发的数据适配器,对各类数据适配器进行集中管理。

该集成模型定义的数据抽取器完成对各系统的业务封装,封装后的服务通过暴露统一接口在注册中心注册. 数据适配组完成消息格式的转换,它由若干个针对不同应用的数据适配器组成,在注册中心进行注册. 消息监听器监听某系统发来的请求消息,对消息进行解析,从注册中心获取相应的数据适配器完成消息格式的转换,再根据消息中目的服务编号,在 UDDI 调用相应服务,将目的服务的消息经同一适配器处理按一定格式返回给请求调用者,完成服务的调用. 安全组件对发送来的请求消息进行相应加密处理,保证消息的完整性和可靠性。

基于 SOA-ESB 的集成模型为异构系统提供了集成的实现框架,任何应用系统既可以作为服务的提供方,也可以作为服务的请求方. 实现该集成模型系统主要由以下几个阶段组成:

(1)预处理阶段. 首先进行各异构系统的集成分析,分析系统间整个数据的交互流程,找到集成的结合点. 需要实现哪些数据的交互,将这些数据进行分类,再根据各系统的权限要求以及市场要求,将这些数据信息经过处理后进行公开. 通过数据交互需求,开发符合各操作要求的数据适配器。

通过数据抽取器将各功能进行服务的封装,使用 WSDL 文档进行服务描述,再发布到 ESB 层的注册中心. 在描述 WSDL 文档时,加入 serviceinfo 和 dataadainfo 两个参数,指明被封装服务的 service 信息以及外界应用系统调用这个服务所需要的数据适配器信息. 通过调用 register 函数,将 WSDL 文档发布到注册中心,生成其他应用系统可调用的发布信息,其中包括 serviceskey 用来唯一标示发布的服务,descriinfo 存储服务的详细描述信息. 发布后,请求服务者就可以利用 callser 函数进行检索相应的服务或适配器。

(2)消息请求阶段. 由于面对的用户不同,用户层发出信息请求消息,仅仅是符合各异构系统自身的请求消息,SOA-ESB 是一个通用的集成模型,要求所有的请求信息都规范化. 鉴于 SOAP 消息的优点,本模型使用 SOAP 消息作为请求和回应的标准格式. SOAP 消息通过 XML 文档进行描述,将不规范的请求

消息进行 SOAP 消息的封装,然后经过传递和交互.从各系统的请求消息中利用 selectinfo 提取出所需服务和适配器,将这两个作为 SOAP 消息中<orderid>和<header>中的相应元素内容,并对消息使用时间戳或 SSL 等技术通过 JAX-RPC 环境来实现消息的安全传递.

(3)消息处理阶段.消息监听器利用 getmes 函数循环监听是否有请求消息传来,当有消息传来,消息监听中的 ismes 变为 true,将消息进行排队处理,传送给消息处理器,消息处理器接收到规范的 SOAP 消息,通过 selectnode、selectsingnode 等函数获得请求消息中的请求数据、适配器以及时间戳,如 dir. selectnode("\\header\\ adtno),检查时间戳安全属性,在保证消息的可靠性的基础上,根据数据适配器编号向注册中心进行检索,通过 getadapter(adtno)获取处理请求处理(如 orderinfo)的数据适配器,调用此数据适配器后,将请求处理的数据转换为标准的接口数据,以便于被调用系统服务进行访问.将请求的服务信息作为在 UDDI 上查找的参数,调用到相应的服务后,对消息进行重新封装,作为用户的返回消息,提取相应的消息字段,通过用户界面可视化显示给用户.

3 基于 SOA-ESB 的集成模型的应用

基于 SOA-ESB 进行系统的集成是通过提供方将服务发布,并通过安全的消息形式获取相应服务的过程.本文以产品销售系统下异构的产品销售管理系统和客户管理系统两个子系统的集成为例,说明两系统之间的服务调用流程.

3.1 系统集成需求

产品销售管理系统主要对产品信息、订单等进行维护.客户管理系统主要对客户信息、业务机会等进行管理.销售人员需在了解某产品的库存、单价、数量等基本信息后再与客户进行沟通,这些产品信息需随时从产品销售管理系统中更新到客户管理系统中,由销售人员来确定客户管理系统中的业务机会,如果机会状态为 Win,则将对应的所需产品信息添加到业务机会指定的产品中,同时创建订单请求;财务人员收到请求后,在产品销售管理系统中审查订单请求,并可能修正产品的某些数据项(数量、价格)等,处理通过,则确认订单,更新客户管理系统中订单状态为 Pass;不通过,则订单状态为 Reject,返回退回理由.订单请求通过后,财务人员在产品销售管理系统中生成新的销售订单,并在系统中添加订单客户的信息,同时将新的订单明细(含订单号)和客户信息更新到客户管理系统中.

由上述分析可知,产品销售系统集成的结合点是:订单信息的同步、产品信息的同步、客户信息的同步.

3.2 系统集成实现

两系统所使用的平台以及系统内所定义的数据格式不同,采用传统的点对点的交换模式在某一阶段证实是可行的,但是随着以后其他系统的集成加入,集成管理难度较大.为了维护系统集成扩展性,采用基于 SOA-ESB 的系统集成,通过定义相应的适配器和 Web 服务屏蔽了信息交互的平台无关性.基于 SOA-ESB 的产品销售系统的模型如图 2 所示.

产品销售管理系统与客户管理系统之间并不直接通信,通过集成服务对各自的消息进行数据适配的处理后将符合规范的消息进行通信,完成服务的调用.

根据以上分析,集成服务主要是实现数据(订单信息、客户信息、产品信息)的交互,以下为基于此模型的订单信息的同步说明实现过程.

(1)服务和数据适配器的创建和注册.以创建和注册订单服务为例,本文采用 AXIS 实现服务,在服务

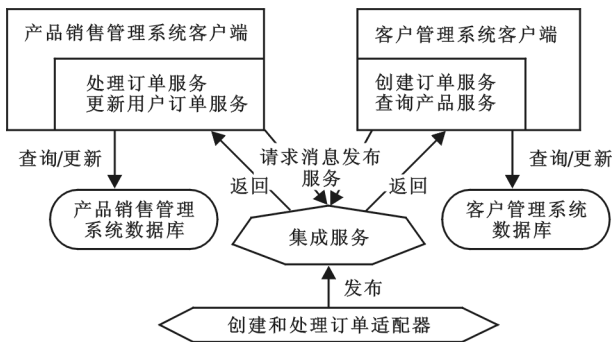


图 2 基于 SOA-ESB 的产品销售系统的模型

器端创建 Java 程序,包括 order 接口以及其 creatorder 实现类,通过修改 web.xml 创建 AXIS 的 Servlet,定义 Servlet 的请求路径,客户端就可以通过这个路径发出对创建订单服务的请求消息,然后配置 server-config.wsdd,通过子元素 className 和 allowedMethods 的 value 值与相应接口和实现类进行绑定.将 Java 程序和 server-config.wsdd 打成 War 包,发布到 Servlet 容器即可.

(2)请求消息的发送.由销售人员从客户管理系统向产品销售管理系统发出创建订单请求.从客户管理系统的请求消息中利用 selectinfo()择选出 SOAP 消息中<orderid>和<header>所需信息,对其进行 SOAP 消息封装,再加上一定的安全属性.封装后的 SOAP 消息为:

```
<soapenv:Envelope xmlns:soapenv="http://schemas.xmlsoap.org/soap/envelop/">
  <soapenv:Body>
    <creatorderdeal xmlns="orderid.....">
      <name xmlns="dealline">2009-06-08</args>
      <name xmlns="orderid">1003</args>
      <name xmlns="adaid">16</args>
      ....
    </creatorderdeal>
  </soapenv:Body>
</soapenv:Envelope>
```

(3)订单消息的处理.第一阶段,集成服务平台的服务监听器监听到创建订单的请求消息后,解析其 SOAP 消息,检查时间戳、有效期限等安全属性,在保证消息可靠的前提下调用 Selectsingnode()函数,获取对应的数据适配器编号,如 16,将 16 作为 getadapter()函数的参数,向 UDDI 进行检索订单数据适配器,利用订单数据适配器并根据消息格式映射关系,通过编码将客户管理系统中的创建订单请求消息格式转换为产品销售管理系统中的请求消息格式,集成服务平台将经过处理后的订单请求消息发送给产品销售管理系统,此系统根据符合的请求消息中的服务 ID 向 UDDI 进行查询,调用对应服务 ID 接口,获取订单内容,并更新于本系统中,从而完成创建订单的请求.其实现的部分代码如下:

```
Xmlnodelist services=base.selectnode("\request\orderinfo");
XmlNode service=services[0]; //获取订单服务 ID
String orderadaid =base.Selectsingnode("\request\ orderadaid");//从消息中获取订单适配器编号
Messagedeal.nowada registcenter=new portalwebservices. Messagedeal.nowada();
Getadapter orderada= registcenter.getadapter(orderadaid);//从注册中心调用 order 适配器
Xmldocument productstderrequmesg= orderada.mesgtransform(service); //将客户管理系统的订单请求消息转换为
产品销售管理系统的消息格式
```

```
Xmldocument productsoapmesg=Buildservice.buildmesg(productstderrequmesg); //整理创建转换后的标准消息
```

第二阶段,财务人员在产品销售管理系统中对订单信息人工核查和处理后,将变更的订单明细要及时刷新于客户管理系统的订单信息中,同理,将产品销售管理系统中的最新订单信息封装成 Web 服务进行注册并向客户管理系统发送请求消息.客户管理系统解析请求消息,调用相应数据适配器,在 UDDI 获取最新订单明细,刷新本系统,完成订单信息在两系统中同步.

通过标准的接口可将服务或是适配器的实现和调用完全分离开来,提高集成模型的可扩展性,为以后新系统集成预留空间.不仅对订单信息实现请求,同理可对客户或是产品信息进行查询请求,创建相应的数据适配器即可完成消息的请求和应答操作.采用 SOA 架构下的 ESB 集成模式,使产品销售和业务信息保持及时的更新,为销售人员带来更高的业务效率.

4 结束语

本文提出了一种基于 SOA 的 SOA-ESB 集成模型,在此模型上搭建产品销售项目并得到成功的实施,对服务消息处理的各阶段实现进行了研究,从而有效的解决了两异构系统的数据同步问题.结果证明,这种松散耦合的系统集成架构为异构系统集成平台提供了高的可扩展性和可维护性,为更好的实现企业

完全化的集成打下了良好基础。

参考文献

- [1] 张启文,徐 珙. 基于 SOA 和 ESB 的供应链快速响应系统集成研究[J]. 计算机应用,2009,29(9):2 523-2 526.
- [2] 曾文英,赵跃龙,齐德显. ESB 原理、构架、实现及应用[J]. 计算机工程与应用,2008,44(25):225-228.
- [3] 刘贤梅,刘 茜,徐 锋. 基于 SOA 的企业应用集成模型的研究[J]. 计算机工程与设计,2009,30(16):3 790-3 793.
- [4] 单建洪,卢中延. SOA 整合之道[M]. 北京:电子工业出版社,2008:168-170.
- [5] 梁若琼,张莉彦. 基于 WEB 服务的 CAD/CAM/STEP-NC 的信息集成[J]. 制造技术与机床,2009,12(8):109-111.
- [6] Schmidt M T, Hutchison B, Lambros P, *et al.* The enterprise service bus: making service-oriented architecture real[J]. IBM Systems Journal, 2005, 44(4): 781-797.

RESEARCH OF HETEROGENEOUS SYSTEMS INTEGRATION BASED ON SOA

RAN Chong-shan, WU Sha-sha, XU Guang

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

Abstract: Face to the growing enterprise demand for data integration, ESB integration model based on SOA is proposed, the model has such features as high reusability, cross-platform and so on, this paper describes the model's principles in detail, and have deeply research for user message request and response process. Finally, the practice prove that SOA-ESB model can effectively solve the problem of data exchange in heterogeneous system and brings greater market efficiency for enterprises.

Key words: SOA-ESB model; service-oriented architecture; enterprise service bus

~~~~~  
(上接第 98 页)

## MULTI-CHANNEL TEMPERATURE MEASUREMENT & CONTROL SYSTEM BASED ON SN8P2604 MCU AND DS18B20

ZHANG Pan-feng

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

**Abstract:** The paper described in detail a long-range, multi-channel temperature measurement and control system, the system used SN8P2604 microcontroller as the core and DS18B20 as the sensor, it can be operated at the same time by making use of mechanical buttons and infra-red remote control buttons, with alarm and display functions, the system was simple and convenient control. Therefore, in practice, it has a great practical value.

**Key words:** DS18B20; SN8P2604 MCU; infrared remote control

\* 文章编号:1000-5811(2010)03-0114-04

# 岭估计图像重建算法中岭迹参数的多项式拟合研究

任变青<sup>1</sup>, 潘晋孝<sup>1</sup>, 孔慧华<sup>1</sup>, 刘 宾<sup>2</sup>

(1. 中北大学数学系, 山西 太原 030051; 2. 中北大学信息工程系, 山西 太原 030051)

**摘 要:**通过岭估计算法迭代形式的仿真研究, 比较了岭迹参数取不同值时对重建图像的影响. 通过数值模拟发现选取恰当的岭迹参数会使重建图像的均方差更小, 并对岭迹参数在一定范围内进行了多项式分析, 得到了在图像重建中岭迹参数的二项式方程, 通过该方程可以找到较好的岭迹参数.

**关键词:**图像重建; 岭估计算法; 岭迹参数; 多项式拟合

**中图法分类号:**TN911.73      **文献标识码:**A

## 0 引 言

CT作为一种重要的测量手段,已经广泛地应用于医学、天文学、工业检测等领域. 图像重建算法是CT研究中的一个主要领域,图像重建算法以滤波反投影算法(Filtered back projection, FBP)最具代表性,应用最广,但该重建算法最适宜于数据完全的场合. 在许多实际情况下,我们得到的投影数据常常是有噪声的,此时重建图像最常用方法是迭代法. 在迭代算法中,代数重建算法(Algebraic reconstruction technique, ART)是提出最早并最为人们所熟悉的算法. 迭代法也有缺点,就是计算量大和重建时间长,但随着计算机的发展,迭代算法重新受到了人们的青睐.

岭估计算法就是一种迭代算法,在实际中图像重建不完全投影数据对算法的依赖很大,得到的重建图像也有很大的区别,而岭估计算法对不完全投影数重建是一种好的算法. 在本文中利用松弛参数的岭估计迭代算法对 $128 \times 128$ 数字化的图像进行了仿真,又从45度观测角内得到的投影数据中重建图像并得到了较好的重建效果,同时在小范围内取不同的岭迹参数 $k$ 值进行图像重建,比较了 $k$ 值对图像重建的影响. 由于实际求解参数的计算量是相当大的,分析参数和重建图像的均方差的关系得到它们之间的多项式拟合式,由它们之间的拟合式得到参数的好的取值范围. 下面我们从算法的仿真数据来研究参数的拟合式.

### 1 迭代算法

设被测图像的大小为 $n \times n$ 像素,记像素个数为 $J=n^2$ ,假设共有 $I$ 条射线,则投影测量向量 $\mathbf{Y}=(y_1, y_2, \dots, y_I)^T$ ,原图像向量为 $\mathbf{X}=(x_1, x_2, \dots, x_J)^T$ ;记投影矩阵为 $\mathbf{R}=(r_{ij})_{I \times J}$ , $r_{ij}$ 表示第 $i$ 条射线穿过第 $j$ 个像素的长度, ( $i=1, 2, \dots, I; j=1, 2, \dots, J$ ),则此时最小二乘估计解 $\hat{\mathbf{X}}=(\mathbf{R}^T\mathbf{R})^{-1}\mathbf{R}^T\mathbf{Y}$ . 最小二乘估计虽是无偏估计,但 $\mathbf{R}^T\mathbf{R}$ 是奇异矩阵时, $\hat{\mathbf{X}}$ 和 $\mathbf{X}$ 的总体偏差会很大,为此引入岭估计算法. 岭估计算法是有偏估计,适当选择岭迹参数 $k$ 会使 $\hat{\mathbf{X}}$ 和 $\mathbf{X}$ 的总体偏差减小. 给定 $\mathbf{X}$ 的初值 $\hat{\mathbf{X}}(0)$ ,其

\* 收稿日期:2010-03-24

作者简介:任变青(1977—),女,山西省太原市人,助教,硕士,研究方向:图像重建与仿真

基金项目:国家自然科学基金项目(60772102)



岭估计迭代形式可取为

$$\mathbf{X}^{(l+1)} = \mathbf{X}^{(l)} + \lambda [\mathbf{R}^T \mathbf{Y} - (\mathbf{R}^T \mathbf{R} + k\mathbf{I}) \mathbf{X}^{(l)}] \quad (1)$$

这里岭迹参数  $k$  可由岭迹法等方法求得<sup>[2]</sup>.  $\mathbf{X}$  随着  $k$  取值的不同得到不同的估计.  $\lambda$  是松弛参数. 为了叙述方便, 引入记号:  $\mathbf{b} = (\mathbf{b}_j)_{J \times 1} = \mathbf{R}^T \mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{A} = (\mathbf{a}_{ij})_{I \times J} = \mathbf{R}^T \mathbf{R} + k\mathbf{I}$ , 则式(1)为

$$\mathbf{X}^{(l+1)} = \mathbf{X}^{(l)} + \lambda (\mathbf{b} - \mathbf{A} \mathbf{X}^{(l)}) \quad (2)$$

其相应的松弛迭代公式的分量形式可取为

$$x_i^{(l+1)} = x_i^{(l)} + \lambda \left( \frac{b_i}{a_{ii}} - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{a_{ij}}{a_{ii}} x_j^{(l+1)} - \sum_{j=i+1}^J \frac{a_{ij}}{a_{ii}} x_j^{(l)} \right) \quad (3)$$

其中  $i = 1, 2, \dots, J$ ; 迭代次数  $l = 1, 2, \dots$ . 松弛参数  $\lambda$  可以取下面(4)所定义的, 也可以适当选择松弛因子, 使得迭代过程(3)收敛较快.

## 2 由数值仿真得到的参数与均方差的关系图

首先构造一个以像素为单位的  $128 \times 128$  仿真图片<sup>[3]</sup>, 做无噪声仿真研究如图 1 所示, 松弛因子取为 0.05,  $k$  取为不同的值.

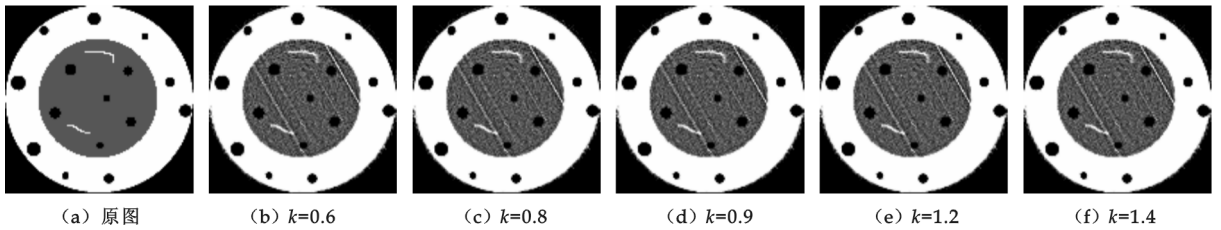


图 1 数值仿真(无噪声)

图 1 中, 迭代次数都为 20 次, (a) 为无噪声原图; (b) 为  $k=0.9$ , 128 个探测单元的重建图像; (c) 为  $k=0.8$ , 128 个探测单元的重建图像; (d) 为  $k=0.9$ , 128 个探测单元的重建图像; (e) 为  $k=1.2$ , 128 个探测单元的重建图像; (f) 为  $k=1.4$ , 128 个探测单元的重建图像.

在仿真图片加入均值为 0, 方差为 0.02 的高斯噪声, 用同样迭代方法作仿真研究, 松弛因子  $\lambda$  仍取为 0.05,  $k$  取为不同的值, 得到图 2.

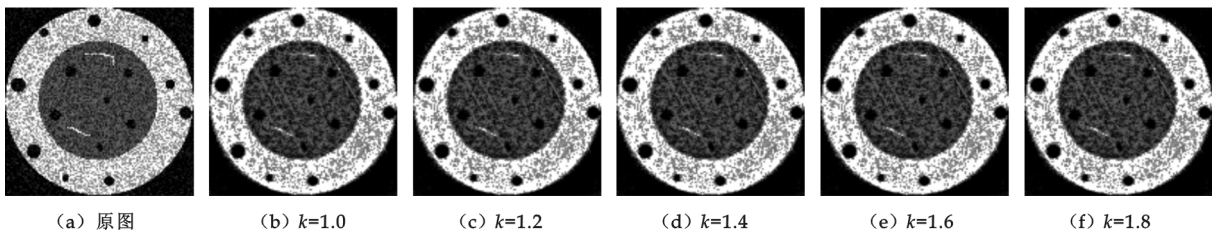


图 2 数值仿真(有噪声)

图 2 中, 迭代次数都为 20 次, (a) 为有噪声原图; (b) 为  $k=1.0$ , 128 个探测单元的重建图像; (c) 为  $k=1.2$ , 128 个探测单元的重建图像; (d) 为  $k=1.4$ , 128 个探测单元的重建图像; (e) 为  $k=1.6$ , 128 个探测单元的重建图像; (f) 为  $k=1.8$ , 128 个探测单元的重建图像.

现比较重建图像的均方差, 原图向量为  $\mathbf{X} = (x_1, x_2, \dots, x_J)^T$ , 重建图像向量为  $\mathbf{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_I)^T$ , 则均方差  $q = (x_i - y_i)^2 / n \times n$ , 其中  $i = 1, 2, \dots, n = 128$ , 比较  $k$  值对重建图像与原图的均方差影响.

图 3 描述了无噪声和有噪声图像重建的均方差和岭迹参数之间的关系, 无噪声重建  $k=0.9$  取得到最小的均方差, 有噪声重建取得到最小的均方差, 由两者之间的关系可知在松弛参数一定的情况下, 岭迹参数  $k$  存在最优值, 使重建图像的均方差最小.

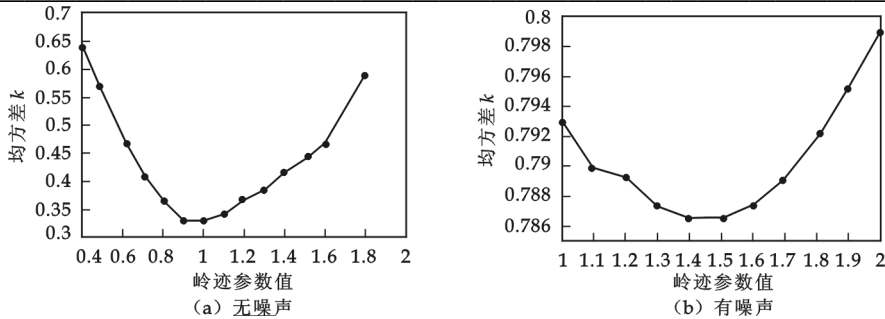


图 3 均方差曲线图

由上面数值仿真结果可以看出,在只有 45 度的观测角内的投影数据时,无论是有噪声或无噪声仿真图片岭估计算法都能得到比较好的重建图像.在相同的迭代次数里, $k$  值选取的不同会对图像的均方差有较大的影响,且岭迹参数  $k$  存在最优解,图 3 显示了岭迹参数选取的规律,也许用其它合适的的数据可能会比本文中得到的重建图像好.需要指出,对于不同的重建图像和不同的松弛参数  $\lambda$ , $k$  值选取也是不同的.

由图 3 可以看到岭迹参数与重建图像均方差之间存在一种可分析方程,类似于常见的二项式方程,下面对几种多项式拟合进行分析以确定用什么样的方程最合适.

表 1 多项式拟合方程

|               |                                        |     |      |
|---------------|----------------------------------------|-----|------|
| 二次拟合方程        | $y=0.58x^2-1.26x+1.03$                 | 标准差 | 0.07 |
| 二次拟合方程(不含两边点) | $y=0.68x^2-1.44x+1.10$                 | 标准差 | 0.05 |
| 三次拟合方程        | $y=-0.26x^2+1.42x^2-2.11x+1.28$        | 标准差 | 0.04 |
| 四次拟合方程        | $y=0.06x^4-0.53x^3+1.84x^2-2.37x+1.34$ | 标准差 | 0.04 |
| 二次指数拟合方程      | $y=\exp(1.23x^2-2.70x+0.42)$           | 标准差 | 0.19 |
| 三次指数拟合方程      | $y=\exp(-0.59x^3+3.17x^2-4.64x+0.99)$  | 标准差 | 0.12 |
| 二次对数拟合方程      | $y=\ln(0.92x^2-2.03x+2.52)$            | 标准差 | 0.12 |
| 三次对数拟合方程      | $y=\ln(-0.42x^3+2.29x^2-3.40x+2.92)$   | 标准差 | 0.08 |

下面对无噪声重建图像的岭迹参数与重建图像均方差做分析,由于两者关系的不确定性,我们对两者做多种分析,可能多项式拟合、指数拟合、对数拟合得到不同的结果,对 3 种拟合结果做比较得到合适的确定岭迹参数的恰当的方程.

相应的图如图 4 所示.

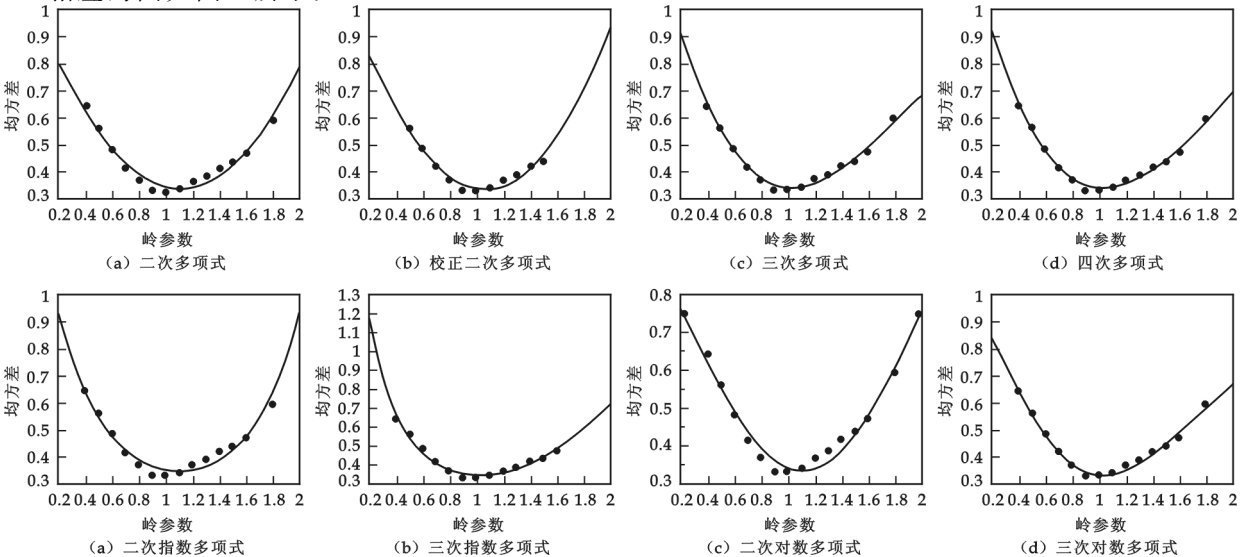


图 4 多项式拟合曲线图



由图4可见,用多项式拟合能得到合适的拟合方程,其中三项式和四项式拟合得到了相同的标准差,就简单而言二项式拟合最为合适.就其实用性比较,二项式拟合已能很好的得到确定岭迹参数的拟合方程,可对无噪声和含噪声的重建图像做二项式拟合以确定恰当的岭迹参数.二项式拟合能很好的得到确定岭迹参数的拟合方程,从而确定合适的参数,加快了图像重建.

### 3 结束语

岭估计算法的计算量很大,图像迭代也比较慢,我们必须充分地利用先验知识,减少重建时间,在每一次的迭代中都采用一些技巧来加快收敛.可以采用并行的CPU进行运算,使运算时间减少倍从而满足实时图像处理的需要.

由上述对投影数据重建的分析可知,在探测单元和迭代次数一定的情况下, $k$ 值的选取对图像质量有很大的影响.对于不同的重建图像和不同的松弛参数 $\lambda$ , $k$ 值选取是很重要的,如果 $k$ 值的选取不合适会使重建图像均方差相差很大.在本文中讨论了岭迹参数 $k$ 在一定范围内存在最优解,由表1看出均方差和岭迹参数之间存在着一定的关系.对于理想状态的图像重建选取一定的 $k$ 值即可,但对于含有噪声的实际情况的图像重建选取一定的 $k$ 值就需要进行二项式拟合,二项式拟合已能很好的得到确定岭迹参数的拟合方程,从而确定合适的参数,对图像重建起到了缩短重建时间的效果.

### 参考文献

- [1] 张朋,张兆田.几种CT图像重建算法的研究和比较[J].CT理论与应用研究,2001,10(4):4-9.
- [2] 潘晋孝,韩焱.图像重建的岭估计算法[R].合肥:中国电子学会第八届青年学术年会,2002.
- [3] 缪丽娜,潘晋孝,韩焱.探测器和投影数目对CT重建精度的影响[J].测试技术学报,2002,(4):302-304.
- [4] H. Malcolm Hudson, Richard S. Larkin. Accelerated image reconstruction using ordered subset of projection data[J]. IEEE Transaction on Medical Imaging,1994,13(4):601-609.
- [5] Dan J. Kadrmas. Statistically regulated and adaptive EM reconstruction for emission computed tomography[J]. IEEE Transaction on Nuclear Science,2001,48(3):790-798.
- [6] 刘亮,潘晋孝,任变青.一种基于FDK的锥束CT重建的改进方法[J].光散射学报,2007,(1). 91-95.

## POLYNOMIAL STUDY ON IMAGE RECONSTRUCTION WITH THE RIDGE ESTIMATE ALGORITHM

REN Bian-qing<sup>1</sup>, PAN Jin-xiao<sup>1</sup>, KONG Hui-hua<sup>1</sup>, LIU Bin<sup>2</sup>

(1. Department of Mathematics, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Department of Information Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** In this paper, we study the ridge estimate iterative algorithm on the reconstruction of a series of numerical simulated data. It can be showed the parameter selection of ridge regression estimate has great effect on image reconstruction. By simulation, it can be found that one can get smaller mean square error of image reconstructed with appropriate parameters. The polynomial analysis on parameters are worded within some special range. And some binomial equations, by which one can find some better appropriate parameters, are obtained.

**Key words:** image reconstruction; ridge estimate algorithm; ridge estimating parameter; polynomial fitting

\* 文章编号:1000-5811(2010)03-0118-04

# VRML 中交互功能的研究与实现

杨安祺<sup>1</sup>, 乔海超<sup>1</sup>, 张杜娟<sup>2</sup>, 贾伟光<sup>1</sup>, 唐 军<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安医学院公共课部, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对目前三维建模语言种类繁多的情况,分析了常用的一些三维建模方式的特点,总结了 VRML 语言相对于其他三维建模语言在交互方面的优点,将 VRML 中的几种交互方案按照编程复杂程度、内建或者引用予以分类,比较了传感器交互、脚本编程交互与其他交互方案的优劣,并给出了其适用的情况,分别对这几种交互方式进行举例实现。最后,提出了综合多种交互手段以满足在 VRML 构建的虚拟场景中用户需求的方案。

**关键词:**虚拟现实; VRML; 虚拟场景交互; 传感器交互; 脚本交互

**中图分类号:**TP391.9

**文献标识码:**A

## 0 引言

随着计算机技术的不断发展,网页上一些文本、图片等二维展示途径已经满足不了人们的需要,三维建模语言的出现则满足了人们的这一要求。目前,在房地产开发等诸多领域,国内外不少公司都已经开始了三维展示的应用,通过三维实体构建模型,将产品的特点生动直观地展现给用户,获得了巨大的成功。以三维建模技术构建的虚拟展厅、虚拟社区,不仅能给出模型的色彩、外观、结构、纹理等静态信息,还能给出模型在运动状态所拥有的一些特性,而且用户可以在其中进行交互式操作,了解到更多的模型在真实世界中的信息<sup>[1]</sup>。

VRML(Virtual Reality Modeling Language,虚拟现实建模语言)是一种开发于上世纪 90 年代的三维建模语言,起初只能创建静态的三维模型,但随着计算机图形学技术和用户要求的不断发展,VRML 从 2.0 版本起支持动态模型的建立,并且可以添加声音、脚本,使得它所建立的模型更加生动形象。由于 VRML 是一种面向 WEB、面向对象的三维建模语言,再加上它具有平台无关性,用户可以在任意操作系统上浏览,所以飞速成为了目前因特网上三维网站制作的主流语言。

## 1 VRML 在交互方面的特点

在现在的三维图形建模体系中,存在不少的佼佼者,比如以文件小、交互功能强而著称的 VRML 建模,有着高画质、生动的模型形态的 3D MAX 建模,以及纯 C++或者其他支持图形绘制的计算机语言建模方式。其中 VRML 和 3D MAX 建模比较简单易学,而纯计算机语言比如 C++等的建模方式复杂程度较高,掌握起来困难度比较大。3D MAX 渲染出来的动画效果很绚丽,可是仅仅能让模型按照事先设置的路径和方式运动起来,虽然也自带有 MAX Script 脚本,但不能很好地支持多用户交互操作。

相对而言,VRML 不仅从语言结构上来说比较简单,而且支持多种不同种类的交互,能够充分满

\* 收稿日期:2010-03-18

作者简介:杨安祺(1948—),男,陕西省咸阳市人,教授,研究方向:多媒体技术、数据库技术

足编写者的设计需要,VRML97 标准的建立,使得 VRML 可以使用诸多的内建传感器节点,而且支持 VRML Script 脚本编程,更令人欣喜的是,VRML 还支持引入 JAVA、JAVA Script 等语言编制的脚本,这些脚本编程交互的加入,将会发挥编程灵活、控制手段多样、实现范围更广泛的特点,设计出更生动、复杂的场景<sup>[2]</sup>。

## 2 VRML 的交互种类及其实现

从编程的复杂程度上来说,大致可以分为两类:一类是需要复杂编程的,比如利用 VRML Script 等脚本语言编写交互程序;另一类是不需要复杂编程的,比如利用 VRML 自带的各种传感器节点进行交互。从交互对象上看,又可以分为 VRML 内部模型编程交互(如上面举到的两个例子)和 VRML 引入对象自带交互功能,也就是在 VRML 引入的对象里自己带有一定的交互功能。

根据以上区别,我们把 VRML 内支持的交互功能分为 3 类:基于 VRML 内建传感器的交互、基于脚本语言的交互、引入可交互对象<sup>[3,4]</sup>。

### 2.1 传感器交互技术

VRML 内建了时间传感器(TimeSensor)、触摸传感器(TouchSensor)、接近传感器(ProximitySensor)、碰撞传感器(Collision)等多种传感器节点。这些传感器节点功能不同,分工明确,可以完成最基本的交互功能,满足用户最基本的交互需要。VRML 当中还内建有多种插值器,这些插值器主要用于实现动画效果。综合运用传感器节点和插值器节点,可以使用户在执行某一操作时触发某个量变或者形变的动画,使场景更加生动。

举个例子,假如我们目前想要设置一个这样的功能:当用户走近某个对象时,就可以听到这个对象的相关介绍,当离开一段距离后声音就会渐渐减弱到消失。这个功能可以通过接近传感器(ProximitySensor)节点去实现。ProximitySensor 节点用来感知某一个坐标区域内是否有用户进入和离开,并对用户的进入和离开还有在该区域内的停留事件做出响应,其节点语法如下:

```
ProximitySensor {  
    Enabled TRUE  
    Center x,y,z  
    Size a,b,c  
    isActive  
    enterTime  
    exitTime  
    Position_changed  
    Orientation_changed  
}
```

其中,Enable 域用来控制传感器的开关,是一个布尔型变量,当它的值为 TURE 时,传感器处于打开状态,才能感知用户的行为;center 域用来设定用于感应的长方体区域中心点的坐标值;size 用来设定用于感应的长方体区域的大小,a、b、c 分别为该区域在 X 轴、Y 轴、Z 轴方向的长度;isActive 域是一个布尔型变量,用于标记感应区域内有没有用户存在,如果有,那么它的值为 TURE;enterTime 域和 exitTime 域分别用于记录用户进入和离开感应区域的时间;Position\_changed 域用来记录用户在感应区域内的位置;Orientation\_changed 域用于记录用户在感应区域内的空间坐标方向。

由于我们需要触发的事件是音频的播放,所以完成该感应机制,还需要设置音响剪辑(AudioClip)节点。音响剪辑节点主要用于引入音源信息,它的域值 url 可以链接到网上任意一段音频,但是仅限于 WAV 和 MIDI 格式的文件。该节点中还包含有 startTime 域和 stopTime 域,分别用于设置声音文件的播放和停止时间。

首先设置接近传感器节点的感知区域,当用户进入虚拟展厅当中设定好的感知区域后,接近传

传感器的 isActive 域将会输出布尔值 TRUE, 同时接近传感器 enterTime 域会把用户进入感应区域的事件记录下来, 把接近传感器 enterTime 域的时间值传送到音响剪辑节点的 startTime 域, 将其激活, 这样在用户进入感知区域时, 音响剪辑节点就开始播放声音; 当用户退出感知区域时, 接近传感器的 isActive 域输出 FALSE, 关闭该传感器, 同时接近传感器的 exitTime 域记录用户退出感知区域的时间, 把 exitTime 域记录的时间值送到音响剪辑节点内 stopTime 域, 在这一时刻关闭声音. 这样, 一个感应用户是否接近对象的交互功能就完成了.

从以上例子可以看出, 用户的一般交互行为, 用 VRML 的内建传感器节点综合其他常用节点是很容易实现的. 由于 VRML 内建传感器仅支持一些简单的交互行为响应, 所以基于传感器节点的交互技术适用于处理一般情况下常用的用户交互行为.

## 2.2 脚本编程交互技术

用户在进入虚拟场景之后, 有时往往想要进行一些比较复杂的交互, 这些交互仅仅利用 VRML 内建的传感器节点是无法满足的, 这时候我们就需要使用脚本编程方式来解决.

脚本编程交互技术是指引入用其他脚本语言比如 Java Script 或者 VRML Script 等编写的程序脚本去执行某一项交互操作. 由于 VRML 允许引用的脚本语言种类繁多, 而且功能强大, 所以利用这一机制基本上可以完成用户所需要的所有交互行为.

在 VRML 当中, 需要使用脚本节点 (Script) 来引入其他语言编写的脚本. 脚本节点的语法格式如下:

```
DEF <节点名称> Script{
  field <域类型>          <域名>
  eventIn <入事件类型>    <入事件名>
  eventOut <出事件类型>   <出事件名>
  url "<脚本语言声明>";
  脚本语言程序 }
```

这里的域、入事件、出事件是为了后面脚本语言程序的运行做准备工作的, 用于建立脚本程序和 VRML 场景之间的联系, 没有个数的限制, 也就是说同一事件可以产生多个结果.

下面我们通过一段程序来介绍脚本编程与传感器节点相结合使用完成的一项交互功能. 在这里, 我们制作了一个转椅, 当人们用鼠标点住转椅的上部时, 可以拖动转椅转向任意方向. 为了实现交互, 在转椅的椅垫以上部分定义了一个绕轴旋转的圆柱体传感器 (CylinderSensor) 节点, 通过将传感器节点的输出路由到 Script 节点来引起转椅的旋转. 当鼠标停在转椅上就会变成手的形状可以随鼠标的转动而使转椅绕 Y 轴进行旋转. 以下是实现该功能的代码:

```
DEF SCR Script #定义 Script 节点
{
  url "javascript:
  function initialize () {
    ps = sp. site. _parent_site_;
    if (ps) {
      geom = tr. children [1]. children [0];
      geom. children = ps. children;
      ps. children = new MFNode (tr);
      setAxis (axis);
      center = ps. center;
      tr. translation = center;
      geom. translation = geom. rotation. multVec (center, negate ());
      cortona = Browser. getName (). indexOf ('Cortona') != -1;
```

```

    }
}

function setAxis (val) {
    geom = tr.children [1].children [0];
    v = geom.rotation.multVec (axisVectors [val]);
    tr.rotation = new SFRotation (axisVectors [1], v);
    tr.children [1].rotation = tr.rotation.inverse ();
    tr.children [0].offset = 0;
    offset = geom.rotation;
}

function rotation (value) {
    geom = tr.children [1].children [0];
    v = tr.rotation.multVec (axisVectors [1]);
    r = new SFRotation (v, value [3]);
    geom.rotation = cortona? r.multiply (offset): offset.multiply(r);
    geom.translation = geom.rotation.multVec (center.negate ());
}

function enable (val) {
    tr.children [0].enabled = val;
}”

directOutput TRUE # Script 节点可以将事件直接传给它能联系上的任意节点
field SFNode tr Transform
{
    children
    [
    DEF CS CylinderSensor # 定义接触型传感器(转椅绕下面轴旋转)
    {
        enabled IS Enabled
        maxAngle IS $ MaxAngle
        minAngle IS $ MinAngle
        isActive IS isActive
    }
    Transform
    {
        children
        [
        Transform
        {
            rotation IS rotation_changed
        }]]}]
}

field SFNode sp SiteProvider
{
    site IS _object_site_
    eventIn SFBool enable IS enable
    field SFInt32 axis IS $ Axis
    eventIn SFInt32 setAxis IS setAxis
    eventIn SFRotation rotation

```

```
field SFRotation offset 0 1 0 0
field MFVec3f axisVectors [1 0 0, 0 1 0, 0 0 1]
field SFVec3f center 0 0 0
field SFBool cortona TRUE}
ROUTE CS. rotation_changed TO SCR. rotation
}
```

### 2.3 引入可交互对象

引入可交互对象的机制,是综合运用其他外部对象的交互资源完成 VRML 场景内交互功能的方法.从 VRML2.0 版本开始,有两种方法可以引用外部的. wrl 或者其他格式的文件,其中内建(In-Line)节点允许包含存储在网页上的任何 VRML 文件,外部原型(EXTERNPROTO)节点允许调用来自互联网任意地方的资源来定义新节点.更一般的情况是,EXTERNPROTO 语句使节点在 VRML 文件之外定义,这也是 VRML 最基本的可扩展机制.

目前,基于以上两种机制,已经有很多种类的对象可以插入到 VRML 场景中,而且其中一些对象本身就具有一定的交互性,部分对象还支持脚本编程.在使用 VRML 构建的虚拟场景中引入这些对象,不仅可以使虚拟场景更加丰富多彩,而且能够在一定程度上增强虚拟场景的交互性.

以 Flash 为例,在三维建模语言出现之前,Flash 就曾经一度被用于网页仿三维展示. Flash 本身具有强大的动画功能,而且支持 Action Script 脚本编辑语言,这些使得 Flash 在平面表示和交互上具有很大的优势.现在虽然有三维建模语言的支持,但是 Flash 文件体积小、表现方式多种多样、交互功能强大的优势依然可以发挥在目前的三维建模领域.如果我们想在制作的 VRML 虚拟场景中加入 Flash 文件,那么在 VRML 文件的头文件之后,加入如下代码就可以支持对 Flash 文件的调用:

```
EXTERNPROTO FlashMovie [...]
```

中间被省略的部分用于设置外部节点的域和事件,其中域、事件的类型和名称必须与引用的外部节点中的定义一样.

使用外部原型节点引用的外部对象,其外部节点的资源定位格式为:

```
\ "URL/URN\" 或 [\ "URL/URN\", \ "URL/URN", ...]
```

资源定位可以为 URL 或 URN 格式,当使用 \ "URL/URN\" 或 [\ "URL/URN\", \ "URL/URN \", ...] 的数组形式时,浏览器使用数组中第一个正确寻获的资源.资源的形式也可以写为:

```
URL/URN # externProtytypeName
```

externProtytypeName 为引用的外部节点的名称,这时候,可以使用与外部节点定义的名称不同的节点名称.

### 3 结束语

VRML 支持的多种交互技术各有千秋,传感器交互适用于处理简单的用户交互,脚本编程交互适用于处理复杂的用户交互行为,在 VRML 中引入具有交互功能的对象更可以为虚拟场景增色不少.如果能在 VRML 构建的场景中综合运用这些交互功能,则可以把 VRML 的交互能力发挥到极致.

### 参考文献

- [1] 刘怡,张洪定,崔欣.虚拟现实 VRML 程序设计[M]. 天津:南开大学出版社,2007:1-3.
- [2] 翁蓉,廖小平.基于 VRML 和 Java 的交互式虚拟产品设计[J]. 计算机工程与设计,2007,12:59-60.
- [3] 李晓玲,陆长德,李小莉.基于网络的交互式虚拟展示技术研究[J]. 计算机工程与应用,2007,43(3):90-92.
- [4] 汪华,李莹. VRML 与 JavaScript 结合实现交互式动画[J]. 福建电脑,2008(3):187.

(下转第 127 页)

\* 文章编号:1000-5811(2010)03-0123-05

# 小波变换在 ADSP-BF533 上的算法设计及实现

张 伟<sup>1</sup>, 陈 娟<sup>2</sup>

(咸阳师范学院计算机科学系, 陕西 咸阳 712000)

**摘 要:**选用 ADI 公司 Blackfin DSP 系列产品中性能优良的 ADSP-BF533 芯片作为图形采集系统处理单元,对小波变换在 ADSP-BF533 芯片上的算法进行了设计与实现.结果表明,利用该 DSP 芯片处理图像能够达到图像处理的实时性要求,且图像处理质量高,能够更好地解决无线网络中对图像的编码要求.

**关键词:**小波变换; dsp; ADSP-BF533

**中图法分类号:**TN919.81      **文献标识码:**A

## 0 引言

目前图像采集系统已广泛应用于银行、超市、楼宇等场合,在图像采集系统中选取合适的编码方式至关重要.作者选取了具有高压缩率、容错性较高、具有开放框架的 JPEG2000<sup>[1]</sup>对采集的图像进行压缩编码,以提高网络对数据信息流量的需要.本系统中选用 ADI 公司 Blackfin DSP 系列产品之一的 ADSP-BF533 芯片作为处理单元,它同时完成图像信号的 JPEG2000 标准的压缩和信号的控制,并对小波变换用于 ADSP-BF533 上的算法进行了设计与实现.

## 1 ADSP-BF533 芯片

ADSP-BF533 是 BlackFin 系列芯片中性能较好的一种. ADSP-BF533 具有 600 MHz 时钟频率和 1.2 GMACS(每秒十亿次乘法累加运算)运算速度,该系列处理器在 300 MHz 时钟频率时功耗仅为 0.15 mW/MMAC, ADSP-BF533 在达到 600 MHz 性能水平时的功耗仅为 280 mW. 为了充分发挥 BlackFin 体系结构的动态电源管理能力,该系列处理器集成了一个片内开关稳压器,它利用 2.25~3.6 V 外接电源电压可产生 0.7~1.2 V 可设置的内核工作电压.从而降低了总体成本,并节省了外部电源元器件. ADSP-BF533 的系统框图<sup>[2]</sup>如图 1 所示.

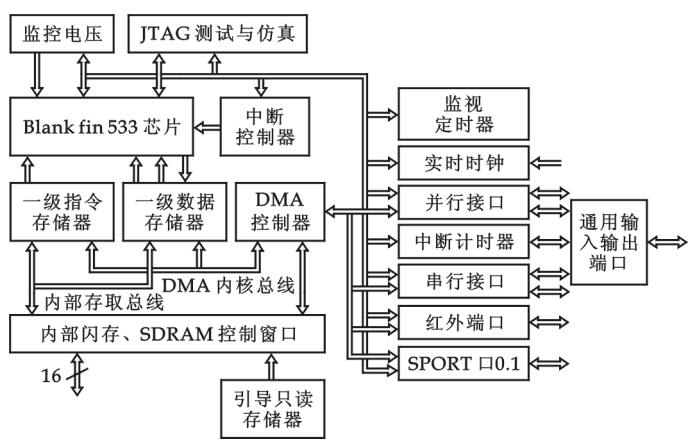


图 1 ADSP-BF533 系统框图

\* 收稿日期:2009-12-22  
作者简介:张 伟(1981—),男,陕西省礼泉县人,讲师,硕士,研究方向:计算机系统结构

## 2 小波变换

小波变换是一种复杂的数学变换,可以在时域和频域上对原始信号进行多分辨率分解.对二维图像做小波变换,实际上就是把原始图像的像素值矩阵变换成另一个有利于压缩编码的系数矩阵,经过小波变换后,原始图像被分解成几个子图像,每个子图像包含了原始图像中的不同频率成分<sup>[3]</sup>.

### 2.1 小波变换基础

二维 DWT 是从一个一维基块中构造的,该基块可以将有限长度的输入序列  $x[n]$  转换为两个子带序列  $y_0[n]$  和  $y_1[n]$ .前一个是低通子带,并且其构造可以理解为低通滤波,其后为子采样. $y_1[n]$  则是高通子带,相当于高通滤波,并跟随子采样.这两个子带序列中包含有与  $x[n]$  相同数目的样本<sup>[4]</sup>.

$y[n]$  的获得可以通过将低通和高通子带样本交织获得,其关系如式(1)所示:

$$y[2n] = y_0[n], y[2n+1] = y_1[n] \quad (1)$$

单个的“DWT”首先对一个二维序列(图像分量)  $x[n]$  的列独立地进行子带变换,然后再对行进行子带变换,产生 4 个子带  $y_{00}[n]$  至  $y_{11}[n]$ .其中,  $x[n] = x[n_1, n_2]$  是一有限序列,  $n_1$  和  $n_2$  分别表示行与列索引.  $y[n]$  则为交织子带样本的二维序列,如式(2)所示:

$$y[2n_1 + b_1, 2n_2 + b_2] = y_{b_1, b_2}[n_1, n_2], b_1, b_2 \in \{0, 1\} \quad (2)$$

这样  $y[n]$  具有与  $x[n]$  相同的支撑区域.在对图像进行压缩编码时,首先对  $x[n]$  的每个列运用一维子带变换,然后对其结果的每行进行一维子带变换,这样就得到  $y[n]$ .类似地,在解码的时候,为了从  $y[n]$  反变换到  $x[n]$ ,可首先对  $y[n]$  的每个行运用反向一维子带变换,然后对其结果的每列进行反向一维子带变换.

在 JPEG2000 压缩过程中,DWT 是分级组织,级数设为  $D$ ,由前一个 DWT 所产生的  $LL$  子带会送入到随后的 DWT 单元进行处理.由  $d$  级变换所产生的子带标记为  $y^{(1)}[2n_1 + b_1, 2n_2 + b_2] = y_{b_1, b_2}^{(1)}[n_1, n_2]y_{0,0}^d[n], y_{0,0}^d[n], y_{1,0}^d[n]$  和  $y_{1,1}^d[n]$  或者为  $LLd, HLd, LHd$  和  $HHd$ ,其中  $LLd$  为一中间子带,  $d < D$ .由于它进一步被随后的 DWT 分解,因此这些中间子带是会被量化和编码的.

JPEG2000 标准支持的  $D$  值范围在  $0 \leq D \leq 32$ ,典型的范围为  $4 \leq D \leq 8$ .在实际开发中,  $D = 5$  就可获得近于理想的图像压缩性能.对于压缩二值图像或者带调色板的彩色图像,此时可以设置  $D = 0$  而跳过 DWT 操作,而由标准所规定的量化和编码操作直接对图像样本值  $x[n]$  进行.

反向变换时,从最后在正向变换中执行的 DWT 级开始,  $D$  级 DWT 反向变换依次进行.在反向了  $r$  个 DWT 级后,解压缩器恢复出  $LL_{D-r} = y_{0,0}^{D-r}[n]$ ,为该图像的一个低分辨率形式.  $LL_{D-r}$  称为图像的第  $r$  个分辨率,  $r = 0$  对应于最低可得的分辨率,  $r = D$  则对应于原始图像的分辨率.当不采用 DWT 时,图像只有一个分辨率,这也正是 JPEG2000 具有多级分辨率,很适合用于同一压缩图像,多种分辨率解压缩的场合.

由单个 DWT 级所产生的 4 个子带可以被交织到一个序列中去,用  $y^{(1)}[n]$  表示,如式(3)所示:

$$y^{(1)}[2n + b_1, 2n_2 + b_2] = y^{(1)}[n_1, n_2] \quad b_1, b_2 \in \{0, 1\} \quad (3)$$

其中,  $y^{(1)}[n]$  具有与  $x[n]$  相同的支撑区域.用这种方式组织子带样本的意义在于,它使得每个子带样本在原始图像支撑区域中占据一个唯一的位置,而这也是整个压缩过程中图像划分的基础.

### 2.2 不可逆小波变换和可逆小波变换

JPEG2000 标准提供了许多小波变换核,但其中无论是可逆还是不可逆小波变换都只支持一种小波核.对于不可逆小波变换, JPEG2000 只支持 CDF 9/7 核,低通和高通分析滤波器分别具有长度 9 和 7,其表达式可近似如式(4)、式(5)所示:

低通:

$$h_0^c(z) = 0.602\ 949\ 018\ 236 + 0.266\ 864\ 118\ 443(z^1 + z^{-1}) - 0.078\ 223\ 266\ 529(z^2 + z^{-2})$$



$$+ 0.016\ 864\ 118\ 443(z^3 + z^{-3}) + 0.026\ 748\ 757\ 411(z^4 + z^{-4}) \tag{4}$$

高通:

$$h_1'(z) = 0.557\ 543\ 526\ 229 - 0.295\ 635\ 851\ 557(z^1 + z^{-1}) - 0.028\ 771\ 763\ 114\ 9(z^2 + z^{-2}) + 0.045\ 635\ 881\ 557(z^3 + z^{-3}) \tag{5}$$

这个核属于奇数长度线性相位小波中的 Cohen-Daubechies-Feauveau 簇中的第一个.

可逆的 DWT 可以在与不可逆 DWT 完全相同的框架内实现,只不过它的分析和综合操作要由非线性操作来近似,这种操作必须能够有效地将整数映射到整数中.

可逆小波变换在 JPEG2000 第一部分中只支持 5/3 小波核,对应的低通和高通分析滤波器分别具有长度 5 和 3,如式(6)、式(7)所示:

低通:

$$h_0'(z) = h(z) = -\frac{1}{8}z^{-2} + \frac{1}{4}z^{-1} + \frac{3}{4} + \frac{1}{4}z - \frac{1}{8}z^2 \tag{6}$$

高通:

$$h_1'(z) = z^{-1}h_1(z) = -\frac{1}{2}z^{-1} + 1 + \frac{1}{2}z \tag{7}$$

### 3 小波变换在 ADSP-BF533 上的算法设计及实现

#### 3.1 带滤波器的离散小波变换

如图 2 所示为基于最单纯的对分子带滤波器的离散小波变换的分析与综合系统<sup>[5]</sup>. 这里,  $H_0(z)$ 、 $G_0(z)$  为低通滤波器;  $H_1(z)$ 、 $G_1(z)$  为高通滤波器;  $\downarrow 2$  和  $\uparrow 2$  分别为 2 : 1 抽取(down sampling)和 1 : 2 内插(插入 0 值). 此类方法包括倍频分解、树形分解和 Mallat 分解. 基于表示此类方法的子带分裂次数的参数称为分解层次,图 3 为分解层次为 2 时对二维空间的子带分裂.

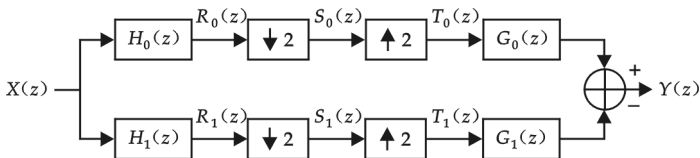


图 2 基于最单纯的对分子带滤波器的离散小波变换的分析与综合系统

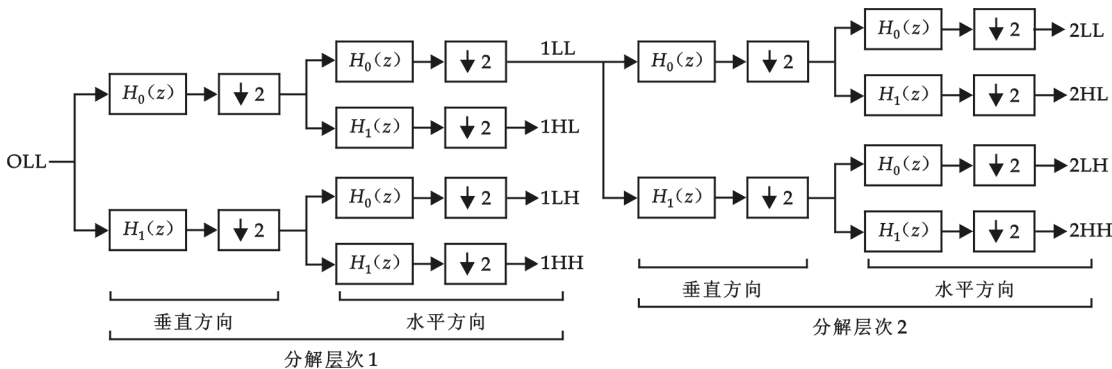


图 3 分解层次为 2 时对二维空间的子带分裂

#### 3.2 小波变换的算法设计

##### 3.2.1 小波正变换的算法设计

离散小波正变换的输入为填充分量采样  $I(x, y)$  和分解层次  $NL$ , 输出子带系数  $ab(ub, vb)$ . 具体实现步骤如下:

- (1) 输入填充分量采样  $I(x, y)$  和分解层次  $NL$ .
- (2) 将分解层次  $NL$  与当前层次  $lev$  比较, 如果  $lev < NL$ , 继续下一分解层次处理, 转(3) 处理; 如果  $lev > NL$ , 输出子带系数, 全部分解层次处理结束.
- (3) 对输入数组的列进行一维小波正变换.
- (4) 将当前的分解列数  $u$  与数组最大列数  $u_i$  比较, 如果  $u < u_i$ , 继续下一列处理, 转(3) 处理; 如果  $u > u_i$ , 列处理结束, 转(5) 处理.
- (5) 对输入数组的行进行一维小波正变换.
- (6) 将当前的分解行数与数组最大行数比较, 如果  $v < v_i$ , 继续下一列处理, 转(5) 处理; 如果  $v > v_i$ , 行处理结束, 转(7) 处理.
- (7) 进行二维系数的反交错处理. 然后跳回第(2) 步进行处理; 程序流程如图 4 所示.

### 3.2.2 一维小波的实现步骤

- (1) 输入一维数组  $X$  和信号长度  $(i_0, i_1)$ .
- (2) 信号长度和 1 进行比较, 如果等于 1, 转(5) 处理; 如果大于 1, 转(3) 处理.
- (3) 对一维数组  $X$  进行信号周期性扩展.
- (4) 对扩展信号  $X_{ext}$  进行提升结构的小波变换.
- (5) 对  $i_0$  进行判断, 如果  $i_0$  是偶数则进行低通输出; 如果  $i_0$  是奇数则进行高通输出, 一维小波的流程图如图 5 所示.

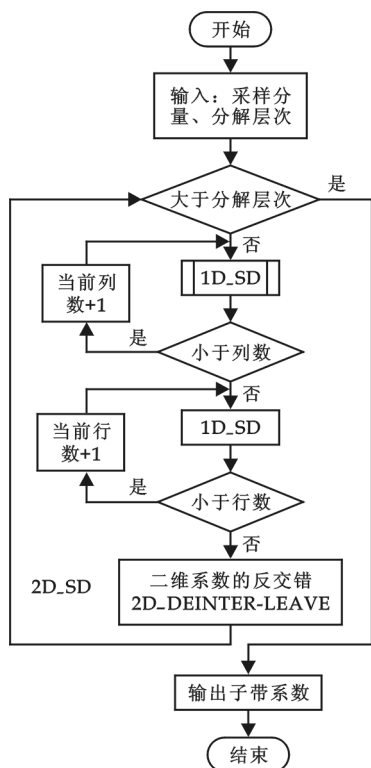


图 4 小波正变换的程序总流程图

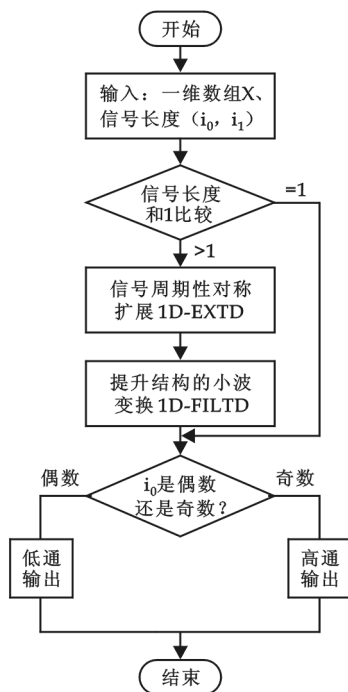


图 5 一维小波程序流程图

上述算法在 ADSP-BF533 上进行了编程与实现, 程序运行的硬件环境是 EZ-KIT Lite(ADSP-BF533)板, 软件环境是 Vis/ualDSP++ Environment6.0.

## 4 结束语

从实验可以看出, 在快速小波变换算法中只有加减操作和移位操作, 占用硬件资源较少; 对于  $16 \times 16$  位图像数据块的 JPEG2000 可逆整数  $5/3$  一维小波变换只需 784 个指令周期, 与其视频输

出接口指令周期 1 728 相比还有较大的剩余空间,可见利用该 DSP 芯片处理图像,能达到图像处理的实时性要求,且图像处理质量高.小波变换在 ADSP-BF533 上的算法设计与实现为无线网络的进一步发展提供了可行的算法,具有较为广泛的应用价值.

参考文献

[1] ISO/IECJTC1/SC29/WG1N505. Call for contributions for JPEG2000(JTC1. 29. 14, 15444):image coding system[Z],1997: 28-39.  
[2] [http://www.analog.com/UploadedFiles/Associated\\_Docs/892485982bf533\\_hwr.pdf](http://www.analog.com/UploadedFiles/Associated_Docs/892485982bf533_hwr.pdf)[EB/OL].  
[3] 成礼智.小波的理论与应用[M].北京:科学出版社,2004:230-232.  
[4] 亢 琰.小波提升算法在 JPEG2000 可逆变换中的应用与实现[J].航海电子工程,2007,127(2):43-44.  
[5] 陈武凡.小波分析及其在图像处理中的应用[M].北京:科学出版社,2008:8-56.

DESIGN AND REALIZATION OF WAVELET  
TRANSFORM ON ADSP-BF533

ZHANG Wei<sup>1</sup>, CHEN Juan<sup>2</sup>

(Department of Computer Science, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

**Abstract:** Selecting a fine ADSP-BF533 chip which belongs to the Blackfin DSP series of ADI corporation to act as process unit of image's collection, designing and realizing an arithmetic of wavelet transform based on ADSP-BF533. The results showed that the DSP chip can achieve real time's require of image process, and the quality of processed image is high, moreover, it can better solve the requirement of image coding in wireless network.

**Key words:** wavelet transform; dsp; ADSP-BF533

~~~~~  
(上接第 122 页)

RESEARCH AND IMPLEMENTATION OF INTERACTIVE
FEATURES IN VRML

YANG An-qi¹, QIAO Hai-chao¹, ZHANG Du-juan², JIA Wei-guang¹, TANG Jun¹

(1. School of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Department of Public Course, Xi'an Medical College, Xi'an 710021, China)

Abstract: Intended for a wide variety of 3D modeling languages, analyzed the features of commonly used modeling approach, summarized the benefits of VRML language compared to other 3D modeling language in the interactive programs, classified several interactive programs of VRML in programming complexity, built-in or reference, compared the pros and cons of sensor interaction, interactive scripting, and other interactive programs, and given in the application of them, achieved these interaction prgrams with examples. Finally, submitted a program which integrated a variety of interactive techniques to meet user needs in VRML virtual scene.

Key words: virtual reality; VRML; virtual scene interaction; sensor interaction; script interaction

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0128-03

关系数据库与 XML 的映射技术研究

王 炎

(陕西财经职业技术学院信息工程系, 陕西 咸阳 712000)

摘 要:目前的数据库多数是关系数据库,将关系型数据库同 XML 文档中的数据进行交换有着很强的现实意义.由于二者本身数据结构不同,XML 文档中的数据无法直接存储到关系型数据库中,需要将数据库中表的结构映射为标准的 DTD 或 XML Schema 文档,经过转化映射后 XML 文档就能够方便地访问、存储数据库并进行后续的处理,使 XML 文档和关系型数据库之间进行数据的交换和传递更加灵活,便于有效的进行数据管理.

关键词:XML 映射; 关系数据库; 模块驱动; 模型驱动

中图法分类号:TP311.132.3

文献标识码:A

0 前言

XML 是一种近年来流行的标准信息传输和数据转换格式,因为其独立于现有的数据库和编程语言,又具有平台无关性、自描述性、可扩展性、简单方便处理等优点,因此在数据库领域 XML 的有效存储和管理已成为研究热点.

目前的商务数据主要存在于关系数据库中,XML 和关系数据库之间转换却比较复杂.由于 XML 文件是基于文本的,而且可能包含许多重复的文本,因此有较高的压缩率.一个相当大的 XML 文件易于压缩为原来的五分之一甚至是十分之一,从而减少了网络通信量.XML 的核心作用体现为数据交换的共享标准格式,所以对关系数据库进行 XML 集成研究具有重大的现实意义.

1 关系数据库与 XML 之间的映射方法

根据映射关系的建立方式不同,数据库与 XML 之间的映射主要有两种方法:基于模板驱动的映射和基于模型驱动的映射,这两种映射都可以在 XML 文档和数据库之间转换数据.

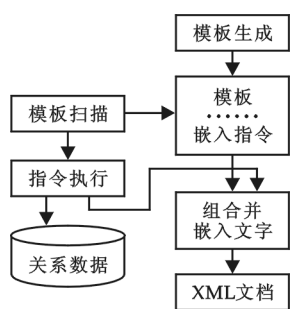


图 1 基于模板驱动的转换方法的构架图

1.1 基于模板驱动的映射

基于模板的映射方法并不是事先定义好 XML 文档与其他数据之间的映射关系,而是在 XML 文档中嵌入带参数的 SQL 命令,这些语句在数据交换过程中被系统所识别和执行,执行的结果被替换到指令所指的位置从而生成目标 XML 文档,并用数据传输诸如中间件等实体软件进行处理.图 1 给出了基于模板驱动的转换方法生成模板的构架图.

例如从数据库中获取商店陈列商品的信息,并以 XML 文档表示:

```
<? xml version="1.0" ?>
<libraryinfo>
<intro> The following goods is being display;></intro>
```

* 收稿日期:2010-01-10

作者简介:王 炎(1972—)女,陕西省礼泉县人,讲师,硕士,研究方向:数据库技术

```
<selectstmt>
Select bookname,bookcategory,price from library
</selectstmt>
<conclude> We hope some of these meets your nees</conclude>
</libraryinfo>
```

该模板中嵌入了一个 sql 语句,当用数据传输中间件进行处理时,每一个 select 语句都会被它的结果所代替,该模板产生的 XML 文档如下:

```
<? xml version= 1.0 ? >
< libraryinfo >
<intro> The following books is being display;></intro>
<Library>
< Bookname >wind</ Bookname >
< bookcategory > philosophy </ bookcategory >
< number >90</ number >
.....
</ Library >
<Conclude> We hope one of these meets your nees</Conclude>
</ Libraryinfo >
```

从该 XML 文档的产生可以看出基于模板的转换方法的好处在于转换步骤比较简单,只要给出 XML 模板就可以快速地生成相应的 XML 文档,其不足之处在于基于模板驱动的映射是一层浅层映射,以 XML 内嵌的 SQL 执行的数据结果集为依据,不涉及数据库赖以存在的关系模式,只是将关系数据库中的数据转换为 XML 文档模式,并没有提取任何关系模式,它舍弃了关系模式中的种种约束条件,因此是不能做反向转换的,即不能将 XML 文档转换为关系模式,基于模板的转换方法关键是要生成大量合理的模板,为此系统需要为用户提供一套生成模板的工具以及相应的指令执行程序.值得注意的是,当前诸如 Microsoft SQL Server 2005 等众多的产品都属于模板映射.

1.2 基于模型驱动的映射方法

当把数据从数据库传送到 XML 文档或把数据从 XML 文档传送到数据库时基于模型驱动的映射不是仅仅依赖内嵌 SQL 命令,而是通过一个具体的模型来实现.基于模型驱动的转换方法的架构如图 2 所示.基于对象的映射方法是将数据库中的数据映射为一棵对象树,根据规则将文档的层次结构映射为树状结构(通常是把文档中的元素定义为树的节点),然后将这些对象转换到 XML 文档中或相反,这种模型对于 XML 文档与面向对象数据库和层次数据库之间的映射是非常便利的.当与关系数据库进行映射时,可以利用传统的“对象-关系”映射技术来实现.对

对象关系映射包括两个步骤:首先 XML 模式映射为对象模式,然后对象模式再映射为数据库模式或相反,这两个映射过程经常结合起来充当一次直接的 DTD 与数据库模式的映射.元素通常对应了一个对象或属性或 PCDATA 对象(PCDATA 表示已解析字符数据,在这里指不需再解析的最小数据单元),它将 XML 文档用一棵对象树来表示.关系数据库的理论依据是关系模型,而 XML 文档的依据是 XML Schema 或 DTD 等.把关系数据库转换成 XML 文档时要把一个表或一个查询结果的数据插入到相应的位置即可,而把 XML 文档转换成数据库数据时只要把内容插入到相应的表中即可.目前有两种常用的模型——表格模型和数据专用对象模型.许多转换软件包用表格模型在 XML 文档和关系数据库之间传递数据,它把 XML 文档表示为一个单一的表格或者是表格的集合,这样的 XML 文档的结构可以用如下的形式来表示:

```
<database>
```

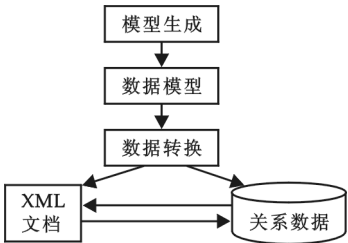


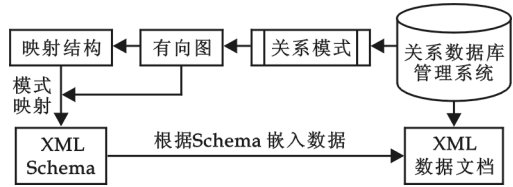
图 2 基于模型驱动的转换方法的架构图

```
<table>
<row>
<column1> </column1>
<column2> </column2>
</row>
</table>
</database>
```

这里关键字 table 在把数据从数据库传递到 XML 文档时表示一个单一的结果集,而把数据从 XML 文档传递到数据库时表示一个单一的表格或者视图数据. 专用对象模型把一个 XML 文档表示为由数据对象构成的树,每一个元素类型和对象对应,主要在面向对象和层次数据库中使用. 通过传统的关系-对象模型也可以映射到关系数据库中,基于模型的转换方法由于有了数据模型的支持,完全可以进行关系数据库和 XML 数据之间的双向转换,但是模型的引入也使得 XML 文档的结构受到了一些限制,一个 XML 文档必须符合模型所规定的机构才能将 XML 文档转换成其他类型的数据,而从其他类型数据转换得到的 XML 文档也具有某种结构特点,所以基于模型的转换方法的关键在于设计一个灵活的映射模型,同时该模型能够很好的表达关系数据库的各种约束. 与基于模板的转换方法相比,基于模型驱动的映射方法更适于异构数据库间数据的交换,关系数据库的理论基础是关系模型,XML 文档的依据是 XML 模式,因此关系数据库到 XML 的映射问题即为关系模式到 XML 模式映射的问题.

2 关系模式到 XML 模式的映射

在将关系模式映射为 XML 模式时,首先要得到 XML Schema,需要从具体的关系数据库中反求出关系模式,再根据关系模式重构其有向图,由有向图再生成映射的结构,根据映射结构和有向图将关系模式映射为 XML Schema;其次是根据得到的 Schema 从关系数据库中提取数据嵌入 XML 事例文档. 整个流程如图 3 所示.



算法的基本流程：
Input: 需要提取数据的关系数据库；
Output: 用 XML 格式表示的局部数据库中的数据和格式文档 XML Schema；
Step 1: 反求提取出关系模式；
Step 2: 重构实体完整性约束、参照完整性约束和用户自定义完整性约束；

图 3 关系模式映射为 XML 模式流程图

- 自定义完整性约束；
- Step 3: 根据模式重构生成映射结构；
 - Step 4: 根据映射结构和重构结果生成 XML Schema 模式；
 - Step 5: 根据得到的 XML Schema 模式从关系数据库中提取数据嵌入到 XML 事例文档；
 - Step 6: 输出以 XML 格式表示的局部数据库中的数据和 XML Schema 格式文档。

3 结束语

随着 Web 的广泛应用,XML 正发挥着越来越重要的作用,如何在数据库中有效地存储 XML 文档已经成为人们研究的热点,但由于其本身的结构和目前广泛使用的关系数据库不匹配,XML 和关系数据库的结合一直没有很好的解决方案. 本文中在模型映射法的基础上提出了一种简单的 XML 文档映射为关系数据库的方法. 通过这种映射机制可以进一步促进电子信息的数据交换,同时也为数字图书馆与外界的信息交换提供了技术支持,为网络信息的管理提供了新思路.

(下转第 142 页)

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0131-04

SMS 自动回复在企业销售平台中的设计与实现

王 刚, 张 鹰, 潘 刚, 李孝杰
(西华师范大学计算机学院, 四川 南充 637002)

摘 要:研究了如何在企业销售平台中使用短信自动回复功能以实现信息的快速传递,以 Visual C++6.0 作为开发工具,借助 GSM MODEM 之类的设备,使得服务器能够根据短信内容自动进行回复,所设计的系统实际运行表明,服务器终端能自动回复大部分查询类的短信信息,同时对非查询类短信也可以人工服务,解决了很多公司的业务人员与公司联系不便、实时性差、语音联系又过于昂贵的问题.

关键词:PDU 编码; AT 指令; 短信猫; 串行口; GSM

中图分类号:TP315 **文献标识码:**A

0 前言

SMS 是 Short Message Service 的英文缩写. 手机服务主要有电话语音服务和短信服务(SMS)两种, 后者的价格要比前者低很多. 在公司的一些业务中, 公司一般是通过打电话的方式去联系员工, 但是当员工很多及业务量很大时这种方式由于价格高、及时性差而影响到了企业效率. 短信服务虽然便宜, 但是操作复杂使用不方便. 经过分析发现, 销售员工主要是向相关管理人员查询产品的规格、价格、优惠情况等信息. 本系统中, 服务器对销售人员的短信内容进行分析, 如果是查询类的短信, 系统编辑短信息内容并借助 GSM MODEM 设备通过串行口自动回复短信; 如果是非查询类的短信, 系统则转入人工服务模式, 并提醒相关管理人员进行处理. 销售人员可以及时地获取所需信息从而大大提高企业的运行效率^[1].

1 PDU 编码与解码

目前, 发送短消息常用 Text 和 PDU(Protocol Data Unit, 协议数据单元)模式. 使用 Text 模式收发短信代码简单, 实现起来十分容易, 但是不能收发中文短信, 主要用于欧美地区. 而 PDU 模式不仅支持英文短信, 也能发送中文短信.

PDU 模式收发短信共有 3 种编码方式: 7-bit 编码、8-bit 编码和 UCS2 编码. 7-bit 编码用于发送普通的 ASCII 字符. 8-bit 编码通常不能在手机上显示, 一般作为数据信息, 用于发送数据消息如图片、铃声. UCS2 编码是将每个字符(1~2 个字节)按照 ISO/IEC10646 的规定, 转换为 16 位的 Unicode 字符. 要发送中文只能用 UCS2 编码. PDU 串的用户信息段最大容量是 140 字节, 3 种方式下可发送的最大字符数为 160、140、70^[2].

下面通过例子说明 SMS 的中文编码过程^[3].

发送短信息: 短消息中心地址(SMSC)号码是 13800260600, 对方号码是 13990831020, 消息内容是“你好!”, 编码过程如表 1 所示.

* 收稿日期:2010-03-16
作者简介:王 刚(1985—),男,山东省肥城市人,在读硕士生,研究方向:信息管理系统
基金项目:西华师范大学大学生科技创新基金项目(42708081)

表 1 PDU 编码

编码	字节数	说明
08	1	SMSC 号码的长度为 8 个字节(包括 91)
91	1	国际格式号码表示前面加‘+’
68 31 08 20 06 06 F0	7	SMSC 地址 13800260600,补‘F’凑成偶数个,然后奇偶位互换
11	1	基本参数(TP-MTI/VFP)11 表示发送,84 为接收,TP-VP 用相对格式
00	1	文件头字节,消息基准值(TP-MR) 0
0D	1	被叫号码长度共 13 个十进制数(不包括 91 和‘F’)
91	1	国际格式号码表示在前面加‘+’
68 31 99 80 13 20 F0	7	目标地址(TP-DA)13990831020,补‘F’凑成偶数个,然后奇偶位互换
00	1	协议标识(TP-PID) 是普通 GSM 类型,点到点方式
08	1	00: 7B IT 08: UNICODE 10: 8B IT,这里表示用户信息编码方式(TP-DCS) UCS2 编码
00	1	有效期(TP-VP) 5 min
06	1	用户信息长度(TP-UDL) 实际长度 6 个字节
4F 60 59 7D 00 21	6	用户信息(TP-UD)“你好!”

从手机发出的 PDU 串可以是:08 91 68 31 08 20 06 06 F0 11 00 0D 91 68 31 99 80 13 20 F0 00 08 00 06 4F 60 59 7D 00 21.

根据 PDU 编码规则,UCS2 码采用的是 16 位双字节的编码方式. gsmEncodeUcs2 函数用于 UCS2 编码, gsmDecodeUcs2 函数用于 UCS2 的解码,如图 1、图 2 所示. 在 Windows 系统中,可以简单地调用 API 函数实现编码和解码. 如果没有系统支持,则只能通过查表法获得.

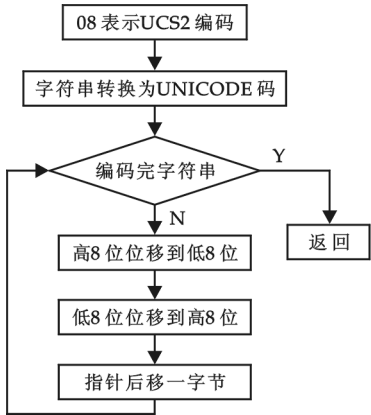


图 1 gsmEncodeUcs 2 函数工作图

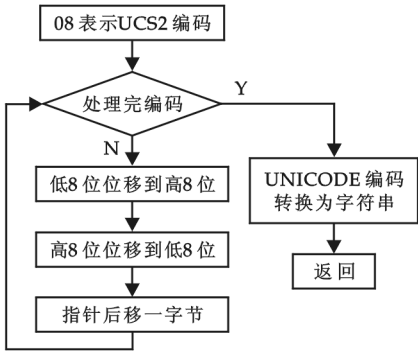


图 2 gsmDecodeUcs 2 函数工作图

2 系统设计与实现

GSM 是一种无线数字蜂窝通信系统网络规范,常用的频率为 900 MHz,1 800 MHz,1 900 MHz. 中国的 GSM 网采用的是双频,主要使用 900 MHz 和 1 800 MHz 这两种频率. 除了 GSM 网外,CDMA、TD-MA、PHS、PDC 等都支持 SMS,因此 SMS 是一项普及非常广的业务^[4]. 经过编码的 PDU 串中包括接收短信的短消息实体的手机号码及处理信息的服务中心号码.

SMS 系统采取的是存储转发机制,用户发送的短消息通过无线网络先存储在短信服务中心,如果接收短信的用户不在服务区或没有开机不能接收短信,则短信一直存储在短信服务中心,同时不断地检测用户是否出现,待用户出现后 SMSC 将短信转发给短信息实体,这时短信中心会向发送方短信实体显示发送结果状态. SMSC 负责基站与短信息实体间的中继、存储、转发的工作,实现事务处理能力及信令连接控制部分,并实现短信息业务管理业务以及高层的短信息发送接收功能^[5].

不同短信的传送是相互独立的,传送只与用户和 SMSC 有关,基于这样的系统因此能够保证很高的精确度,实时性较好,并且不与语音业务相冲突.

本系统以 Visual C++6.0 作为开发工具,借助 GSM MODEM 之类的设备,开发了这套用于企业业

务人员通过手机短信访问服务器,服务器根据短信内容进行自动回复从而获得所需信息的软件. GSM MODEM 通过串行口与服务器相连,服务器通过串行口将 SMS 传送给 MODEM,MODEM 再将短信通过无线网络传至 SMSC.

2.1 发送接收缓冲区

短消息是通过串行口进行操作实现的,为了避免大量通信资源引起的通信端口堵塞,系统一方面通过设置的定时器检测是否有短信息传入,将其放入接收队列中,按 FIFO 的原则对信息进行处理,将处理结果放入发送队列;另一方面,系统定时扫描发送队列,并按 FIFO 的原则将 SMS 发送给相关的短信息实体.这样更好的利用了系统资源,按照先进先出的原则对短信息进行处理较好的解决了大批量的信息处理过程中所遇到的问题,增强了系统的稳定性,使系统的运行效率得到提高.

2.2 系统设计

本系统使用的 MODEM 由短信收发模块及单片机(MCU)组成.短信收发模块负责 GSM 基站与 MCU 之间的通讯,MCU 负责 MODEM 和服务器的通信,同时负责短信收发模块的相应动作.所使用的 MODEM 的核心模块由 WAVECOM Q2403A 模块组成,支持双频即使用 EGSM 900 MHz 与 GSM 1 800 MHz,基于 RS-232 接口,因此跟普通手机相比效率较高,稳定性较好.用户常用两种方法进行短信猫开发的应用,一种是基于底层的开发模式,即通过串行口用 AT 指令驱动短信猫收发短信,这种方法需要对 AT 指令相当熟悉才行;另一种是使用 MODEM 厂商基于串口 AT 指令集成的应用开发包,用户操作很简便,只需直接调用短信收发 API 即可^[6].

通过 WINDOWS 自带的超级终端来检测 MODEM 的运行情况.将 COM 口的每秒位数设为 9 600,数据位设为 8,奇偶校验为无,停止位为 1,数据流控制设为无.输入 AT,回车,显示“OK”则链接正常,显示“error”表示连接异常^[7].

计算机可以直接通过串行口下达 AT 命令控制 SMS 的发送、接收、管理.AT 指令是计算机操作 MODEM 的唯一途径,各个厂商的 AT 指令可能不尽相同,但是变化不会特别大,如:

AT+CMGF=0; //设置 SMS 编码方式为 PDU 格式,如果为 1 则为文本格式

AT+CMGR=1; //设置读取第一条短信,如为 6 则为读取第 6 条短信

为了能够读取短信猫当前接收的短信,在获取短信内容时实时将短信删除.这样,短信猫中就没有已存短信了,当从 MODEM 中读取短信息时,始终获得的都是最新的短信猫接收的短信.为了避免因为使用了不同的 MODEM 所造成的不便,本系统设置了一个获取短信猫使用的短信号、波特率、机器号码等信息的模块,并将这些信息存放在一个文件中^[8].系统运行过程如图 3 所示^[9].

以下是部分核心代码:

// AllData 为短信猫里的信息 Phone 为电话号码, MessageText 为短信内容

AllData = (char *) GSMModemSMSReadAll(0); //0 表示实时删除短信猫中的信息

if (AllData != NULL) //获取短信内容及电话号码的总长度 Len

{int Num = 0,Content = 0;int phonenum = 0 ; //一个电话号码和一条短信

for(int i=0;i<Len;i++)

{if (AllData[i] == '|') {phonenum+=1;}if(phonenum == 0) {……} //获得手机号码

else if(phonenum==1 && AllData[i] != '|') {……} //获得短信内容

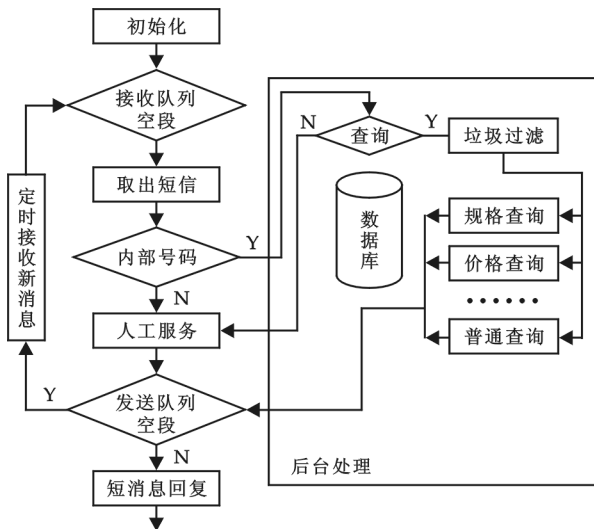


图 3 系统运行图

```
if(phonenum==3 && AllData[i-1]=='|')
{ strPhone.Format("%s",number);strNote.Format("%s",msgContent);
.....//将电话号码及短信内容转换为字符串
} } .....//用 m_AdoConn 连接数据库
sql.Format("select * from tb_phonebook where 电话号码='%s'",strPhone);
if(! m_AdoConn.m_pRecordset->adoEOF)
{ m_Name = (char*)(_bstr_t)m_AdoConn.m_pRecordset->GetCollect("姓名");
if("CX"==str.Left(2)){.....} //strNote 的前两个字符是否为 CX,是则进入自动回复模块
else{.....} //不是则进入人工服务模块
} else m_Name = "新号码";.....//进入人工服务模块
```

3 结束语

短信服务高效、经济、快捷,在很多行业都能发挥自己的优势.但是手机编写短信往往比较慢,而且麻烦,这给人们带来了很大的不变.本系统以 Visual C++6.0 作为开发工具,使用串口发送短信,将手机与计算机紧密联系起来.由于本系统将手机短信应用于企业的业务管理,服务器终端能自动回复大部分查询类的短信息,同时对非查询类短信也可以人工服务,从而解决了很多公司的业务人员与公司联系不便、实时性差、语音联系又过于昂贵的问题.

但是随着 MMS(Multimedia Messaging Service)的发展,彩信业务的发展成为必然.本系统目前不能将文本、图像、声音、视频等集成在一起,这是本系统在以后重点研究的一个方向^[10].

参考文献

- [1] 潘峥嵘,徐猛.基于 GSM 短消息的水渠水位自动测报系统[J].计算机工程,2007,33(7):234-236.
- [2] 管恩花,尚传进,张晓峰.VC++实现 PC 通过串口收发手机短消息[J].计算机应用研究,2005,22(8):215-219.
- [3] 沙泉.基于嵌入式 Linux 的短信收发系统设计[J].微计算机信息,2007,23(35):90-92.
- [4] 聂捷楠,葛波,任伟.基于手机短信的电子商务平台设计与实现[J].微计算机信息,2006,22(27):220-222.
- [5] 杨子华,胡倩,凌江荣.基于智能手机平台的 SMS 系统设计与实现[J].通信技术,2007,40(9):70-72.
- [6] 刘通良,潘仕彬.核环境下基于 GSM SMS 的无线通信平台的实现[J].核电子学与探测技术,2007,27(6):1 252-1 255.
- [7] 谢春祥,张虹,聂余满.基于 GSM/GPRS 的终端式短信平台开发[J].计算机工程与设计,2007,28(7):1 680-1 729.
- [8] 李言,李伟明,李贺.Visual C++项目开发全程实录[M].北京:清华大学出版社,2008:74-106.
- [9] 史永,杨英,陈强,等.面向自动回复的公交 SMS 平台的研究和实现[J].计算机工程,2007,33(21):252-254.
- [10] 王德文,朱永利,邸剑,等.面向电力系统实时通信的 MMS 协议[J].电力自动化设备,2009,29(27):101-104.

DESIGN AND IMPLEMENTATION OF THE SALES PLATFORM BASED ON SMS AUTOMATIC REPLYING

WANG Gang, ZHANG Ying, PAN Gang, LI Xiao-jie

(College of Computer Science, China West Normal University, Nanchong 637002, China)

Abstract: This paper studies how to transfer information rapidly by using SMS automatically replying in Sales Platform. The system takes Visual C++ 6.0 as the platform, so the servers can replay SMS automatically by using GSM MODEM according to the text of SMS sent by sales. The results show that the servers can reply almost all messages automatically if the message is sent for querying. Or, the system will transfer into the labor service mode. The problem of inconvenience in companies, poor real-time and high cost using calling is resolved.

Key words: PDU; instruction of AT; GSM modem; serial port; GSM

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0135-03

编译原理理论在 C 程序题自动评分系统中的应用

赵 晓¹, 刘学锋², 王晓霞¹

(1. 陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安飞机工业有限责任公司, 陕西 西安 710089)

摘 要:结合陕西科技大学的教学实际情况提出了一种基于编译原理理论的 C 程序题自动评分算法,在比较结果的评分方法基础上,设计了动态评阅与静态评阅相结合的方法.由于编译原理的知识比较成熟,所以本系统的评分结果更加公正、准确,而且避免了人工评阅因主观因素而出现的偏差.

关键词:编译原理; C 程序题; 动态评阅; 静态评阅

中图分类号:TP311.52 **文献标识码:**A

0 前言

众所周知,C 语言的学习,不但要加强理论知识的学习,更要注重学生实践应用能力的培养,而在采用已有上机考试环境对 C 语言考核时,大多数仅涉及选择题、填空题和程序改错题,对程序设计题自动评分主要采用的是结果评分法.这种评分机制显然是不科学、不公平的,程序由于一个很小的错误就将导致一个几近正确的程序无法运行,从而考生将丢失全部分数.这一评分结果自然不能反映出考生的真实水平,而且与传统人工阅卷中的评分原则是不相一致的.作者结合所在学校陕西科技大学的教学实际情况提出了一种基于编译原理理论的 C 程序题自动评分算法,在比较结果的评分方法基础上设计了动态评阅与静态评阅相结合的方法,使得评分结果更加公正、准确.

1 编译原理的理论基础

1.1 词法分析与语法分析

依据编译原理的理论知识,编译原理的第一个阶段词法分析是将源程序进行扫描和分解,识别为一个一个的单词,并生成 TOKEN 文件;在语法分析阶段将词法分析程序生成的 TOKEN 文件用作语法分析的输入数据,以确定整个输入程序是否构成语法上正确的“程序”^[2].这一阶段是编译原理的核心部分,基于这一理论基础本文提出了实现 C 程序题的自动评分系统.

在语法分析阶段应尽量发现更多的语法错误,并指出各错误的位置,还要对错误进行相关处理.语法分析中的错误处理遵循以下原则:

- (1)发现错误并校正错误,校正的目的是为了使语法分析能进行下去;
- (2)使错误局部化,使语法分析程序跳过的语法成分最小;
- (3)准确报错,减少重复信息与株连信息.

1.2 正规表达式

正规表达式(Regular Expression)是指一个用来描述或者匹配一系列符合某个句法规则的字符串的

* 收稿日期:2010-04-10

作者简介:赵 晓(1978—)女,陕西省西安市人,讲师,硕士,研究方向:数据库技术、数据挖掘、人工智能
基金项目:陕西科学大学自选项目(项目编号:ZX08—22)

单个字符串。在很多文本编辑器或其他工具里,正规表达式通常被用来检索或替换那些符合某个模式的文本内容,许多程序设计语言都支持利用正规表达式进行字符串操作。基于正规表达式在处理动态文本时具有的灵活性,本系统借助其实现程序的静态评阅。

例如,要检查一个程序中的 for 语句,常用形式为:for(express1;express2;express3),用正规表达式可以有效地表示,其形式如下:

```
for\(([\w;]*);([\w;]*);([\w;]*)*\);\)
```

在表达式中,用问号标记的分组是可选的,刚好能够准确的表达原意。

输入和输出语句所对应的正规表达式表示如下:

```
scanf\("( \%d(, \%d)?", &\w+, (? (1)(, &\w+)) \)\)
```

```
printf\("( \%d(, \%d)?", \w+, (? (1)(, \w+)) \)\)
```

因为篇幅所限其他知识要点的正规表达式的表示形式不再一一描述。

利用正规表达式描述程序的得分知识要点,在自动评分系统中进行匹配的方法具有灵活性、动态且准确度高的特点。

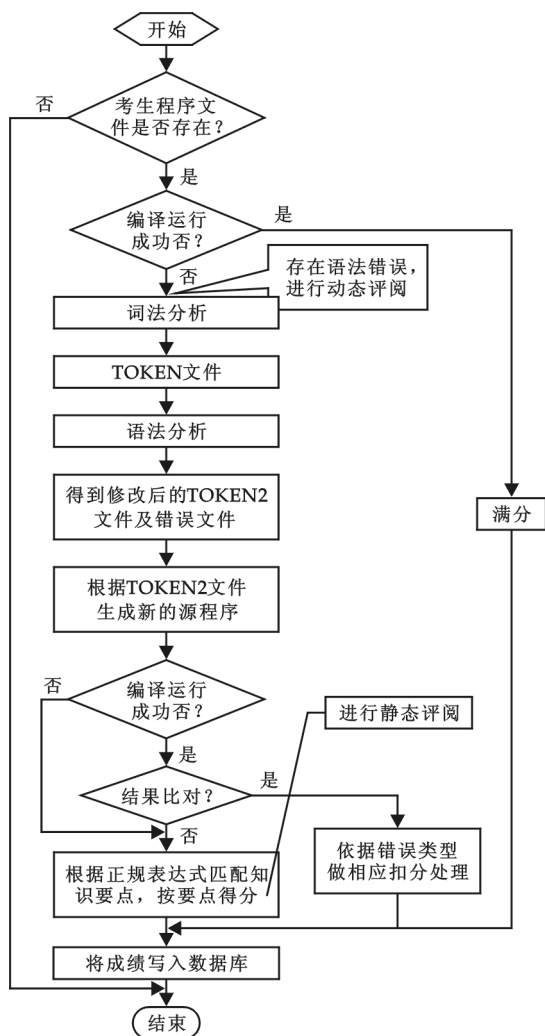


图 1 阅卷流程图

误文件。

(3)调用转换程序将修改后的 TOKEN 文件生成新的与原程序不同的考生程序。

(4)调用 TCC 程序以命令行方式对新程序进行编译连接。

(5)编译连接成功,运行新程序的执行文件,并调用 API 函数控制程序运行,以防由于死锁的发生导

2 系统的实现

2.1 程序评阅的流程图

程序评阅的基本思路为:在比较结果的评分方法基础上,将动态评阅与静态评阅相结合实现自动评分系统。具体过程是:如果学生有上交的程序,则首先编译、运行程序,如果运行成功则得满分,否则借助算法进行动态评阅并对错误进行修改和记录,如果可以编译、运行程序则根据存在的错误情况适当扣分;如果动态分析后程序仍不能编译、运行则采用静态分析法直接对程序代码进行分析,即知识要点的分析,依据答对的知识要点给出相应的分数。程序题的阅卷流程图如图 1 所示。

2.2 评阅实现的核心步骤

2.2.1 结果比对

利用数组定义一组测试数据,分别执行程序,并将执行结果和答案进行比对,如果都正确则给出满分的成绩,否则转到下一级的评判。

2.2.2 动态评阅

当考生的程序不能成功运行时说明程序存在语法错误,自动评阅转到动态评阅处理。动态评阅的实现依据编译原理的词法分析和语法分析,对考生程序进行以下的处理:

(1)对考生源程序进行词法分析。扫描源程序,生成 TOKEN 文件。

(2)根据 TOKEN 文件进行语法分析。在保证不对考生程序正确部分产生破坏的前提下,尽最大可能将考生程序修改正确,生成修改后的 TOKEN 文件,并保存错

致系统崩溃;编译失败则退出动态评阅过程,转为静态评阅。

(6)对新程序的运行结果进行检测,若有结果,则转去进行结果比较,若无结果则转去进行静态评阅。

2.2.3 静态评阅

对于不能编译运行的考生程序,本系统依据正规表达式描述的知识要点进行匹配。知识要点分析的主要思想是:在录入考试题目要求的同时将考题答案所对应的知识要点一并录入,在考生所提交的答案不能正常运行时,用知识要点数据表中的知识要点信息和考生答案进行匹配,以评判考生程序答案中是否包含了考试所要求的知识要点信息。

知识要点分析的匹配算法如下:

第一步:调入并打开考生程序文件;

第二步:读出文件中的题号;

第三步:根据题号打开知识要点信息表,获取知识要点信息数据;

第四步:对考生程序进行预处理;

第五步:逐条对考生程序和相关知识要点信息进行匹配,直到该题对应的要点信息数据表结束。

3 结束语

本文在结果对比的评分基础上,设计并提出了动态评阅与静态评阅相结合的程序题评阅方法,其中静态评阅的实现借助正规表达式,使得评分结果更加准确、公平。动态评阅方法的引入避免了多数考生因编程中的很小失误而导致大量丢分的问题;而通过静态检查,可根据程序中的知识点数给出相应分数,即使错误严重或结果不正确的程序也能得到应得的分数,使评分结果更加接近于人工阅卷。整个算法的实现原理是编译原理知识,因为编译原理的知识比较成熟,所以本系统通过实际的测试表明评分的准确性非常高,而且避免了人工评阅因主观因素而出现的偏差。

参考文献

- [1]谭浩强. C程序设计(第三版)[M]. 北京:清华大学出版社,2005.
- [2]陈火旺. 程序设计语言编译原理(第三版)[M]. 北京:国防工业出版社,2004.
- [3]孙 坤. C语言上机考试及自动评分系统的研究与实现[D]. 沈阳:沈阳工业大学硕士学位论文,2005.
- [4]贾电如,李阳明. 基于语句结构及语义相似度计算主观题评分算法的研究[J]. 信息化纵横, 2009,(5):5-7.
- [5]朱征宇,苑昆峰. 一种基于最大权匹配计算的信息检索方法[J]. 计算机工程与应用,2007,43(33):176-179.

COMPILER PRINCIPLE THEORY APPLY IN AUTOMATIC GRADING SYSTEM OF THE TEST PROBLEM OF C

ZHAO Xiao¹, LIU Xue-feng², WANG Xiao-xia¹

(1. School of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; Xi'an Aircraft Industry Company, Xi'an 710089, China)

Abstract: According with the teaching actual situation of Shaanxi University of Science and Technology, we proposed a automatic grading algorithm of the test problem of C program based on compiler principle theory, and the basic theory which is designed the grading system depend on method that is dynamic judging and static judging based on grading with result comparison. Because the compiler principle knowledge is quite mature, this grading result is fairer, accurate, moreover that avoided the deviation which was caused by the subjective factor of artificial judging.

Key words: compiler principle; test problem of C program; dynamic judging; static judging

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0138-05

中国 LED 产业技术专利分析

文尚胜¹, 王保争¹, 王庆涛², 张剑平¹

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640; 2. 华南理工大学图书馆, 广东 广州 510640)

摘 要:选择“七国两组织”中文专利数据库,采集 1985 年 1 月 1 日至 2008 年 12 月 31 日期间的 LED 产业技术专利文献并建立专利数据库,再选择广东专利信息服务平台分析系统分别从专利申请总量、重点专利技术和重点专利持有人等方面对 LED 产业技术专利进行了深入的分析,并对比分析了中国 LED 产业技术专利的现状,提出了发展我国 LED 产业技术专利的策略。

关键词:国际专利分类号;专利数据库;专利分析

中图法分类号:TN304 **文献标识码** A

0 引言

发光二极管(LED)是全球电子产业的前沿和热点,LED 具有耗电量小、寿命长、反应速度快、体积小、无污染等特点,是半导体照明的新一代光源,对于节能减排具有举足轻重的作用,并在国际上受到了极大的关注^[1-5]。

美国市场调研公司 Strategies Unlimited 预计,到 2010 年,高亮度 LED 市场将达到 83 亿美元,比 2005 年提高了两倍^[6]。美国和日本在 LED 新产品与新技术领域具有创新优势,主要从事最高附加值产品的生产;欧洲则在 LED 应用技术领域的开发和吸收最新技术转换方面拥有优势,其产品的附加价值较高;中国台湾地区在近 10 年中迅速崛起,在 LED 芯片产量和 LED 封装方面占据了全球第一的位置。日本、美国和欧洲这些全球 LED 技术与产业核心国家或地区始终处在激烈的竞争之中,它们之间的差距处于不断的动态变化之中。

专利是能够反映科学技术发展水平最新动态的情报文献^[7,8]。我们选择“七国两组织”中文专利数据库为检索源,采取选择检索项、寻找检索关键词及搭配、确定 IPC、甄别同族专利、关注引证专利、排除杂项等检索策略,对中国 LED 产业技术专利申请情况开展了检索。然后,选择广东专利信息服务平台分析系统,对检索出来的中文专利进行深入的分析。从专利申请总量、重点专利技术主题和重点专利持有人等方面对我国 LED 产业技术专利的态势分析,可以揭示我国 LED 产业技术专利的现状、竞争格局和发展趋势,从而为相关企业单位技术人员进行技术开发提供参考。

1 中国 LED 产业专利申请总量及其年度申请趋势分析

截至 2008 年 12 月 31 日,中国的 LED 相关专利申请共 26 156 件,其中国内申请量为 22 122 件,国外来华申请量为 4 034 件,主要涉及 LED 原材料、LED 设备、LED 驱动电路、LED 外延技术、LED 芯片、LED 封装技术及 LED 应用等领域。在中国 LED 技术相关专利中,发明专利只有 9 602

* 收稿日期:2010-02-16
作者简介:文尚胜(1964—),男,湖北省武穴市人,副教授,博士,研究方向:半导体照明技术
项目基金:国家 863 计划项目(2006AA03A160)、广东省科技计划项目(2005B50101005、2007A010500011)

件, 占有中国 LED 技术专利的 37%, 实用新型所占比例为 63%.

从 LED 整体技术领域专利的逐年分布情况来看, 从 1985 年开始就有相关专利申请. 从 1985 年至 2001 年, 相关专利技术的发展一直比较缓慢, 处于基础理论研究阶段, 专利申请量极为有限. 从 2001 年开始 LED 专利申请数量开始逐年增多, 特别是 2006 年以后, 增幅异常明显, 至今仍保持高速增长态势. 图 1 中 2007 年后专利申请数量快速下降, 是因为专利的审查延迟公开所致, 对于具体数量还需要进一步观察. 但从近几年的趋势来看, 预计我国 LED 专利申请数量将持续快速增长.

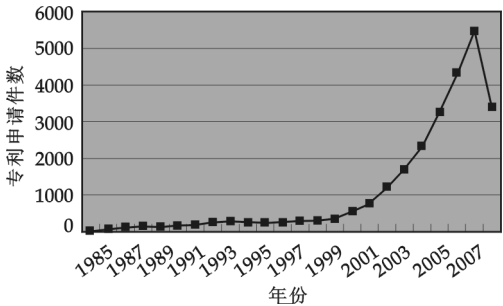


图 1 我国 LED 历年专利申请情况

2 中国 LED 产业专利申请国家和地区分布情况分析

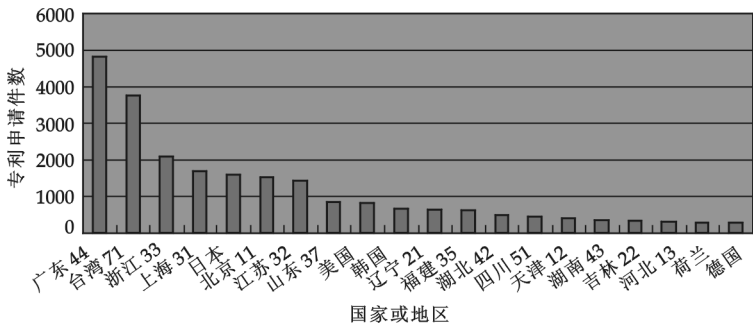


图 2 我国 LED 技术专利重点申请国家或地区的分布

从图 2 可知, 在国内 LED 整体技术领域, 从专利申请量看, 国内申请量中, 广东为 4 798 件, 台湾为 3 749 件, 浙江为 2 080 件, 上海为 1 684 件, 北京为 1 529 件, 江苏为 1 430 件. 广东的专利申请量最大, 占中国总申请量的 18.4%, 说明广东省拥有成熟的 LED 产业和研发基础. 国外来华申请专利数量最多的国家为日本, 专利申请数量为 1 590 件, 其他申请量比较多的国家为美国(815 件)、韩国(669 件)、荷兰(296 件).

表 1 国内 LED 技术申请前五位地区申请人类型情况

	专利数	个人	大专院校	科研单位	工矿企业	机关团体	其他
国内	22 122	10 042	1 569	342	8 807	44	1 318
广东	4 798	2 208	138	10	2 219	1	222
台湾	3 749	1 113	6	69	2 393	2	166
浙江	2 080	1 236	127	8	610	3	96
上海	1 684	341	332	45	867	3	96
北京	1 529	595	282	63	439	5	145

在属于国内的 22 122 件 LED 专利申请中, 广东省共有 4 798 件, 位列国内排名第一位, 其中非个人申请人(大专院校、科研院所、企业以及联合)有 179 个, 占总申请量的 54.0%. 与广东、上海、浙江以及北京相比, 台湾省的企业申请量数量最多, 占台湾总申请量的 63.8%, 台湾省的企业申请比例比较合理, 生产主体的技术比较容易投入实际生产. 在国内 LED 整体专利技术领域还是以广东为主导, 其次是台湾、浙江和上海. 我国正处于从 LED 低端技术向高端技术转变的关键阶段, 在未来几年国内 LED 产业将有很大的发展潜力, 只要广大 LED 企业加大研发力度, 坚持走自主创新的发展道路, 我国 LED 产业一定可以实现跨越式发展.

表 2 中国国内 LED 重点专利申请人及申请量

排名	公司名称	专利持有量
1	富士康集团(台湾)	603
2	鹤山丽得电子实业有限公司(广东江门)	264
3	友达光电股份有限公司(台湾)	207
4	亿光电子工业股份有限公司(台湾)	144
5	宁波安迪光电科技有限公司(浙江宁波)	111
6	汪铁良(北京)	87
7	浙江大学(浙江)	68
8	财团法人工业技术研究院(台湾)	67
9	宏齐科技股份有限公司(深圳)	61
10	北京巨数数字技术开发有限公司(北京)	56

3 中国 LED 产业专利申请人分布情况分析

在我国国内 LED 整体技术领域,对专利申请量排名前 10 的申请人进行分析,结果如表 2 所示.从专利申请量排名看,排在第一位的是台湾富士康集团,拥有 LED 专利 603 件;其次是广东江门的鹤山丽得电子实业有限公司,拥有 LED 专利 264 件;随后是台湾的友达光电股份有限公司,拥有 LED 专利 207 件;其他申请人专利持有均在 50 件以上.

在国外来华申请 LED 整体技术领域,对专利申请量排名前 10 的申请人进行分析,结果如表 3 所示.从专利申请量排名看,排在第一位的是韩国三星集团,拥有 LED 专利 349 件;其次是荷兰飞利浦集团,拥有 LED 专利 285 件;随后是日本夏普集团,拥有 LED 专利 157 件.

表 3 国外来华 LED 主要专利申请人及申请量

排名	公司名称	专利持有量
1	三星集团(韩国)	349
2	皇家飞利浦电子股份有限公司(荷兰)	285
3	夏普株式会社(日本)	157
4	LG. 飞利浦 LCD 株式会社(韩国、荷兰)	112
5	LG 集团(韩国)	105
6	索尼株式会社(日本)	94
7	松下电器产业株式会社(日本)	73
8	奥斯兰姆奥普托半导体有限责任公司(德国)	64
9	3M 创新有限公司(美国)	58
10	三洋电机株式会社(日本)	47

4 中国 LED 产业专利重点技术主题分析

图 3 为中国 LED 各产业链所占专利数量的比较,从图中可以看出中国 LED 专利主要分布在应用方面,其次是封装方面,这说明了中国 LED 技术专利集中于产业链的下游,这也从一个侧面反映了我的 LED 产业国际分工上处于产业链的下游,而在上中游的外延芯片方面,中国 LED 技术专利所占比例就很低,特别是外延方面,在所有的产业链中所占比例最低,上游产业和国际先进水平相差

很大.

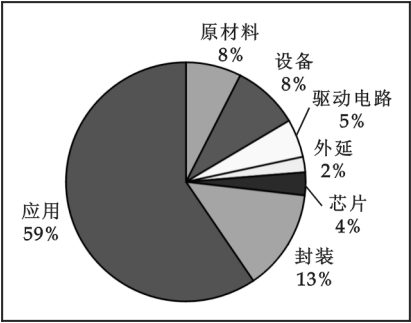


图 3 中国 LED 各产业链所占专利数量比较

从表 4 可以看出在我国 LED 技术领域中,光发射的半导体器件、固定装置的光源、使用光源带或串的装置或系统专利申请量占据前 3 位,其中光发射的半导体器件专利申请数量最多,占有所有中国 LED 技术专利的 10.2%,远远多于其他技术领域.另外,专利申请量前 10 位的技术领域大都涉及 LED 产业的应用领域,这和前面分析的应用领域在所有产业链中占较大比例相吻合.

5 总结和建议

5.1 中国 LED 专利现状总结

- (1)在申请类型上,中国 LED 产业实用新型类专利多,发明专利少,技术含量低,实用性不高.
- (2)从专利申请的省别来看,我国 LED 技术领域专利申请主要集中于广东、台湾、浙江、上海、北京、江苏等东南沿海地区.

(3)在申请人类型上,我国 LED 产业的专利申请人以个人为主,企业申请所占比例不是很高。

(4)从专利重点持有人来看,排名前几位的都是外国公司和台资公司(富士康集团,三星集团,皇家飞利浦电子股份有限公司,鹤山丽得电子实业有限公司,友达光电股份有限公司,夏普株式会社),没有一家大陆的企业,大陆企业在 LED 技术专利方面不占优势。

(5)从专利申请的发展态势来看,我国 LED 技术专利申请起步比较晚,在 2000 年以前发展一直都很缓慢,每年的申请量不超过 500 件,从 2000 年开始申请量迅速增长,而国外早在 20 世纪 90 年代初期 LED 专利申请量就开始迅速增加。

表 4 中国 LED 技术专利申请排名前十位的技术领域

排名	技术主题	数量
1	光发射的半导体器件 H01L33	2657
2	固定装置的光源 F21S8	911
3	使用光源带或串的装置或系统 F21S4	874
4	用于一般电光源的电路装置 H05B37	753
5	照明设备的冷却或加热装置 F21V29	740
6	可变信息的指示装置 G09F9	691
7	与除阴极射线管以外的指示器连接的控制装置和电路 G09G3	590
8	带有机内电池装置的照明设备 F21L4	558
9	控制来自独立光源的光的强度、颜色、相位、偏振或方向的器件或装置 G02F1	561
10	照明装置的系统 F21S2	314

(6)产业链分布不均匀,我国 LED 上游技术的专利数量不多,专利主要集中在中下游领域,封装与应用占了大多数,而占整个产业链主要利润的上游领域外延与芯片技术不成熟,因此我国 LED 产业在上游技术领域竞争力有限。

5.2 我国 LED 产业专利战略的建议

(1)重视 LED 专利布局.近年来我国 LED 的专利数量上升很快,同时外国持有人的 LED 专利数量也上升较快,但是我国 LED 持有人的 LED 专利技术构成并不健全,基本上集中在利润较低的 LED 封装及 LED 应用等中下游产业链,而外延生长和芯片制造上游专利数量较少,而且很大部分被外国持有人所掌握。我国企业要在 LED 领域有所作为且在激烈的竞争中不被外国企业所淘汰,必须要在 LED 行业发展战略规划上更加重视 LED 的研发,特别是注重 LED 外延生长和芯片制造等上游产业链专利的研发。

(2)提高 LED 产业化程度.我国有相当一部分专利持有人是大专院校与科研院所,这种结构不利于专利的转化和运用.要转化为实在的生产力,还得靠企业,因为企业是最富有专利实施动力的主体,可以为 LED 的产业化提供良好的基础,因此我国要提高企业申请专利的积极性,同时加大产学研合作的力度,发挥企业、高校和科研院所各自的优势,同时形成合力,促进 LED 专利技术的产业化。

(3)从专利重点 IPC 分布来看,我国 LED 照明技术专利集中在 H01L33、F21S8、F21S4、H05B37、F21V29 等重点主题领域。

(4)针对当前国外 LED 企业面临国际金融危机的困境,由政府引导,以企业联盟为主体从国外持有人中购买其成熟的专利技术,以期尽快获得主流技术的专利的交叉许可、授权;

(5)注重专利策略.针对欧美公司与日本公司截然不同的外向型专利策略,通过获得欧美公司的专利授权以对抗来自日本的专利打压。

参 考 文 献

[1] 国家半导体照明工程研发及产业联盟. 中国半导体照明产业发展年鉴(2008~2009)[M]. 北京:机械工业出版社,2009.

[2] Karlicek R F. High power LED packaging[A]. Proc. 2005 Conference on Lasers &Electro and Optics (CLEO)[C]. 2005:337-339.

[3] 钱可元, 胡 飞, 吴慧颖. 大功率白光 L ED 封装技术研究[J]. 半导体光电, 2005, 26(2):118-120.

[4] Norris A W, Bahadur M, Yoshitake M. Novelsilicone materials for LED packaging[J]. Proc. SPIE, 2005, 5 941:1-7.

[5] Riegler B , Thomaier R. Index-matching silicones enable high-brightness LED packaging[J]. LEDs Magazine , 2006 : 19-21.

- [6] Tsunemasa Taguchi. Present status of energy saving technologies and future prospect in white LED lighting[J]. Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 2008, 3: 21-26.
- [7] 陈燕, 黄迎燕, 方建国. 专利信息采集与分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006.
- [8] 骆云中, 陈蔚杰, 徐晓琳. 专利情报分析与应用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007.

CHINESE PATENT ANALYSIS ON LED INDUSTRIAL TECHNOLOGY

WEN Shang-sheng¹, WANG Bao-zheng¹, WANG Qing-tao², ZHANG Jian-ping¹

(1. College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Library of South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: “The seven countries and two organizations” patent database was chosen, LED industrial technology patents between January 1 1985 to December 31 2008 were collected and the associated patent database was established. Guangdong patent information service platform analysis system was chosen to analyze deeply these LED industrial technology patents from the total amount of patent applications, key LED patents and key patent holders respectively. The present patent status of China's were compared. The patent strategy of developing our nation's LED industrial technology was also discussed.

Key words: LED; IPC; patent database; patent analysis

(上接第 130 页)

参考文献

- [1] 吴文辉, 殷建平, 姚丹霖. 关系模式到 XML 模式的转换研究[J]. 计算机工程与科学, 2004, 30(18): 165-167.
- [2] 郑荣, 马世龙. 网格环境下基于 XML 的异构数据集成系统[J]. 计算机工程, 2008, 34(22): 52-54.
- [3] 贾素玲, 王强. XML 技术应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007.
- [4] 黎东华. XML 数据的存储模式的研究[J]. 计算机与现代化, 2006, (11): 108-112.
- [5] 白显凡, 胡绪一, 陈家训. 基于 eMIM 的 XML 与关系数据库的双向映射[J]. 微计算机信息, 2006, 22(1/3): 175-177.
- [6] 王霓虹, 张光磊. 基于 XML 的异构数据库集成的研究[J]. 信息技术, 2006, (5): 173-176.
- [7] 郭瑞华. XML 数据的存储策略研究[J]. 现代图书情报技术, 2005, (6): 65-69.

A RELATIONAL DATABASE AND XML MAPPING TECHNIQUE RESEARCH

WANG Yan

(Department of Information Engineering, Shaanxi Financial Vocational and Technical College, Xianyang 712000, China)

Abstract: At present, the majority of the database is a relational database, relational database with the data in an XML document exchange with strong practical significance. The two different data structure itself in an XML document data is not able to direct the storage in relational database. Need to structure of database mapping function for standard DTD or XML Schema documents, after the XML document into mapping can easily access, storage and subsequent processing database. Make the XML document and relational database data switching between and more flexible and effective data management.

Key words: XML mapping; a relational database; module driver; model driven

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0043-05

极小值搜索与平方和转化求解多元非线性方程组

李建文¹, 张成现², 李 颀¹, 马学宗²

(1. 陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安工程大学计算机科学学院, 陕西 西安 710048)

摘 要:论述了一种通过极值搜索法求解多元非线性方程组的通用算法. 该算法主要通过移动中心点与缩放域半径的方法搜索多元函数函数极值, 其所需要的条件十分宽松, 无需求解多元非线性方程组以及其它过程, 因此推导过程简单, 且收敛快, 易于通过计算机编程实现. 此外, 利用平方和将方程组求根问题转化为多元非线性函数的极小值搜索, 解决了多元非线性方程组的求根问题. 经过推广, 又解决了任意隐式微分方程的数值计算问题. 由于这种算法通用性极强, 应该将它作为数值方法教科书中的基本方法.

关键词:极小值搜索; 多元非线性方程组; 平方和

中图分类号:TP301.6 **文献标识码:**A

0 引言

多元非线性函数的极值数值解问题是一个非常普遍的数学问题, 在理论上往往把多元非线性极值问题归结为多元非线性方程组的求根问题^[1-3], 但实际上多元非线性方程组的求根问题比多元非线性函数极值问题更难解决. 在计算数学中为了解决多元极值问题引出了许多新的方法, 如最速下降法、遗传算法、边缘检测算法等^[4-6].

现在, 由于微型计算机的普及和微型计算机软件快速发展, 人们普遍使用 Matlab 来解决数值计算问题^[7,8]. 但 Matlab 的求根能力很有限, 它不但速度慢, 而且还对许多简单的方程组无法求解.

作者在解决石英晶振体热敏网络温度补偿问题时总结出了一种新的用于计算机查找极值的方法“多元非线性函数极值的微分搜索算法”, 以后又将这种方法用在其它许多领域, 如语音基频分析、彩色电视机荫罩曲面求解等^[9,10]. 通过实际使用证明, 这种方法比教科书里所提到的所有查找极值的方法都方便, 而且还可以将多元非线性函数极值、多元非线性方程组、任意隐式微分方程等一系列的数值计算问题一并解决. 在此, 作者将这种新方法传统的牛顿迭代法进行比较.

1 传统迭代法及其缺点

设多元非线性函数为 $f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$, 根据微分原理, 在多元非线性函数的极值点上各个分量的微分值必然为 0, 所以通过解如下的非线性方程组

$$\frac{\partial f(x_1, x_2, \cdots, x_n)}{\partial x_k} = 0 \quad (k = 0, 1, 2, \cdots, n)$$

(1)

* 收稿日期:2010-03-10
作者简介:李建文(1959—),男,陕西省西安市人,教授,研究方向:计算机及其应用软件开发与开发
基金项目:国家自然科学基金项目“声-电转换皮肤听声的进一步研究”(60672001)

必然获得到极值点的坐标. 传统上都使用牛顿迭代法求解这个非线性方程组^[2].

求解过程可以划分为: 求偏导、列方程组、非线性方程组线性化、得出含 $(n+1) \times n$ 矩阵的 n 阶线性方程组、选迭代初值、迭代^[1,2], 这种迭代的运算量级为 n^2 , 因此其过程十分复杂, 尤其是当一个非线性多元函数的表达式很复杂时它的偏导函数的表达式更加复杂, 对于一个非常复杂的非线性导函数方程组线性化需要忽略许多相关因素, 这必然造成结果的不准确性, 之后的迭代初值如果选取不合适会造成迭代过程发散, 等等, 并且其中每一个过程的实现都是极其困难的.

实际上这种求极值的方法把问题反而复杂化了, 在实际中很难被使用, 很多情况是不能使用. 后面还有实例说明.

另一种常用的算法称为最速下降法. 最速下降法是根据多元函数的梯度的反方向进行搜索, 仍然需要求偏导, 还需要选择一个步长. 这种方法的收敛速度是线性的, 在开始几步以后其收敛速度变得很慢.

作者在本文中给出了一种用于求解非线性多元连续函数极值问题的通用搜索算法, 其使用过程相当简单, 仅仅需要选取初值、迭代即可, 求偏导、列方程组、非线性方程组线性化等过程全部可取消, 而且这种算法已经做成了计算机软件, 经过大量高难度解方程和求极值验证其成功率达 100%.

2 自适应极值搜索法

这里所说的“自适应极值搜索法”是作者在解决极值问题时构思的, 不但完满地解决了所有的极值计算问题, 而且具备许多优势.

这里以搜索极小值为例进行讲解, 图 1 是一种简化过的模型, 实际问题是在 n 维空间解决的, 但为了说明问题方便, 以 2 维空间为例. 设 (x_0, y_0) 为定义域内任意一点, 并选取适当的域半径 $\Delta x, \Delta y$ 以保证周围的 4 个点也在定义域内. 总的原则也是逐次逼近真正的极小值点, 逼近是通过两个方面进行的, 即移动中心点和缩小域半径 $\Delta x, \Delta y$. 主要的方法是分别考察每个分量方向的 3 点上函数 $f(x, y)$ 的最小值落在何处, 由于是有限个点, 所以必然在其中某个点上达到最小值.

在 X 轴方向考虑 $(x_0 - \Delta x, y_0), (x_0, y_0), (x_0 + \Delta x, y_0)$, 如果 $f(x, y)$ 在 (x_0, y_0) 点上达到最小, 说明 $f(x, y)$ 的极小值点在 (x_0, y_0) 附近, 这时不应该移动中心点, 而应该缩小域半径, 所以用 $k_1 \Delta x$ 代替 Δx . 如果 $f(x, y)$ 的极小值点不在 (x_0, y_0) 上达到, 应该更换中心点, 再看在 $(x_0 - \Delta x, y_0)$ 或 $(x_0 + \Delta x, y_0)$ 哪个点上的 $f(x, y)$ 的函数值小就用哪个点代替 (x_0, y_0) , 这时要查找的极值点可能距离 (x_0, y_0) 很远, 为了提高逼近速度, 所以用 $k_2 \Delta x$ 代替 Δx .

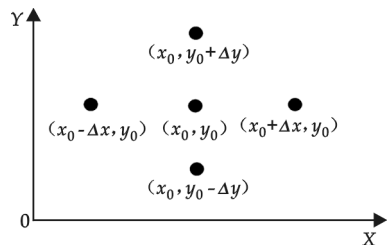


图 1 二维坐标系缩放半径与移动中心点示意图

同理, 在 Y 轴方向考虑 $(x_0, y_0 - \Delta y), (x_0, y_0), (x_0, y_0 + \Delta y)$ 3 个点, 以决定是否在 Y 轴方向移动 (x_0, y_0) , 如果不移动就将 Δy 缩小到原来的 $k_1 \leq 0.5$; 如果移动就将 Δy 放大到原来的 $k_2 > 1$. 经过作者的大量实验证明, $k_1 \approx 0.19 \sim 0.27, k_2 \approx 1.31$.

如此循环进行, 便会依次得到若干个 $f(x, y)$ 的值 $f_0, f_1, f_2, \dots, f_i, \dots$ 而且它们均满足 $f_0 > f_1 > f_2 > \dots > f_i > \dots$. 如果这些函数值是有界的, 则根据有界单调序列必然收敛的原则, 可以得到极小值点. 如果要求出定义域内的所有极值, 可以将定义域划分成足够小的

网格, 在每个网格内选取初值进行搜索, 便可获得全部的极值点.

显然这种方法可以由 n 维空间推广到 $n+1$ 维空间, 而且每增加 1 维空间所增加的计算量只相当于原来计算量的 $\frac{1}{n}$.

极值搜索算法比求解多元非线性方程组简单得多, 所以它应该是更基本的算法.

综合上述,我们得出:

定理 1:多元函数的极小值可以通过搜索得到.

3 可归结为求极值的若干数学问题

3.1 多元非线性拟合问题

多元非线性拟合就是一个非负极小值问题.

设 $f(x)$ 是定义域 $[a, b]$ 上的一元非线性函数, x_1, x_2, \dots, x_n 是 $[a, b]$ 上的点, 想求得带有 m 个参数的 $\varphi(x; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m)$, 需要确定合适的 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$, 使得

$$Q(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m) = \sum_{i=1}^n [f(x_i) - \varphi(x_i; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m)]^2 \quad (2)$$

达到最小. 这显然是一个 m 元非线性函数的极小值问题, 很容易通过极小值搜索实现. 但几乎所有的教科书都错误地认为这样的非线性残差和问题无法求得, 即使能求得也只能是一些特殊情况, 如要通过显性化或牛顿迭代法求解^[1-3].

3.2 多元非线性方程组求根问题

利用 $g(x) = [f(x)]^2$ 可以将任意一元方程求根问题转化为极小值的求解, 一元极小值更容易实现; 设

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

是 n 元的非线性方程组. 令

$$g(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n [f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)]^2 \quad (4)$$

则, 当且仅当全部的 $f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ 时 $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$, 这样便将任意多元非线性方程组的求根问题转化为多元非线性极小值的求解. 极小值为 0 或接近 0 时的解便是方程(3)的解, 所以我们得到:

定理 2:通过平方和可以将多元非线性方程组问题转化为多元函数的极小值问题.

使用这种方法求解时, 即使没有解也能找到最接近的解.

4 使用效果比较与优越性

这种极值搜索法与牛顿迭代法相比有着绝对的优势, 如对于方程:

$$\begin{cases} \exp^4(\sin(x)) + \exp^2(\cos(y)) = 2 \\ \exp(x) + \exp(y)/2 = 1 \end{cases} \quad (5)$$

利用这种方法求解时, Intel Pentium 双核 2.8 GHz CPU 环境下单次计算逼近 770 次仅需 0.005 s, 可求得

$$\begin{cases} x = -0.131\ 789\ 994\ 367\ 941 \\ y = -1.39\ 856\ 980\ 462\ 69 \end{cases} \quad (6)$$

与零点的接近程度为 3.527^{-16} , 这是双精度数据类型最高程度, 这样的计算连续 200 次时仅需 1 s. 如果使用牛顿迭代法求解, 可使用 Matlab7.0 或 Matlab7.1 在提示方式下键入:

$$[x, y] = \text{solve}('(\exp(\sin(x)))^4 + (\exp(\cos(y)))^2 = 1', ' \exp(x) + \exp(y)/2 = 1') \quad (7)$$

会造成 Matlab 死锁, 无法求解. 其实这也不难理解, 因为 Matlab 中所使用的牛顿迭代法往往收敛速度特别慢, 还可能是不收敛的.

极值搜索法有如下优点:

- (1) 设计程序时只要函数的表达式,无需求偏导函数,简化了推导过程;
- (2) 仅要求连续即可,如果可导则更好,条件十分宽松;
- (3) 求多元非线性函数极值时无需解多元非线性方程组,更无需线性化;
- (4) 不管选取任何初值,迭代过程不发散,即使极值点在边界上也能找到;
- (5) 采取不同的初值重复使用这种方法可搜到所有的根或者极值;
- (6) 结束条件也很容易实现,只要限定域半径,所以在计算机上很容易实现;
- (7) 由于计算过程自动调节步长,所以收敛速度是非线性的;
- (8) 由于是验证性搜索,精度特别高,可以达到最高程度;
- (9) 由于论述过程未曾涉及具体函数,所以这种方法与函数表达式无关,适用于任何函数.

5 任意隐式微分方程数值求解

任意隐式微分方程数值求解是数值方法教科书回避的难题,用本文的方法可以彻底解决这个问题,其基本原理是先将微分方程转化为方程求解.

设初值问题

$$\begin{cases} f(x, y, \frac{dy}{dx}) = 0 & x \in [a, b] \\ y(x_0) = y_0 \end{cases} \quad (8)$$

是定义于区间 $[a, b]$ 上的隐式微分方程,我们仍然可以沿用欧拉折线的思想. 设 $x_0 < x_1 < \cdots < x_{n-1} < x_n \cdots$ 为区间 $[a, b]$ 中的等步长点,则 $y_n = y(x_n)$ 为待求的函数值. 由于步长 h 非常小,所以

$$\frac{dy}{dx} \approx \frac{y_n - y_{n-1}}{x_n - x_{n-1}} = \frac{y_n - y_{n-1}}{h}$$

这时微分方程(8)便成为:

$$f(x_n, y_n, \frac{y_n - y_{n-1}}{h}) = 0 \quad (9)$$

这显然是一个关于 y_n 的非线性方程. 而通过前面的论述可知,非线性方程问题可以很容易通过极小值搜索来解决,而 $y(x_0) = y_0$ 是已知的,因此很容易先求得 y_1 , 然后依次求得 $y_2, \cdots, y_{n-1}, y_n \cdots$. 注意,由于这里每次都是通过搜索极值得到的函数值 $y_n = y(x_n)$,精度远远高于欧拉单步法及其改进型所得到的结果,所以还可以肯定地说,我们不但能够求解隐式的微分方程,还可以得到比欧拉方法更为准确的解.

方程(8)还可以扩充为 n 阶. 通过类似的方法,我们也不难证明所有的偏微分方程初值问题很容易归结为多元非线性方程组,进而通过极小值搜索得到解决.

由于多元函数的极小值可以通过搜索得到(定理1),通过平方和可以将多元非线性方程组问题转化为多元函数的极小值问题(定理2),所以我们可以得出重要的定理3.

定理3 只要我们把某个数学问题归结为连续函数求极值或者解方程,那么就认为这个问题已经获得了解决.

6 结束语

在现有的数值方法教科书中,通过求偏导后将极值问题转化为求解非线性方程组,而我们现在求极值的方法反倒变得简单了,而且在这里反倒将非线性拟合与多元非线性方程的求根问题全部归结为极小值问题.

目前,几乎所有的数值方法教书里都是以牛顿迭代法作为求解非线性方程组的基本方法,进而涉及非

线性多元函数的极值问题.在许多教科书中都认为非线性多元函数的极值问题无法解决^[1-3,7],所以在非线性回归的问题中又要使用“非线性函数线性化”,如果实在无法线性化便认为非线性回归问题无法解决.事实上在非线性回归问题无需线性化^[9,10],我们只要使用好搜索法.

由于计算机普遍使用,极值搜索方法确实是非常实用而且容易实现的,传统的数值方法理论应该全面修正.确切地说,在数值方法教科书中应该将极值搜索作为基本算法而不是牛顿迭代法.

参考文献

- [1] 徐翠薇. 计算方法引论[M]. 北京:高等教育出版社,1999:59-67,202-205.
- [2] 蔺小林,蒋耀林. 现代数值分析[M]. 北京:国防工业出版社,2004:116,245-254.
- [3] 何晓群. 实用回归分析[M]. 北京:高等教育出版社,2008:182-188.
- [4] 赵明旺. 基于遗传算法和最速下降法的函数优化混合数值算法[J]. 系统工程理论与实践,1997,7:59-64.
- [5] 苑玮琦,王建军,张宏勋. 一种基于梯度极值的边缘检测算法[J]. 信息与控制,1997,26(2):117-120.
- [6] 周立华,罗隆福. 遗传算法及其在求极值方面的应用[J]. 湖南工业职业技术学院学报[J]. 2003,3(3):6-8.
- [7] 李丽,王振领. Matlab 工程计算及应用[M]. 北京:人民邮电出版社,2003:175-183,203.
- [8] 张磊,毕靖,郭莲英. Matlab 使用教程[M]. 北京:人民邮电出版社,2008:165-166.
- [9] 李建文. 热敏电阻网络非线性补偿的通用拟合算法[J]. 传感器技术,2001,20(11):44-46.
- [10] 张成现,李建文. 多元非线性函数极值的通用数值解法[J]. 西安工程科技学院学报,2005,19(4):507-509.

AN ALGORITHM OF MULTIVARIANT NONLINEAR EQUATIONS BY SEARCHING SMALLEST NUMBER AND QUADRATIC SUM CONVERTING

LI Jian-wen¹, ZHANG Cheng-xian², LI Qi¹, MA Xue-zong²

(1. School of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Computer Science Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: In the paper, a universal algorithm of multivariate nonlinear equations base on searching smallest number is discussed. This method is to searching function extremum by moving center point and zooming domain radius. In comparison with the traditional extremum method, this method did not need many conditions, and it need not to solve multivariate nonlinear equations and other process, so the educing process is very simple, as well as the convergence is very fast and easy programming on computer. Whereafter, the problem of multivariate nonlinear equations is converted to searching smallest number by quadratic sum. It is to say that a series of numerical value calculation problems, such as multivariate nonlinear function extremum, multivariate nonlinear equations and all differential equations, have been solved thoroughly in the paper. Because of the universality, it should be used as the basic method in calculation method teaching book.

Key words: multivariate nonlinear equations; searching smallest number; quadratic sum

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0148-04

特种功能纺织产品的设计评价模型研究

邓咏梅¹, 易洁伦², 郭绮莲², 黄小珍³

(1. 西安工程大学服装与艺术设计学院, 陕西 西安 710048; 2. 香港理工大学纺织与制衣学系, 香港 红磡; 3. 香港大学玛丽医院, 香港 港岛)

摘 要: 基于对现有纺织产品评价方法的回顾, 系统分析了特种功能纺织产品的综合性能构成, 解析了产品评价行为的内在结构和数学特征, 建立了产品设计评价的数学模型, 将其用于医用眼罩材料的研发实践证明本模型对产品的设计评价具有良好的有效性和可操作性。

关键词: 特种功能; 纺织产品; 设计; 评价; 数学模型; 医用眼罩

中图分类号: TS941

文献标识码: A

0 引言

特种功能纺织产品是以纺织品为主要材料, 满足人类特殊防护作用、超强性能和特别功效需求的产品, 其作用在于提高工作能力、增强劳动效率和提高劳动安全性、增强人类抵抗突发灾害的能力、促进伤病患者的医疗和康复效果、提高特殊人群的生存生活能力、扩展人类的活动领域、改善人民大众的生活质量和满足其多层次多方位需要等等。与常规的纺织产品——服装服饰相比, 特种功能产品具有以下特性: (1) 针对性. 以其突出的功用满足特定使用对象在特殊场合的需要; (2) 综合性. 既具有特殊的功能又具有普通服装服饰品的常规性能; (3) 前瞻性. 特种功能产品是在生产力和社会发展水平达到一定阶段, 人类对自身的保护和发展有了新的认识和诉求后产生的新需求. 其将隐性需求转化为显性需求, 进而产生产品开发蓝图, 往往依赖于专业的研究人员和团队; (4) 集成性. 其研发建立在多学科交叉的基础上, 汇集多学科的最新研究成果, 体现研发团体的集体智慧. 目前, 我国纺织类特种功能产品的研发尚处于初级阶段, 研发水平和规模远远落后于需求, 且缺乏系统性和理论性, 这一现状体现了我国距纺织服装强国还有相当大的距离。

产品评价是产品研发的关键环节之一, 众多纺织产品研发者在研发实践中对产品评价方法的建立进行了尝试. 除主观产品评价方法外, 逐项对比法^[1]、加权积分法^[2]、加权和值法^[3]等定量化产品评价方法被建立, 但这些方法存在比较方案个数受限、评价标准缺乏系统性、各评价标准缺乏重要性判别、描述评价标准的评价指标缺乏全面性和科学性、测试指标无量纲化方法且缺乏科学依据等缺陷. 因此, 应在系统分析特种功能纺织产品构成因素和解析产品设计评价行为的内在结构与数学特征的基础上, 进行产品设计评价方法的数学模型构建。

1 特种功能纺织产品设计评价模型的建立

1.1 产品设计评价标准体系的构建

特种功能纺织产品的设计要求具有典型的复合性, 代表本产品特点的特殊功能性是产品评价标准体

* 收稿日期: 2010-01-14

作者简介: 邓咏梅(1969—), 女, 重庆市人, 副教授, 博士, 研究方向: 功能性服装、服饰研发

基金项目: 西安工程大学博士科研基金(No. BS0907), The Research Grant Council of the Hong Kong Special Administrative Region, China (No.: POLYU 5299/04E)

系的首要组成部分.与此同时,作为以纺织品为主要材料的功能产品,使用时通常与人体贴身或近身,因此舒适性和安全性是产品评价标准体系的重要组成部分.此外,代表产品内在品质和经济性的耐用性也常常是评价标准体系中的组成部分.因此,特种功能纺织产品的评价标准是一个体系,产品评价模型中设定参数 $i(i=1, \dots, n)$,用以表征特种功能产品的多样性标准要求.

在产品研发中,多种要求必须在一个产品方案中得到满足.然而,产品的某些性能之间常具有关联性,有的甚至是相互对立的,因此很难在一个方案中使各项性能都达到最佳程度.产品评价模型中设定权重系数 a_i ,旨在标定各标准在整个评价标准体系中的重要性等级,以求达到产品整体最佳.

特种功能纺织产品各标准的权重系数通过专家问卷调查来确定.专家包括同类产品的熟练使用者、纺织专家和功能产品设计专家等.调查问卷设计常采用李克特量表.

$$a_i = \frac{(\sum_{j=0}^k j \times x_j) / m_i}{\sum_{i=1}^n [(\sum_{j=0}^k j \times x_j) / m_j]} \tag{1}$$

其中: a_i — 标准 i 的权重系数 ($i=1, \dots, n$); j — 李克特量表的级数 ($j=1, \dots, k$); x_j — 选择级数 j 的专家人数; m_i — 参与调研标准 i 的专家人数.

1.2 产品评价标准的表征

产品的定性化设计标准需要用可测定的指标来表征,以客观而精确地衡量产品的性能.产品的某些使用性能往往是多个基本性能的反映,故纺织产品的服用及其他性能多数为综合测试的指标^[4].产品评价模型中设定参数 $j(j=1, \dots, k)$,用以表征设计评价标准 i 需以多项测试指标的数学特性.

1.3 测试性能的评等

表征产品标准的各项指标具有不同的量纲.测试指标需进行无量纲化处理,才能在数学模型中进行运算和比较,本数学模型中的无量纲化处理采用评等法,公式(2)用以计算评等系统的各等级的上下阈值:

$$y_i = \bar{x} + (0.25 \times i) \times s \tag{2}$$

其中: n — 总等级数; i — 评等等级 ($i = -n/2, \dots, -1, 1, \dots, n/2$); y_i — 等级 i 的阈值; \bar{x} — 某一测量指标所有产品设计方案测量值的均值; s — 某一测量指标所有产品设计方案测量值的方差.

等级分数的分配原则如下:

原则 1: 测量值越高,本标准的满意度越高.分数范围从 1(满意度最低)到 n (满意度最高).

原则 2: 测量值越高,本标准的满意度越低.分数范围从 1(满意度最低)到 n (满意度最高).

原则 3: 满意或不满意本标准.分数值只有 1(不满意)或 n (满意).

1.4 产品设计评价数学模型的构建

基于上述对产品设计评价模型的参数和数学结构分析,本文所构建的产品设计评价数学模型如下:

$$y = \sum_{i=1}^n (a_i \times \sum_{j=1}^k \frac{x_{ij}}{k}) \tag{3}$$

其中: y — 产品的加权总分; i — 评价产品性能的标准项目 ($i=1, \dots, n$); j — 表征标准 i 的测试指标项目 ($j=1, \dots, k$); a_i — 标准 i 的权重系数; x_{ij} — 标准 i 的第 j 项测试指标的测试值.

2 数学模型的实践性检验

2.1 医用眼罩的应用背景和现存问题

大约 50%~60% 的足月新生儿会在刚出生的几天患上黄疸病,其主要治疗手段为光线疗法^[5].为保护新生儿视网膜不被治疗用强光所损伤,眼罩在光疗中被广泛采用,而现有眼罩存在擦伤眼周和引起眼睛发炎、佩戴时容易移位、眼罩尺码不能覆盖所有新生儿等不足.因此研究开发安全、遮光效率高、舒适和号型齐备的新眼罩成为新生儿黄疸病临床治疗的迫切要求.其中,眼罩材料是整个设计开发的基础和难点,

其设计评价采用了上述设计评价模型.

2.2 医用眼罩材料的研发

眼罩既要满足阻挡主要分布在 400~500 nm 波长范围强光的要求,还要满足安全、舒适、易于卫生查验、方便操作、外观美观等方面的要求. 前期研究显示,颜色对织物阻光能力的影响很大,因此医用眼罩材料设计成具有不同色彩的 3 层复合材料,浅色的外层材料起到美观和标识眼罩尺码的作用;黑色的中层材料主要起阻光作用;白色的里层材料既避免了染色对婴儿皮肤的不良影响,又便于医护人员检查眼罩的卫生状况.

经过对 18 种基础织物的前期评价,织物 OK-1、OK-2、MW-3 和 MW-4 被选为复合材料的备测材料. 4 种织物的规格描述如表 1 所示. 4 种备选织物组合成 6 种复合织物(C1~C6),其组合情况如表 2 所示.

表 1 医用眼罩备选材料的规格

织物 编号	成分	结构	质量 /(g/m ²)	厚度 /mm	纱线细度		织物密度	
					经纱(tex)	纬纱(tex)	经密/(根/cm)	纬密/(根/cm)
OK-1	100% 棉	纬平针	100.8	0.54		14.5	15.9	17.8
OK-2	50%棉,50% 莫代尔	纬平针	120	0.53		18.0	34.9	19.8
MW-3	96% 棉,4% 弹性纤维	1/2 斜纹	180.6	0.39	19.7	19.7	68.1	21.1
MW-4	96% 棉,4% 弹性纤维	1/2 斜纹	240.8	0.50	36.9	36.9	44.4	15.7

表 2 医用眼罩复合材料的构成

织物结构	C1	C2	C3	C4	C5	C6
里层	OK-2	OK-1	OK-2	OK-2	OK-1	OK-2
中层	MW-3	MW-3	MW-3	MW-4	MW-4	MW-4
外层	OK-2	OK-1	OK-1	OK-2	OK-1	OK-1

2.3 评价标准及其权重系数的确定

8 位香港大学附属玛丽医院新生儿特护病房主管黄疸病治疗的医护人员和 4 位香港理工大学纺织与制衣学系的纺织服装研发专家受邀参加了测定医用眼罩材料设计的评价标准体系及其权重系数的问卷调查. 问卷调查采用 7 级李克特量表设计法. 调查结果显示,医用眼罩的评价标准包括光阻挡性、手感、通透性、安全性和结构特点等 5 项. 表 3 显示了医用眼罩材料设计的评价标准、相应的权重系数、表征指标和测试方法/测试标准以及测试值的分等原则.

表 3 医用眼罩材料设计的评价标准、各标准的权重系数、表征指标和测试方法/标准

评价标准	权重系数	表征指标			测试方法/标准	分等 原则
		测试指标	缩写	单位		
光阻挡性	0.21	照明度残值	Ev	lux	ASTM 183-2004	原则 2
		辐照度残值	E	μw/cm ² /nm		原则 2
手感	0.21	手感全值	THV	—	Deng ^[6]	原则 1
通透性	0.20	空气阻挡性	AR	kPa, s/m	KES-F8-AP1	原则 2
		水汽通透性	WVT	g/m ² ·h	ASTM E96/E96M-05	原则 1
安全性	0.20	阻燃性	F	—	ASTM D 1230-94	原则 3
		过敏性	A	—	Kwok ^[1]	原则 3
结构特点	0.18	质量	W	g/m ²	ASTM D 3776-96	原则 2
		厚度	T	mm	ASTM D 1777-96	原则 2

2.4 评价结果及讨论

6 种新研发的复合织物(C1~C6)和目前玛丽医院使用的眼罩材料(EP1)进行了表 3 所示各项指标的测试. 表 4 总结了 7 种布样的各指标的测试值及其相对应的等级值,采用上述研究的评价模型计算出每种布样的加权总分. 结果显示,4 种新研制的复合材料 C1、C2、C3 和 C5 其得分分别为 6.62、6.89、6.90 和 6.

02,均高于现用眼罩材料 EP1 的得分 5.97,其中 C3 获得了最高分值 6.90. 因此,新研发的复合织物 C1、C2、C3 和 C5 的综合性能均优于现有眼罩的材料,其中由 50%棉/50%莫代尔混纺纬平针织物为里层、100%棉 1/2 斜纹为中层、100%棉纬平针为外层构成的 3 层复合材料 C3 最好地满足了医用眼罩的各项要求.C3 将被推荐为研制新医用眼罩的使用材料.

表 4 设计复合材料和现存眼罩用料的综合评价结果

评价标准	权重系数	测试指标		C1	C2	C3	C4	C5	C6	EP1
光阻挡性	0.21	Ev	测量值	0.022	0.016	0.014	0.086	0.114	0.104	19.440
			等级值	7	7	7	4	3	3	1
		E	测量值	0.001 4	0.001 4	0.001 4	0.002 6	0.002 6	0.002 4	0.04
			等级值	7	7	7	3	3	3	1
手感	0.21	THV	测量值	7	7	7	7	7	6	
			等级值	7	7	7	7	7	7	6
通透性	0.2	AP	测量值	2.71	2.71	2.71	2.07	1.84	1.96	0.39
			等级值	3	3	3	6	7	7	9
		WVT	测量值	24.60	24.11	24.53	25.69	25.32	25.45	35.04
			等级值	5	5	6	6	7	8	9
安全性	0.2	F	测量值	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
			等级值	9	9	9	9	9	9	9
		A	测量值	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
			等级值	9	9	9	9	9	9	9
结构特点	0.18	W	测量值	420.60	382.20	401.40	480.80	442.40	461.60	365.51
			等级值	6	8	7	2	4	3	9
		T	测量值	1.34	1.27	1.30	1.45	1.42	1.43	3.75
			等级值	6	7	7	2	4	3	1
加权总分				6.62	6.89	6.90	5.57	6.02	5.94	5.97

以上研究显示,设计标准要求的产品性能结构在本产品设计评价数学模型中得到了系统化的体现,清晰地揭示了各种产品性能对产品总评价的贡献,基于各性能的定量测量结果而被分配的产品性能分值及其数学运算有效地模拟了设计者或评价者的产品综合评价行为. 量化的评价结果使得多项产品方案评优具有良好的可操作性,尤其为判断新设计产品是否较现存产品整体优良提供了行之有效的评价方法,也为产品的进一步整体优化提供了理论指导.

3 结束语

本文在建立产品设计标准体系及其权重系数的基础上,根据产品内在特质科学而全面地确定了表征各项产品设计标准的测试指标,以均值-方差法进行测试指标的无量纲化,建立了以加权总分评价产品方案优劣的数学模型. 产品研发实例证明本数学模型有效地揭示了特种功能纺织产品性能的数学结构,量化的评价结论使本模型在实际应用中具有良好的操作性. 本研究结果为特殊功能纺织产品的设计和评价行为提供了理论依据,对产品的优化设计有指导作用.

参考文献

[1] Kwok, Y. L. . The design of garments for premature infants to wear in a hospital environment[D]. Leeds: The University of Leeds, 1992:50-250.

[2] Rajamaniclam, R. , Park, S. ,Jayaraman, S. A structured methodology for the design and development of textile structures in a concurrent engineering framework[J]. Journal of the Textile Institute, 1998, 89(Part 3): 44-62.

[3] Wong, W. K. , Kwok, Y. L. ,Chan, K. Subjective and objective measurements to select fabric for child patients' garment[J]. Journal of China Textile University (Eng. Ed), 1999, 16(3): 71-74.

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0152-05

基于功能论的 3G 手机设计特点研究

王文杰, 李 纶

(昆明理工大学艺术与传媒学院, 云南 昆明 650093)

摘 要:首先介绍了 3G 技术的发展历程和功能论的设计思想,总结了功能论的设计方法的总体框架,进而从功能论的角度出发分析了 3G 时代的手机功能,通过功能定义、功能分类、功能整理和功能矩阵的分析过程得到了手机的功能关系树图和功能矩阵,以此为基础,探讨了适合 3G 时代的手机设计理念,归纳出了 3G 手机设计的几个特点.

关键词:功能论; 3G; 手机设计

中图分类号:TB472 **文献标识码:**A

0 引言

2009 年 4 月,3G 在中国进入商业化运营.在一年后的今天,我们逐渐认识到手机设计面临着新的问题.与上一代的系统相比,3G 并不能提供很多全新的应用服务类型,但它的优点在于在同样的应用领域中拥有更加强大、完善的能力,这种能力对原有的无线连接和互联网等周边系统起到了强大的整合作用.整合带来了功能上的极端强化,手机功能将会前所未有的复杂.本文从功能论的角度出发分析了这种“功能爆炸”所带来的影响,进而探讨了在 3G 时代中手机设计的新特点.

1 3G 和功能论思想的简述

1.1 3G 和 3G 手机的特点

在 3G 之前,商业化的移动通讯系统已经发展了两代(1G 和 2G).1G 以模拟信号为基础,2G 以数字语音传输为核心.发展到后期的 2G 系统支持多种数据业务服务,手机功能迅速扩展,极大地推动了手机的设计进步.但是由于系统设计之初的技术限制,有限的带宽不能满足数据业务发展的需要,同时也阻止了各种功能的整合利用.此外,由于存在多种制式,各个国家之间、服务商之间的漫游费用始终居高不下.为了使这些问题得到彻底解决,3G 的开发被提了出来.

1998 年,借鉴 GSM 在全球取得的成功经验,国际电信联盟(ITU)开始在全球征集第三代移动通信(IMT-2000)无线传输技术(RTT)提案,希望能够解决制式统一、国际漫游等问题.表 1 是 IMT-2000 移动通信系统的标准要求.

表 1 IMT-2000 移动通信系统标准

环境	移动速度/(km/h)		传输速度/ (kbps)
	FDD	TDD	
高速移动	500	120	144
室外或室内,手持	30		384
室内	3		2000

在 1999 年底召开的 ITU TG8/1 最后一次会议上,通过了 IMT-2000 的无线接口技术规范,其中主流技术为 TD-SCDMA、WCDMA、CDMA2000 等 3 种制式^[1].

3G 意味着系统通信能力的增强,有能力提供数量巨大的数据交换支持.3G 系统将可以大量的提供数据

* 收稿日期:2010-01-15
作者简介:王文杰(1985—),男,甘肃省兰州市人,在读硕士生,研究方向:产品开发与设计

业务服务. 数据业务的本质是将通信系统与互联网做进一步的连接,使得手机成为互联网的重要接入方式,这也意味着在 3G 时代手机的功能将异常的丰富,“功能爆炸”会成为 3G 手机的重要特点.

1.2 功能论的设计思想^[2]

功能论思想的实质是把设计对象视为一个技术系统,用抽象的方法分析其总的功能,并把实现总功能的低一级功能(分功能)加以分析,进而寻求实现各分功能的技术途径. 在产品设计过程中,最终的目标是要得出“功能系统图”. 而“功能系统图”的完成,则标志着定性地明确了设计的构思. 一般来说,此时就可以进一步进行结构和造型的设计构思了. 功能论的设计方法总体框架如图 1 所示.

功能论方法的应用,一方面可以在较大的范围内进行方案的组合、比较和优化;另一方面,可以帮助设计师克服成见和惯例的约束,冲破已有的设计的框框,更好地发挥创造力,做出单靠直觉和经验得不到的好的设计.

2 3G 手机的功能分析

功能论是通过产品功能的分析与综合、结构系统的抽象与具体、造型单元的变化与组合等途径对这一问题加以解决的一种设计观念及方法,其设计思想是从设计对象的功能系统出发,着重研究设计对象的软件,通过功能系统的分析,找出相应的各种技术途径.

2.1 3G 手机的功能定义

功能论把产品看成是由功能构成的有机整体. 功能定义作为功能论的设计方法的第一步,首要任务是给设计对象及其组成部分的各功能项下定义,限定每一项功能的内容,明确其本质. 功能定义一般采用“动词+名词”来定义. 需要注意的是,功能定义时,产品的功能被分为物质与精神两个方面分别进行定义^[3]. 在功能论的设计方法眼中,物质和精神的重要性是完全相同的,这样做也最大程度的避免了纯粹的“唯功能论”的趋势. 表 2 是以 3G 手机的几种主要功能来进行的简单的试分析.

表 2 对 3G 手机几种主要功能的简单分析

手机部件	物质功能		精神功能	
	功能定义(名词)	功能定义(动词)	功能定义(动词)	功能定义(名词)
话筒	通	话	符合	人机工程学、产品语义学 ……
摄像头	拍摄	照片、视频	符合	产品语义学、美学、消费心理需要 ……
外放喇叭	播放	音乐	符合	造型美、人机工程学 ……
显示屏	显示	UI 界面	符合	人机工程学、美学、消费心理需要 ……
机身	适于	持握	符合	造型美、人机工程学、产品语义学 ……
……	……	……	……	……

2.2 3G 手机的功能分类

在实际的设计项目中,按照以上的功能定义方法,设计对象都具备很多种功能. 功能分类的意义在于帮助设计者更好地分析设计对象.

2.2.1 功能性质分析

功能按性质的不同可以分为物质功能和精神功能. 物质功能包括产品的实用性、安全性、可靠性、易用性、维修性等方面;精神功能则包括了产品的外观造型及表面物质处理所带来的审美性、象征性、社会价值、环境价值等.

手机的功能分为物质与精神两大类之后仍然可以细分为实用功能、审美功能、象征功能、社会功能、环

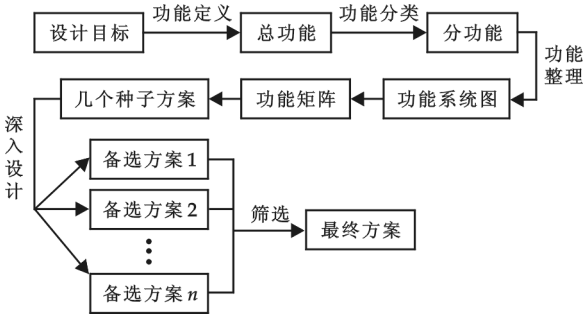


图 1 功能论方法总体框架

境功能等等, 本文所提到的功能主要是指实用功能.

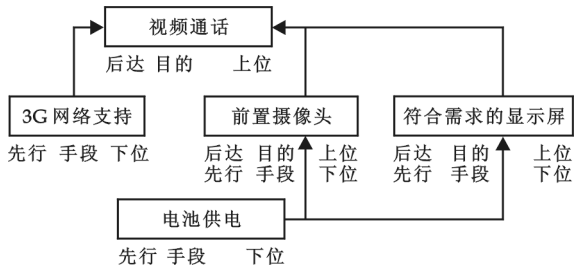


图 2 视频通话的功能支持关系

网络接入. 除了通信功能的其他所有应用功能都属于辅助功能, 包括拍照、摄像、游戏、音乐、视频、存储等等.

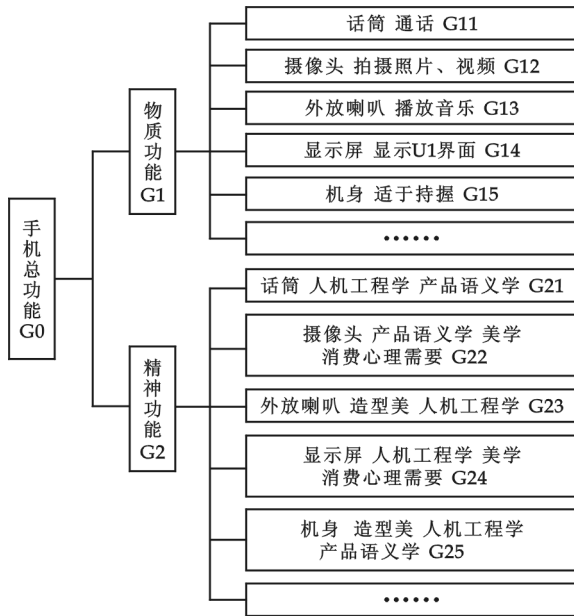


图 3 手机功能关联树图

的功能, 需后达. 如果上位功能之后有几个并列关系的下位功能存在, 则只有这些下位功能全部实现, 其上位功能才能实现.

图 2 以视频通话的实现为例说明了功能之间的关系.

2.3 3G 手机的功能整理

功能整理, 是指用系统论的思想研究产品的功能及功能关系, 按照功能的逻辑体系建立功能关系系统图, 其目的在于理清产品的功能层次, 获得功能关系树, 便于认识功能的上下位关系和各功能的相对重要性, 以掌握必要功能, 发现不必要功能. 图 3 是以手机的功能系统为例做出的功能关联树图.

表 3 功能矩阵

功能	技术途径			
G11	J11	J12	……	J1N
G12	J21	J22	……	J2N
G13	J31	J32	……	J3N
……	……	……	……	……
G17	J71	J72	……	J7N

2.2.2 功能重要程度分析

按重要程度的不同可以分为基本功能和辅助功能.

手机的基本功能是通信. 最早的手机只能实现语音通话. 随着技术的进步, 出现了短信息、网络接入两种新型的通信方式. 实时视频通话作为 3G 技术的标志性功能而出现, 是最新的通信方式. 图 2 中列出了 3G 手机的 3 种通信功能: 视频通话、短信息收发、网络接入.

2.2.3 功能消费价值分析

按对消费者的必要性可以分为必要功能和不必要功能. 不同的消费者的需求必然是不同的. 为特定消费群体所做的设计就需要考虑本群体的特殊需要, 从而进行功能上的取舍.

由于网络系统的传输功能得到极大地强化, 3G 手机能够为消费者提供多种多样的服务功能, 但是无论功能如何丰富, 对于消费者也只有必要和不必要两种情况. 某项功能是否属于必要功能的判断标准是消费者的预算和使用需求.

2.2.4 功能内在联系分析

按功能的内在联系分类可以分为目的功能和手段功能(上位、后达功能和下位、先行功能). 目的功能表示任何一个功能的存在都有其特定目的, 手段功能则是指在实现目的功能的过程中起手段作用的功能. 这是相对而言的概念: 一个功能, 对它的上位功能来说是手段功能, 应先行; 对它的下位功能来说则是目的功能, 需后达.

2.4 3G 手机功能矩阵分析

对树形图末端的分功能及实现途径进行分析, 通过不同的结合方式可以得到多种功能组合和实现途径的组合, 这些组合就是不同的设计方案的雏形. 可以通过一种矩阵对这一步进行表示, 这就是功能矩阵. 通过功能技术矩阵, 可以直观、系统地进行方案组合. 功能关系矩阵实际上是一个表格, 包含了设计中需要关注的每一个功能以及实现这些功能的一系列技术途径, 形式见表 3.

通过不同的功能分类方式可以对手机的任何功能进行分析,从而分辨出在3G这种更加复杂的条件下手机的功能特点 and 设计准则。

3 基于功能论方法的3G手机设计特点

从功能论的角度出发,对3G手机进行分析,我们可以得到这样一个直观的结论:并非所有的3G手机都需要对全部的3G功能进行支持,针对不同的人群设计的手机可能完全不同。3G带来了移动通讯的巨大改变,在手机设计中,以下方面将会成为亟需关注的焦点。

3.1 对象人群细分化

两个状况基本类似的人,对手机的需求可能是完全不同的。在设计手机前对手机的适用人群做出详细划分,具体分析他们的功能需求 and 经济基础,从而分析出特定人群的必要 and 不必要功能。3G手机复杂的功能让设计师很难设计出适合绝大多数人使用的手机,而复杂的功能对于任何独立的个人来讲都并非必需。出于节省资源 and 减少成本的原因,需要设计师更加深入地分析不同群体的细节需求,设计最为恰当 and 适合的手机产品。

3.2 手机定制普遍化

运营商定制手机实际上是一种特殊的市场细分方法。定制手机服务于比较小范围的人群,有利于做出针对性很强的设计。从经济角度衡量,定制有助于降低消费者支付的3G手机的使用成本,同时提升运营商的利润;从功能需求角度分析,量身定做的设计最大程度的满足了消费者的需要,同时避免了功能浪费的出现;从心理角度判断,独特的设计 and 服务配合了消费者对个性化的追求。在这样的趋势下,手机定制必然会强劲发展^[4]。

3.3 界面设计友好化

无论如何细分市场、推进个人定制、简化功能,3G手机的系统仍然要比传统手机更加复杂。界面设计必须尽可能的简化,置界面于用户的控制之下,减少用户的记忆负担,同时提供大量的自定义 and 个性化的设置,力求界面操作简单便捷。除此之外,大量的、适合的、及时的、准确的、易用的帮助 and 提示功能是非常必要的设计。界面设计还需要注意随时为用户提供信息反馈,具体到3G手机而言,反馈内容主要应包括如下这些方面:(1)确认能够发送图片 or 视频;(2)当前传输的状态;(3)确认内容已被传送 or 已收到;(4)错误报告 or 替代解决方案(例如视频传递不成功时,先恢复到纯语音通信,再提示转而发送MMS等等)^[5]。

3.4 造型审美多样化

随着触摸屏技术的成熟,以苹果手机为代表,市场上出现了大量的全触摸造型的手机,这种被戏称为“肥皂式”的手机一度统一了人们的造型审美观点。同一个式样的产品再优秀也会带来消费者的审美疲劳。功能极度丰富、市场极度细分、定制极度普及的3G手机,必然是以个性化为追求的,造型审美观点多样化才符合新时代的需求。

3.5 用户利益中心化

以人为本的口号一直是厂商们的广告词。但是手机设计长期以来都是以厂商的利益为中心的,这直接导致了所谓“机无完机”的情况:只有不完美的手机设计才能刺激用户不断地购买新手机。

3G手机复杂的功能只有通过网络才能实现,这将迫使手机生产商向网络运营商妥协。手机设计的主动权会向运营商转移,而运营商依赖用户的特性又会促使其定制完全符合用户需求的手机以拉拢用户。此时对于手机生产商来说,最重要的不是设计的手机本身,而是能否提供一个足够开放且易于使用的手机定制系统。多边竞争的态势使得用户的利益成为整个问题的中心。

4 结束语

3G技术对手机设计产生了新的影响。通过了解功能论的思想方法,本文给出了功能论的设计步骤框

图,并以 3G 手机为例,得出了 3G 手机的功能系统图和功能矩阵.通过分析 3G 手机的功能特点,进而研究了它的设计特点.由于功能论思想的特点是将每一个元素作为系统的一部分看待,天然地避免了形式主义或功能主义的极端,结合这种思想的设计特点研究有效地避免了艺术化或商业化的极端性,从而更加具有现实意义.

参考文献

- [1] 谢俊松. 3G 业务演进与未来移动通信发展趋势[J]. 通信与信息技术, 2006, (3): 79-83.
- [2] 简召全. 工业设计方法学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2000: 51-80.
- [3] 张显奎, 朱 磊. 一种造型设计方法 UFF 及其应用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(7): 1 059-1 061.
- [4] 杨 波. 手机定制发展近况及在我国的发展趋势[J]. 移动通信, 2006, 30(8): 34-36.
- [5] 刘冬冬, 何人可. 3G 手机用户界面设计探讨[J]. 包装工程, 2007, 28(5): 98-100.

STUDY ON DESIGN OF 3G MOBILE PHONE BASED ON THE METHODOLOGY OF FUNCTIONALISM

WANG Wen-jie, LI Lun

(College of Art & Media, Kunming University of Science & Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: This paper mainly discusses the concept of mobile design with new characteristics specialized in 3G eras. Within the paper, history of 3G technology developments and design philosophy of functionalism are firstly introduced, and the framework of function analysis method is then concluded. Therefore the functions 3G mobile should have are analyzed. Finally, after the analysis of function definition, of function classification, of function integration and of function matrix, the new characteristics are given.

Key words: function analysis; 3G; mobile design

(上接第 151 页)

- [4] 张玉锡. 纺织品服用性能与功能[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2008: 4-7.
- [5] Melton, K and Akinbi, H. T. . Neonatal jaundice[J]. Postgraduate medicine, 1999, 106(6): 167-178.
- [6] Deng, Y. M. . The development of an eye-patch protector for neonates[D]. Hong Kong: The Hong Kong Polytechnic University, 2009: 110~140.

STUDY ON EVALUATION MODEL OF TEXTILE-BASED FUNCTIONAL PRODUCT

DENG Yong-mei¹, YICK kit-lun², KWOK Yi-lin², WONG Siu-chun³

(1. Apparel and Art Design College, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2. Institute of Textiles and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China; 3. Department of Paediatrics and Adolescent Medicine, The Queen Mary Hospital, Hong Kong, China)

Abstract: Based on the literature review of existing methods of product evaluation, this paper analyzed the structure of synthetic performances, explored the innate framework and the mathematical characteristics of evaluating behavior and then developed a mathematical model of product design and evaluation. This model was examined in the development of the materials of medical eye-patch protector and was demonstrated that it was effective and operable for evaluation of product design.

Key words: special function; textile product; design; evaluation; mathematical model; eye-patch protector

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0157-04

基于网络的虚拟展厅的构建与应用研究

陈红娟

(陕西科技大学设计与艺术学院, 陕西 西安 710021)

摘要:探索了一种企业虚拟展示模式的解决方案,提出了企业虚拟展厅的理论、研究方法和关键技术,即以企业特点为设计基础,运用 3ds Max 动画漫游技术、Cult 3D 虚拟交互技术、Dreamweaver 网页设计技术实现企业虚拟展厅的构建,克服了企业传统展示模式的缺点,并可降低成本、提高效率、扩大市场、加强企业与消费者的交流. 研究结果表明虚拟展厅的构建模式适用于所有企业的产品展示,最终可提高企业形象和产品的宣传效果以及市场信息的准确性.

关键词:企业; 网络; 虚拟展厅; Cult 3D

中图法分类号:TP391.9 **文献标识码:** A

0 引言

随着现代信息技术和网络技术的迅猛发展与普及,虚拟现实技术被广泛地应用于各行各业的生产与销售中,特别是近年来其与网络技术相结合,使得人们足不出户便可参观各种各样的网上虚拟展览会、产品订货会等,了解产品的最新动态,进行产品订购,以及参与专业技术的交流^[1]. 一些企业和商家也适应时代发展的要求,纷纷建立了自己的网站进行企业文化和产品的宣传,利用网络来进行市场调查、产品开发、经营销售、反馈改进意见和售后服务,产生了一定的经济和社会效益. 但是,这类网站大多数以文字、图片和 flash 动画作为产品展示的主要方式,缺乏人机互动功能,用户只能在网上订购产品而不能对产品进行全方位的观看和定制,这与现实中商家和企业竭尽所能展示产品的做法相去甚远,如在博览会上,厂家为了更好的展示产品,往往不遗余力地将实物带到现场,商家则运用各种手段和方法营造相应的氛围来促销商品,以激发顾客的购物欲. 而目前的产品展示网站大多仅停留在产品的宣传层面上,未能使用户利用互动方式充分了解产品的全貌,这无疑是在制约网上产品展示销售的因素之一^[2].

在本文的研究中,虚拟现实技术用于展示产品,并与网络技术相结合,而虚拟展厅则是建立在这两个技术的基础上. 在网上虚拟展厅中,用户犹如进入到一个虚拟世界,感受企业文化,从各个角度观察和操作产品,并且反馈评价和建议信息给企业. 因此,虚拟展厅将在降低成本、提高效率、扩大市场、加强企业和消费者之间的沟通等方面发挥重要的作用.

1 理论研究方法与关键技术

* 收稿日期:2009-03-01

作者简介:陈红娟(1978—),女,山西省吕梁市人,讲师,硕士,研究方向:工业设计、虚拟展示设计

1.1 虚拟展厅与研究方法

虚拟展厅是虚拟现实技术和网络技术在展示设计中的运用,是将现实展会或企业中的真实场景和产品通过三维模型、多媒体、虚拟现实技术等多种手段在计算机上模拟再现,并通过互联网供参观者访问的全新网上展示方式^[3].它的主要特点是真实性、互动性和在线信息反馈平台,这是一种全新的展示形式,与真实展览会具有相同的视觉真实感,并且不受时间和地点的限制.也就是说,虚拟展厅改变了传统的在线展示方式,重新塑造网络虚拟环境的真实展示效果,包括展示空间形态设计、色彩设计、空间布局、灯光效果等,这种新的视觉形式结合了真实展示的优势与先进的数码技术,它将带来电子商务的革新,吸引越来越多的参观者^[4].

为企业建立虚拟展厅的主要目的是塑造品牌形象,展示产品和加强企业与消费者的交流,因此,企业虚拟展厅的研究方法是:首先,收集企业相关的详尽资料,包括企业标识、历史、文化、理念、主要产品特点以及其它关键信息,然后根据企业特点,运用形式美法则设计数字展厅,为虚拟场景设置动画漫游,增加产品的虚拟交互功能,建立参观者信息反馈平台,最后,通过网站获取有用的消费者反馈信息.

1.2 相关技术

根据以上的研究方法,虚拟展厅的主要功能包括展厅的动画漫游、产品的虚拟交互和网上交流平台.解决这个问题的方法很多,其中最有效、最直观和最流行的是桌面虚拟现实技术,它使得参观者可以在虚拟展厅中多方位、多角度地观看他们选择的产品,并且通过动画观看展厅的整体形象和布局,随着网络技术的发展,桌面虚拟现实技术很容易与网络技术相结合,实现远程互动和交流^[5].

在本文的研究中,采用 Cult 3D 作为实现产品虚拟互动的关键技术. Cult 3D 是目前产品虚拟展示比较流行的虚拟现实技术,并且它基于三维图像技术,使参观者可以自然地各个角度观察产品^[6].其次,运用 3ds Max 完成动画漫游,主要原因是 3ds Max 在制作动画方面具有主导地位,同时也是世界上拥有最大用户的三维动画软件,它的渲染效果和速度优于其它软件^[7].最后,采用 Dreamweave 建立企业网站,实现网络交流平台.

2 基于网络虚拟展厅的构建

虚拟展厅的构建是基于企业特点,采用 3ds Max 技术制作虚拟场景和动画漫游,运用 Cult 3D 技术实现产品的互动展示,最后通过 Dreamweave 技术完成参观者与企业的交流.具体过程如下:

第一步:我们首先建立企业的产品三维数据库,三维重建的主要方法包括三维扫描和计算机建模,然后使用 3ds Max 制作虚拟展厅场景;

第二步:使用 3ds Max 动画制作功能,为整个虚拟展厅设定动画效果,并输出 Avi 视频文件;

第三步:将整个展厅通过 Cult 3D Exporter 插件导出 *.c3d 文件,然后导入 Cult 3D Designer 中,设定虚拟展厅虚拟互动效果,输出 *.c3p 文件;

第四步:使用 Dreamweaver MX 2004 为企业设计网页,通过 Cult 3D View 插件将具有互动功能的虚拟展厅和动画发布到已经设计好的企业网页上,实现实时远程交互功能.

3 实验及讨论——以原景发动机制造有限公司虚拟展厅设计为例

原景发动机制造有限公司属于中小型机械企业,主要生产各类发动机,因此展厅的设计围绕发动机这一主题,运用线、面几何形体构成法进行组合造型,大量使用直线以传达产品的高品质、高技术、高标准的含义,同时也运用了规则的圆形造型,使空间发生变化,表达一种外圆内方的企业经营理念.

结合展厅形态,色彩上选择红、白、蓝作为虚拟展厅的主色调,体现机械行业的高科技感,是一种理性、精确、性能的象征。

根据上面的设计理念,具体实现过程如下:

(1)使用 3ds Max 软件建立虚拟展厅的三维场景,并将发动机虚拟产品导入场景中,如图 1 所示;

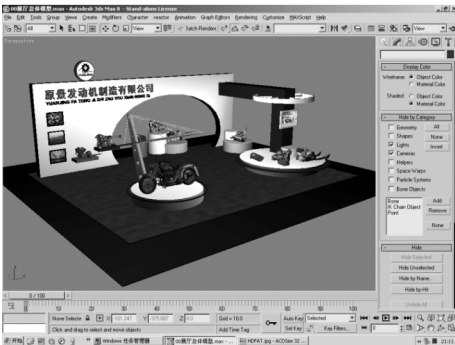


图 1 在 3ds Max 中完成虚拟展厅的三维场景

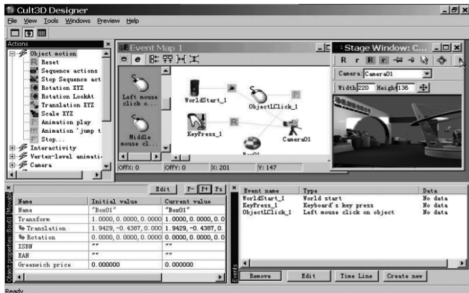


图 2 在 Cult 3D 中完成场景交互漫游

(2)使用 Cult 3D 软件制作场景交互漫游和产品交互展示效果,如图 2、3 所示;

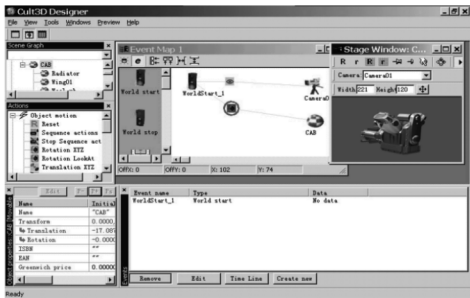


图 3 在 Cult 3D 中完成产品交互展示

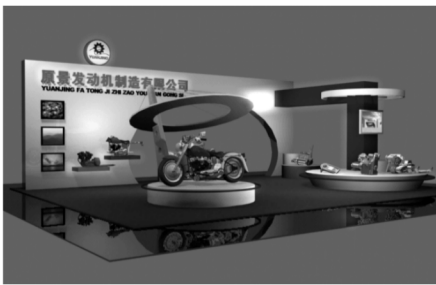


图 4 虚拟展厅的动画文件

(3)使用 3ds Max 软件为虚拟展厅设定动画,结果如图 4 所示;

(4)使用 Dreamweaver MX 2004 软件制作企业网页,实现原景发动机制造有限公司虚拟展厅的远程交互,网页最终效果如图 5~图 8 所示。



图 5 远景发动机制造有限公司首页

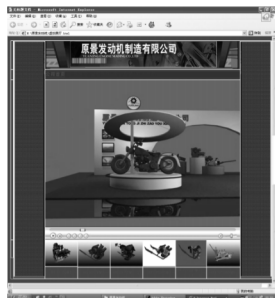


图 6 远景发动机制造有限公司虚拟展厅

4 结束语

基于网络的虚拟展厅的构建为虚拟展示模式提供了一种新方法,为参观者提供了一种全新的视觉体验,不仅包括展厅的漫游动画,还有产品的虚拟操作。除此之外,通过网络技术,企业可以获得许多消费者和其他参观者有用的反馈信息。本文主要研究的是企业虚拟展厅构建的方法和实现技术,其研究成果也可



图 7 虚拟展厅中产品的虚拟展示

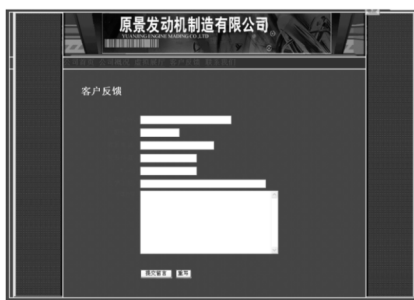


图 8 虚拟展厅中的信息反馈网页

以推广到其它研究领域,如新产品开发、市场调研和电子商务等。

参考文献

- [1] 苏建明,张续红,胡庆夕.展望虚拟现实技术[J].计算机仿真,2004,(1):18-21.
- [2] 汪成为,高文,王行仁.灵境(虚拟现实)技术的理论、实现及应用[M].南宁:广西科学技术出版社,1996:21-64.
- [3] 叶琳.网络商业展示中的虚拟现实技术[J].包装工程,2002,(3):58-60.
- [4] 陈雷著.新展示[M].长春:吉林科学技术出版社,2001:44-78.
- [5] 葛跃进.CAD与虚拟现实技术结合进行产品的虚拟设计[J].现代设计技术,2004,(12):78-81.
- [6] 苏威洲,童仲豪,叶翰鸿.实现网络三维互动——Cult 3D应用指南[M].北京:清华大学出版社,2001:22-60.
- [7] 翟旭峰,朱杰杰,潘志庚.3ds Max建模及其在虚拟现实中的应用[J].计算机仿真,2004,(4):33-35.

CONSTRUCTION AND APPLICATION RESEARCH OF VIRTUAL EXHIBITION BASED ON NETWORK

CHEN Hong-juan

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

Abstract: The study of virtual exhibition hall is a solution of virtual exhibition mode for enterprises. It was carried out based on the enterprises, through the network, especially by using the animation roaming technology based on the 3ds Max, using the virtual interaction technology based on the Cult 3D, and using the webpage design technology based on the Dreamweaver, so it conquers the shortcoming of the traditional display mode of enterprises, reducing the cost, improving efficiency, expanding the market, and strengthening the communication between the businesses and consumers. The result of the study shows that the construction method of virtual exhibition hall can be utilized in product display in all enterprises, and can finally improve the propaganda effect of the corporate image and products and accuracy of market information.

Key words: enterprises; network; virtual exhibition hall; Cult 3D

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0161-06

图形变换在标志设计中的应用

翟 颀, 徐人平

(昆明理工大学机电工程学院, 云南 昆明 650093)

摘 要:图形变换研究了物体上任意一点的坐标与该物体图形上对应点坐标之间的关系,这种图形之间对应的构成关系决定着设计作品是否美观,且具有注目性.标志设计的共性审美因子体现在图形上就是指人所共有的基本平衡感,依据对称关系的不同特点可将其分为反射对称、回转对称、旋转对称、移动对称4种主要类型,这些图形变换都可以用矩阵的方式来表现.图形变换的矩阵方法是图形数字化处理的最佳方式,并能更好、更容易地进行标志设计,使其满足人们的审美需求.

关键词:图形变换;平衡;矩阵变换;标志设计

中图分类号:TB47;J51 **文献标识码:**A

0 引言

标志,在视觉上就是一种表明事物特征的形象记号,是通过人所具有的知觉、思维、记忆、情感等作用而得以认知的.由于设计作品存在艺术性和多样性等特点,因此其设计过程没有固定的模式和方法,但变化之中仍有许多基本规律和共同原理可以遵循.标志设计的实质,就是进行图形变换,通过图形变换达到符合审美的设计标准.在标志设计中,这种共性的审美因子,除了人所共知的图形图像所表现的意义之外,主要是指人所共有的基本平衡感、节奏感、韵律感等.一方面,这些秩序美是审美的感受;另一方面,它们也是重要的造型手段.图形变换的合理利用有助于反映和表现标志设计的主题内容,增强标志设计的美感^[1-3].

平衡,是形态秩序再造所要达到的最基本要求,是一种可视量和非可视量在质与量上的对比与和谐的关系,它不仅将节奏感、韵律感融合于对称美之中,还巧妙地将有规律的共性与富有创意的个性融汇于作品之中,因此在标志设计中得到了广泛使用.毕达哥拉斯学派指出“和谐是数的结构,它是最重要的数的规定性,它规定事物,使事物能够被认识;和谐是最美的.”任何一个物体都可以看作是一定数量的点按一定规律排列的集合,所以我们在研究物体与表示其图形之间的关系时,可以将其归结为研究物体上任意一点的坐标与该物体图形上对应点坐标之间的关系,而这种坐标之间的联系及其坐标的变换就是我们所说的图形变换.这些变换可以是图形的对称变化、旋转变化和平移变化,也可以是回转变化等,它们都可以用矩阵的方法进行表现,同时也正是标志设计中最常见的造型手段,给人以平衡的视觉感受.图形变换的矩阵方法是图形数字化处理的最佳方式,也是计算机绘图的数学基础和重要手段.掌握图形变换的矩阵知识对分析标志设计中的图形关系具有非常重要的作用^[4,5].

矩阵理论是线性代数的重要组成部分,它的概念和运算法则是研究构成艺术必不可少的工具之一,应用得当可以对图形进行空间上的变换,并对标志设计起到积极的作用^[6].

1 矩阵在标志设计中的作用

标志设计,在操作上就是根据载体的需要,将图形的内部结构通过外部形态表现出来.虽然审美的心

* 收稿日期:2010-01-08
作者简介:翟 颀(1984—),女,山西省太原市人,在读硕士生,研究方向:产品开发与设计

理过程存在着较大的主观性差异,但审美也具有超越个性与地域文化特征的共性因子,体现在图形上就是指人所共有的基本平衡感,它既是审美表现的基本目的,又是造型活动的基本思路.通过数字运算,运用矩阵的理论,合理地将点、线、面排列、组合并巧妙地将其安排在标志设计当中则能更准确、更便捷的呈现出其审美特征,使得图形数字化,因此清楚地分析其图形关系,对计算机图形学也具有十分重要的意义.

在标志设计的造型活动中,每当画面中新增一个点、一条线、一个块面,或者是改变了原有形态的排列组合方式,就会在画面原有的视觉关系基础上又增加多层次、多角度的视觉变化关系.一般情况下,标志设计中所使用的视觉元素越多,画面视觉关系就越复杂,在矩阵运算上也就越复杂,它需要几种矩阵变换相叠加而最终得出所需要的图形.

众所周知,任何一个物体都可以看作是一定数量的点按一定规律排列的集合,它们都可以用某些图形来表示,所以我们在研究物体与表示其图形之间的关系时,可以将其归结为研究物体上任意一点的坐标与该物体图形上对应点坐标之间的关系,而这种坐标之间的联系及其坐标的变换就是我们所说的图形变换.根据需要,任何二维或是三维的图形,都可通过变化而形成新的图形,这些变换可以是图形的对称变化、旋转变化和平移变化,也可以是回转变化等.它们也正是标志设计中最常见的造型手段,给人以平衡的视觉感受,这些都可以用矩阵的方法进行表现.

已知体是由若干面所构成的,而面则是由线组成,那么点的运动轨迹便是线.因此,构成图形的最基本要素就是点.在解析几何中,点是行矩阵,可以用向量表示,看成是行向量.在二维空间中可用 (x, y) 表示平面上的任一点.既然构成图形的最基本要素是点,则可以用点的集合来表示一个平面图形,写成矩阵的

$$\begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \\ \vdots & \vdots \\ x_n & y_n \end{bmatrix}_{n \times 2}$$

形式为

这样就建立了平面图形的数学模型.

在标志设计的计算机绘图中,常常要进行诸如对称、旋转、平移、回转等各种图形变换,既然图形可以用点集来表示,也就是说点集确定了,则图形也就确定了,那么,如果点的位置改变了,图形也就会随之改变.因此,要对图形进行变换,只要变换点就可以了.由于点集可用矩阵的方式来表达,所以对点的变换可以通过相应的矩阵运算来实现,即:旧点(集) \times 变换矩阵 $\xrightarrow{\text{矩阵运算}}$ 新点(集).

图形变换的实质就是研究图形之间所对应的构成关系,这种关系决定着设计作品是否美观且具有注目性.作者在文献[7]中已指出这种有秩序的图形关系对标志设计起到了十分积极的作用.要想使作品具有韵律感和节奏感,满足人们审美的基本平衡感,在设计过程中就应当把体现对称美作为造型设计的基本思路,这种造型方法在自然科学中就是我们所说的矩阵变换,为了使图形在计算机中达到反射对称、回转变对称、旋转对称、移动对称等图形变换,使图形具有有力的节奏感,并产生高度统一的秩序感和较强的视觉冲击力,就要利用矩阵的方法使图形数字化,最终能够更好、更容易地进行标志设计,使其满足人们的审美需求.

2 标志设计中的矩阵变化

平衡,是客观世界本质规律在设计中的反映,也是人类在现实中赖以生存的基本生理感觉之一.在标志设计中,平衡是构成设计整体协调的基本保证,可以给人以舒服的视觉享受和安全感.我们所研究的以静感为主导的平衡是指:以对称性原理构成的形态平衡关系,也称之为均齐.依据对称关系的不同特点,又可将视觉形态对称的形式分为反射对称、回转变对称、旋转对称、移动对称 4 种主要类型.就标志设计而言,其运用十分广泛,它在知觉上表现出以静为主,静中有动的特点,在形态特征上具有重复性和理性且装饰性强的特点,通常给人以典雅、高贵、和谐、可信任的感受,容易取得审美的和谐与满足.

2.1 反射对称

反射对称也称为轴对称.反射对称的特点是,当以一条中心轴划分形态时,中心轴两侧的形态可呈现出一种完全对称重合的“镜像反应”关系,这种对称形式在标志设计中应用十分广泛.由于它是一种在对称轴两侧以等量和等形的精确平衡为特征所构成的绝对对齐形式,所以在各种平衡的形式中是一种呼应关

系最严谨、稳定感最突出的平衡形式,在标志中有利于表现庄重、稳定、严肃、成熟、安静等主题的设计.依据形体关系中对称轴的方向和数量,反射对称还可分为竖轴反射、横轴反射、斜轴反射和多轴反射,如表1所示,我们可以看出,在同一形态关系中,对称轴的数量越多,平衡感越强.用矩阵的方式表示如下.

2.1.1 竖轴反射

当竖轴为Y轴时,关于Y轴对称变换,点对Y轴对称,应有 $x' = -x$, $y' = y$,则变换矩阵为:

$$T = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \text{即 } \begin{bmatrix} x & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' & y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x & y \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' & y' \end{bmatrix} \quad (1)$$

2.1.2 横轴反射

当横轴为X轴时,关于X轴对称变换,点对X轴对称,应有 $x' = x$, $y' = -y$,则变换矩阵为:

$$T = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \text{即 } \begin{bmatrix} x & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' & y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x & -y \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' & y' \end{bmatrix} \quad (2)$$

2.1.3 斜轴反射

横轴为X轴时,关于 $+45^\circ$ 线的对称变换,点对 $+45^\circ$ 线对称,应有 $x' = y$, $y' = x$,

$$\text{则变换矩阵为 } T = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \text{即 } \begin{bmatrix} x & y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' & y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' & y' \end{bmatrix} \quad (3)$$

2.1.4 多轴反射

首先进行关于Y轴的对称变化,点对Y轴对称,得出变换矩阵为 $T = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$,接着进行 $+45^\circ$ 轴的

对称变换,点对 $+45^\circ$ 线对称,得出变换矩阵为 $T = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$,最后进行 -45° 轴的对称变换,点对 -45° 线对

$$\text{称得出变换矩阵为 } T = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \quad (4)$$

2.2 回转对称

回转对称是由反射对称演化而来的一种对称形式,虽然其对称轴两侧的形态是等量、等形、相对呼应的,但在对称轴两侧的形态动势是以头尾相反的方向安排的.在这种对称方式中,由于运动方向的强烈矛盾,导致整个标志的造型产生明显的跳跃感,它既能保持形态相互呼应的对称特征,又能在整体的对称关系中构成较强运动感的平衡形式.如表2所示,依据回转对称的方向特征也可分为竖轴回转、横轴回转、斜轴回转和曲轴回转4种组织方式,用矩阵的方式表示如下.

2.2.1 竖轴回转

(1)首先将图形的基点平移到原点上,然后绕基点(原点)旋转 180° 后,再将基点平移回原位,则变换矩阵为:

$$\alpha = 180^\circ \quad T = \begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ x_0(1-\cos\alpha) + y_0\sin\alpha & -x_0\sin\alpha + y_0(1-\cos\alpha) & 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

(2)接着将 (x, y) 扩展为 $(x, y, 1)$,并将图形在y向上平移一个单位图长m,得出变换矩阵为:

$$T = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & m \end{bmatrix} \quad (6)$$

2.2.2 横轴回转

(1)首先将图形的基点平移到原点上,然后绕基点(原点)旋转 180° 后再将基点平移回原位,则变换矩阵为公式(5).

(2)接着将 (x, y) 扩展为 $(x, y, 1)$,并将图形在x向上平移一个单位图长l,得变换矩阵为:

$$T = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ l & 0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

2.2.3 斜轴回转

- (1)首先将图形的基点平移到原点上,然后绕基点(原点)旋转 180°后再将基点平移回原位.
- (2)将坐标轴旋转一个角度,并使这一斜轴与 X 轴或 Y 轴其中一轴相重合,并沿轴的方向平移一个图形长度 l .

2.2.4 曲轴回转

- (1)首先将图形的基点平移到原点上,然后绕基点(原点)旋转 180°后再将基点平移回原位,则得到相应的变换矩阵如公式(5)所示.
- (2)沿轴方向平移一个长度 l .

表 1 反射对称图例

反射名称	反射对称图例	反射对称标志示例
竖轴反射		
横轴反射		
斜轴反射		
多轴反射		

表 2 回转对称图例

回转名称	回转对称图例	回转对称标志示例
竖轴回转		
横轴回转		
斜轴回转		
多轴反射		

2.3 旋转对称

旋转对称是以一个点为中心,将对称轴按均等的角度呈放射状顺向重复排列,从而构成在视知觉中具有旋转运动趋势的对称秩序关系,这种视觉语法的造型关系运用于标志设计中一般采用 2 至 6 个对称轴,给人以规整、严谨之感而又不失内在的活力,可营造较强的注目性,如表 3 所示.用矩阵的方式表示如下:平面图形想要绕任意点,旋转任意角度,需要 4 个步骤,我们这里把任意点定义为 $0(x_0, y_0)$,旋转角度 α 分别为 180°、90°、72°、60°.

- (1)首先将旋转的中心点平移到原点,则变换矩阵为:

$$T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -x_0 & -y_0 & 1 \end{bmatrix}$$

(8)

- (2)接着将图形绕坐标系原点旋转一个角度 α ,变换矩阵为:

$$T = \begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(9)

- (3)再将旋转中心平移回到原来的位置,其变换矩阵为:

$$T=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\x_0&y_0&1\end{bmatrix}$$

(10)

(4)最后得出绕任意点 o 的旋转变换矩阵为

$$T=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\-x_0&-y_0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\cos\alpha&\sin\alpha&0\\-\sin\alpha&\cos\alpha&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\x_0&y_0&1\end{bmatrix}$$

展开得：

$$T=\begin{bmatrix}\cos\alpha&\sin\alpha&0\\-\sin\alpha&\cos\alpha&0\\x_0(1-\cos\alpha)+y_0\sin\alpha&-x_0\sin\alpha+y_0(1-\cos\alpha)&1\end{bmatrix}$$

2.4 移动对称

移动对称是指通过等间距移动对称轴,使相同的单元形态有规则地重复排列,这种形态关系具有构成简便、节奏明晰且可无限重复的特点。如表 4 所示,移动对称可分为:横向移动、竖向移动、斜向移动和四向移动 4 种形式。用矩阵的方式表示如下:首先要对点向量进行扩充,将 $[x\ y]$ 扩充为 $[x\ y\ 1]$,即把点集矩阵扩充为 $n\times 3$ 阶矩阵,这样点集矩阵与变换矩阵即可进行乘法运算, l, m 分别为 x, y 方向上的平移量。

表 3 旋转对称图例

旋转名称	旋转对称图例	旋转对称标志示例
2 轴旋转		
4 轴旋转		
5 轴回转		
多轴旋转		

表 4 移动对称图例

移动名称	移动对称图例	移动对称标志示例
横轴移动		
竖向移动		
斜向移动		
四向移动		

2.4.1 横向移动

横轴为 X 轴时,图形在 X 方向上进行平移,则变换矩阵为公式(7)。

2.4.2 竖向移动

竖轴为 Y 轴时,图形在 Y 方向上进行平移,则变换矩阵为公式(6)。

2.4.3 斜向移动

图形首先在 X 方向上进行平移,得出变换矩阵为公式(7),再在 Y 向上进行平移,则变换矩阵为公式(6)。

2.4.4 四项移动

图形首先在 Y 轴方向上进行平移,得出变换矩阵为公式(6),再在 X 向上进行平移,则变换矩阵为公式(7)。

3 结束语

(1)研究物体上任意一点的坐标与该物体图形上对应点坐标之间的关系,就是我们所说的图形变换.矩阵理论应用得当可以对图形进行空间上的变换,并对标志设计起到积极的作用.

(2)标志设计的共性审美因子体现在图形上,就是指人所共有的基本平衡感,它将节奏感和韵律感很好地融合在一起,既是审美感受,也是造型活动的基本思路.

(3)平衡是形态秩序再造所要达到的最基本要求.依据对称关系的不同特点,又可将视觉形态对称的形式分为反射对称、回转对称、旋转对称、移动对称 4 种主要类型.对称美是符合审美规律的.

(4)任何一个物体都可以看作是一定数量的点按一定规律排列的集合,它们都可以用某些图形来表示.

(5)反射对称、回转对称、旋转对称、移动对称这些图形变换用矩阵的方式表现出来,应用于标志设计中可以使得标志设计手段更有章可循,设计作品更符合审美标准.

(6)图形变换的矩阵方法是图形数字化处理的最佳方式,也是计算机绘图的数学基础和重要手段.合理地将点、线、面排列、组合,巧妙的安排在标志设计当中,则能更准确、更便捷的呈现出其审美特征和图形关系,对计算机图形学也具有十分重要的作用.

参考文献

- [1]郭茂来.视觉艺术概论[M].北京:人民美术出版社,1999.
- [2]王剑锋.标志构成新解[M].南宁:广西美术出版社,2004.
- [3]张宪荣.设计符号学[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [4]徐人平.设计数学[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [5]文红.标志设计教程[M].重庆:西南师范大学出版社,2004.
- [6]苟双晓,徐人平.包装视觉语法[J].包装工程,2006,27(5):10-12.
- [7]翟颀,徐人平.解读标志设计的秩序构成[J].东北农业大学学报,2009,7(6):63-66.

GRAPH TRANSFORMATION IN SYMBOL DESIGN APPLICATION

ZHAI Jie, XU Ren-ping

(Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Yunnan Kunming 650093, China)

Abstract: On research object random point coordinates with this object graph on between corresponding points coordinates relations, is the graph transformation which we said. Between this kind of graph corresponds the constitution relations was deciding the design work is whether artistic, also has gazes the nature. The symbol design general character esthetic factor, manifests on the graph, is refers to the basic equilibrium sense which the human altogether has, the basis symmetric relation different characteristic, may divide into it the reflection symmetry, the rotation symmetry, the rotational symmetry, the motion symmetrical four kind of predominant types, these graph transformation all may use the matrix the way to display. The graph transformation matrix method is the graph digitization processing best way, and can better, easier carry on the symbol design, causes it to meet people's esthetic need.

Key words: graph transformation; balance; matrix transformation; symbol design

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0167-04

传统纹样在现代设计中的运用研究

樊海燕, 白 晨

(西安建筑科技大学艺术学院, 陕西 西安 710043)

摘 要:在经济全球化、西方强势文化主导着全球风尚的今天,受染于时代浮躁文化的中国设计在“拿来”的沾沾自喜中逐渐疏离了它本应特有的传统内涵。本文从中国传统纹样鲜活的生命力及其对现代设计的启示入手进行了深入分析,进而阐明了传统文化之“根”对于现代中国设计的意义。我们只有植根于本土文化精华的土壤中,深刻领悟传统中的“中国特性”,吸取外来先进的理念和方法,兼收并蓄,融会贯通,才能创造出具有中国意味的视觉设计文化。

关键词:中国传统纹样;现代设计;本土语言

中图分类号:J51 **文献标识码:**A

0 前言

层层叠叠的中国传统纹样是中国历史文化积淀的结果之一,“纹样,是装饰艺术中的一个重要内容,是按照一定图案结构规律经过变化、抽象等方法而规则化、定型化的图案”。现在纹样几乎完全形式化了,但是在纹样的民族性或文化性中仍深深地保留着来自远古时代的历史回音。

中国传统装饰纹样是中华各民族博大而丰富多彩的民间装饰艺术中的一部分,是中华民族思想文化、民间艺术发展传承不可或缺的重要组成部分。传统装饰纹样的形成不是一个偶然的艺术现象,而是中华民族、民族艺术和民俗文化千百年来沉淀的结果,是广大劳动人民集体智慧与创造的结晶。传统与现代的问题说了很多年,可是我们如何从五千年的文化史中吸取营养,真正的把传统民族纹样的形式规律、审美特征以及表现方法与现代设计理念相结合,仍然是现阶段设计师必须直面的迫切任务。

1 传统纹样鲜活的生命力

作为世界上文化脉络存续及发展较为完整的中华文明,其文化的历史悠久、源远流长而自成体系,其设计文化在世界传统文化史上也独树一帜。传统纹样是传统设计文化的产物,中国传统纹样不但是我国原始艺术的延续,也是中华民族的母体艺术之一,它直接继承了原始艺术实用与审美共存的性质。中国传统纹样的创造还继承了人类原始的造物技能,经由集体传承和历史积累而不断发展。

几千年来,中国工艺美术中传统纹样只所以具有极其鲜活的生命力,这与它和我们民族的文化心理结构、文化渊源、情感表达方式等有着密不可分的关系。原始社会的巫术礼仪、自然崇拜、图形记事使得最早的传统纹样得以产生。在汉代的装饰图案中,就有典型的吉祥装饰纹样的出现。隋唐之际,在与外来纹样的融合中,创造出了诸如宝相花,唐草纹等富有吉祥意义的民族新纹样。宋元时期,传统纹样不断受到来自道教、佛教以及民间的影响,题材也日益丰富多彩,表现手法多样。到了明朝,随着商品经济的发展和市民阶层的活跃,封建上层意识与市民意识相互渗透、融合,传统的祥瑞思想转变为吉祥如意福寿富贵等世俗化的吉祥观念。清代装饰图案集历代之大成,达到了“纹必有意,意必吉祥”的程度,把装饰纹样发展到了极

* 收稿日期:2010-02-25

作者简介:樊海燕(1962—),女,山西省大同市人,副教授,研究方向:艺术设计、视觉传达设计及会展设计

致,并被广泛应用于印染、织绣、服饰、工艺品、建筑彩画及民间艺术等各方面,其形式多样、名目繁多,是中华民族在持续不断达数千年的造物活动中融合中国历代能工巧匠的智慧和创作设计才华,不断融合中国的道教、玄儒、政治伦理和民情风俗而成的最具民族文化特色的装饰艺术造型设计体系。

2 传统纹样的启示

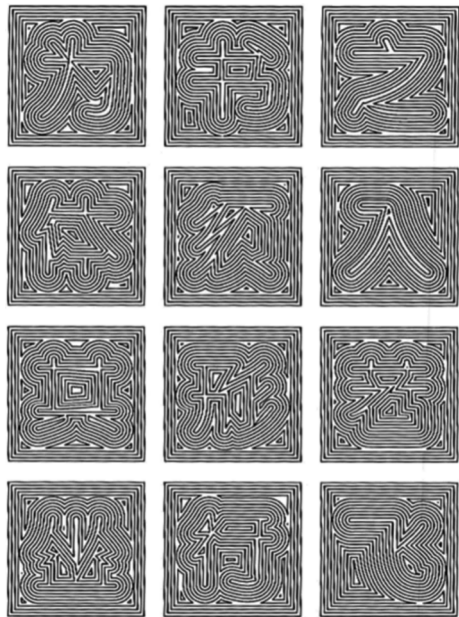
传统如根,有根的设计艺术才能枝繁叶茂、日益强大,否则只是昙花一现,经不起时间的雕琢。西方现代设计乃至现代艺术就是基于传统之“根”才达到了今天的水平。中国的现代艺术设计要走出一条自己的路子,必然要建立在中国的传统基础之上。

从浅层次来讲,现代运用古代传统的“中国设计”不少,但从文化内涵来看,现状却不尽如人意。很多所谓的对传统的借鉴常常是将传统纹样简单地修饰加工和复制拼凑,传统在这些作品中只是“美丽的外衣”。真正的“中国设计”应该是试图去发现一种既植根于我们民族的本土性,又对整个设计语言具有意义的东西,将潜在于我们无意识深处的“本土记忆”翻腾出来,重新置于大众眼前;应该是在寻找表现某种可以识别、分析、解读我们的传统艺术中渗透的我们民族的智慧、意境、精神的“中国特性”。

在浩瀚的中国传统纹样海洋中,我们就能寻觅到这些“中国特性”的影子。很多优秀的传统纹样之所以能传千载而不衰不灭,不仅仅因为它优美的形式,更重要的是它体现了中国式的智慧、意境和精神。这些纹样不仅是一种装饰图形,更是一种中国精神的图式。若把他们和西方的艺术相比,我们便能感觉到,中国的艺术再华丽,比起西方依然是含蓄的和悠远的。这正是中国传统纹样艺术的可借鉴之处。



传统回纹图案



方正奖一中文字体设计:回纹体

图1 传统回文式图案和回文体举例

首先,中国传统纹样中的智慧是随处可见的。早在文字诞生之前,先民们就开始使用图形来传达思想与沟通感情。新石器时代的人们在彩陶上创造了成千上万的图案,从一条鱼变化出多少的抽象形、三角形、曲线、直线;殷商时代青铜礼器上庄严、神秘的饕餮纹,初看是有着一对凝立双目的兽面,然而深入推敲却发现它成了两只夔龙相对而行。这些充满智慧的设计,在今天看来仍是很有启发的。

其次,意境的美在中国传统纹样中也是永恒的主题。正如佛说“一沙一世界,一花一天堂”,在肉眼可见的形态后面,有着更广阔、更高远的人生体悟。一朵悠悠浮云,带出的是人生的自由境界,是王维诗歌中的“行到水穷处,坐看云起时”的悠游;一朵折枝的花,带出的是陶渊明“采菊东篱下,悠然见南山”的超然气质。传统纹样中的一只简朴的鹿,却是李白的“且放白鹿青崖间,需行即骑访名山”的隐逸。正如徐复观所说的“文有尽而意有余”,中国传统纹样创作中的这种意境,正是东方美学在艺术上的生动体现,令这些图形绽放出一种和谐的光彩。

其三,所谓“纹必有意,意必吉祥”,古代传统纹样在精神追求上也是极其丰富的。典型的如“玉之比德”,一种没有生命的东西,却用来把它喻为人的美德,因为它的坚硬、透剔、美好。相对于西方的设计纹样,中国传统纹样更富有喜庆、热烈、祥和的形式和意义,更利于烘染节日气氛。如

仰韶文化多用的鱼纹样,鱼在中国语言中具有生殖繁盛的祝福含义。半坡彩陶的多种鱼纹和人面鱼纹,是对氏族子嗣兴旺的祝福。再如太极图中S形的构图,其内敛、封闭、轮回、智慧、平衡、完满、和谐、稳定的特征从新石器时代就为中国人所发现和热衷,代表了生生不息的宇宙规律。千百年来,这一S形的构图,经过人们想象力的传颂、艺术的加工,不知变化出了多少寓意深刻的装饰图案来。两条鱼对游、两只花对称、两

只鸟对飞等等,它代表了人们对美好生活的精神向往。

在经历了漫长的时间洗礼之后,传统纹样中的独特的中国式神韵依然呈现出一种生命力。通过对中国传统纹样的智慧、意境以及内在蕴含精神深层次的理解、继承和发扬,我们可以找到无数现代设计可以传承的“根”。

当然,从传统中探寻本土设计的“根”,不是对传统直线性的继承,而是一种发展中的求舍,传承中的扬弃,是在民族传统中融入现代意识的再创造。“真正的传统是不断前进的产物,它的本质是运动,而不是静止。传统应该推动人们不断前进。”真正的设计是融入到具体的生活行为之中的,在传统中寻找本土设计语言,最关键是要在理解的基础上,将传统重新置于当代文化之中切合设计所要表达的主题,用现代人的头脑去理解和表现。把传统中来自于本土语言的特征与时代切合的契机加以扩大、改造和运用,使其富有时代特色。如图1所示,传统的回纹纹样与现代霓虹灯字的印象,曲折回旋,犹如迷宫,又仿佛记忆。整体设计既体现了汉字的奥妙和变化,又散发着汉字文化的光芒。

3 鉴古知今——现代本土设计对传统纹样的传承与创新

现代设计是工业化文明的产物。现代设计是为现代人以及现代经济、现代社会的生活方式提供服务的艺术活动。从某种意义上说,现代设计可以看作是传统的造物艺术之延续。

现代社会是一个创造视觉盛宴的时代,是一个充分利用一切图像力图把所有意义视觉化,追求视觉奇观的时代。我们的生活观念和方式已不可能完全摆脱西方生活模式的影响,更不可能回到古代。在传统中探寻现代本土设计,并不是要拒绝外来风格和外来文化。事实上,外来文化与本土文化的结合,一直以来就是催化文化艺术发展的源泉之一。外来新的观念与思维方式的导入为我们提供了重新审视传统文化艺术更多的思考维度和素材,在融会贯通本国与外来文化的基础上,我们才能用自己的方式使合璧的文化与艺术找到新的位置。

对于一个有着悠久文化传统的民族来说,这种因经济和产品消费所挟带来的人文精神与生活价值的一体化,很可能会给日常生活的人们带来一种深刻的影响,这是由于“本土精神”的失落所造成的。而设计则通过商业的营运,藉由从观念到生活的潜移默化,在其中扮演了“推波助澜”的角色。

“世界的中国”,应以仍有“中国”为前提,中国以至东方的多样,是对世界的有趣丰富的伟大贡献。有着7 000年历史的“中国传统纹样”有可能是唤醒中国本土设计面向世界的重要源泉。在正在进行的2010年上海世博会中,中国的特色和时代的精神是上海世博会中国馆的两个基本点。中国的京剧、汉字、红颜色、中国的园林、中国的斗拱给了设计师很多的启发,但上海世博会中国馆并不仅仅是这些中国元素的拼凑与叠加,而是把这些元素加以整合、领会,以现代的手法提炼构成东方之冠的造型(如图2所示)来诠释中华文化。此外,中国馆在细节方面也很注重传统与现代的结合,如图3、图4所示。



图2 世博会中国馆柱子剖面上的回形纹样



图3 世博会中国馆柱子剖面上的回形纹样



图4 世博会馆风的导视牌上的回形纹样

任何一个国家和民族文化的传承与发展都是在原有的文化基础上进行的,如果离开了传统就会迷失方向、丧失根本。反思传统并不是为了对抗现代化,我们并不反对现代化进程,也无力反对,因为这是人类自身选择的进化过程。只是未经思考的现代化对于传统艺术而言往往是灾难性的。不同的民族、不同的文化统一于现代化大旗的现象背后,所消失的不仅仅是不同民族的记忆和情感,还有不同民族的创造力和生命力。

我们只有充分理解传统装饰纹样的文化艺术价值,取其“形”、延其“意”、传其“神”,才能将传统纹样的形式美、寓意美、智慧美和精神美融入到现代设计之中。中国的设计需要进步,但前进需要一个起点和底线。这个起点应该是基于中国的传统之上,底线也应该是不能抛弃中国的传统。只有勇于吸收,才能发展;只有敢于继承、善于交融,才能最终发展我们自己的传统文化艺术。

有句话叫“善学邯郸,不失故步”。只有植根于本土文化精华的土壤中,深刻领悟传统中的“中国特性”,吸取外来优秀的意识、方法,兼收并蓄,融会贯通,而不仅仅是简单的“拿来”,才能找到真正为世界所认同的“中国设计”。

中国现代哲学家冯友兰在《中国哲学简史》中将人生境界划分为 4 个等级:自然境界、功利境界、道德境界、天地境界 4 种递进的人生境界,并以为前两者是自然的产物,后两者是精神的创造。生活在道德境界的人是贤人,生活在天地境界的人是圣人。作为社会生活的设计者,一个优秀的艺术设计家应该是一个圣人,起码是一个贤人。人文主义的精神指向使艺术设计人员的创造带给社会大众以精神满足,并对提高社会文明程度有积极的认同感,它超越了消费意义的物品,成为现代文化的见证,这正是传统纹样带给我们现代社会的深入价值思考。

参 考 文 献

- [1] 何 洁,靳埭强.中国传统图形与现代视觉设计[M]. 济南:山东画报出版社,2005,1:2-4,80-82.
- [2] 刘时燕.中国设计从中国生活方式出发[J]. 美术观察,2008,10:25-26.
- [3] 丁松丽.论现代设计中民间传统艺术的应用[J]. 装饰,2007,2:126
- [4] 赵克理.顺天造物—中国传统设计文化论[M]. 北京:中国轻工业出版社,2008:22-24.
- [5] 陈新生.传统艺术与现代设计[M]. 合肥:合肥工业大学出版社,2006:18-19.
- [6] 胡 飞.中国传统设计思维方式探索[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2007:27-29.
- [7] 李晓睿.中国传统纹样在现代平面设计中的运用[J]. 艺术与设计(理论),2008,5:51-53.

STUDY ON THE TRADITIONAL PATTERN IN MODERN DESIGN

FAN Hai-yan, BAI Chen

(School of Arts, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710043, China)

Abstract: With the economic globalization, and the west strong cultural leadership of the global fashion of today, the times affected the impetuous Chinese design culture “brought” the complacent gradually alienated it had to be the unique traditional. The traditional Chinese patterns fresh vitality and inspiration to start on modern design and then make the traditional culture of the “root” of the real meaning of modern Chinese design. In order to create a means of visual design with Chinese culture, we should only seize the essence of local culture, deeply understand the depth of traditional “Chinese characteristics”, and absorb foreign quality awareness, methods, eclectic, mastery.

Key words: China's traditional pattern; modern design; traditional culture

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0171-04

高等学校教师发展性评价系统设计 ——基于 Web 的数据库管理系统

马小莉¹, 牛育华¹, 蔺小林¹, 程祖军²

(1. 陕西科技大学职业技术学院, 陕西 西安 710021; 2. 北京东方国信科技股份有限公司, 北京 100102)

摘要:根据教师发展性评价理论和实际工作需要,设计教师发展性评价指标,采用网络数据库系统的方式将教师发展性评价的指标体系和各种评价要素表现出来,为教师发展性评价的网络应用提供服务.测试结果表明,所设计的系统能较客观地评价教师在教学、科研、服务、自我学习等方面的发展,为更好地构建高校教师发展性评价的网络管理平台提供了参考.

关键词:高校教师;发展性评价;管理系统

中图分类号:TP315 **文献标识码:**A

0 前言

高等学校肩负着人才培养、科学研究和服务社会的重任,高校教师是高校三大任务的主要承担者,是高校的核心力量,教师的发展关系到高等教育三大任务的实现.高等学校教师发展性评价是对传统奖惩性教师评价的扬弃,是对教师的知识结构、能力发挥、科研水平和教书育人、服务社会等全方位的价值评判,其核心思想是以评价促发展,在规范人的同时解放人,最大限度地激发人的潜能,调动人的积极性.基于发展性教育评价的理念,为实现高等学校教师发展性评价、管理和职业发展,笔者从计算机数据库管理的角度设计了教师发展性评价的网络实施平台,以期更好地实现教师发展性评价管理.

1 教师发展性评价的理论基础和内涵

1.1 教师发展性评价的理论基础

随着人类社会的发展,社会对人的全面发展的要求不断提高,对培养人的人——教师的发展关注度日益提高.从现代教育理论、现代管理理论、马斯洛需要层次理论、精神激励理论等以人为核心的理论中,都能找到发展性教育评价的理论依据.原苏联著名心理学家维果茨基提出了“最近发展区”理论,认为教学从潜在水平开始,通过把潜在水平转化为现有水平,再进一步深化,使新的潜在水平转化为新的现有水平,实现教育发展;现代管理理论也进一步认识到在实现组织目标的过程中,必须考虑组织中每个成员的未来发展目标,才能最大限度地发挥成员的积极性,更加注重参与式管理和民主式管理;马斯洛把人的需要分为生理需要、安全需要、爱的需要、尊重的需要和自我实现的需要,后两种需要是人的发展的持久性动力,是一种心理需要;随着物质世界的极大丰富和发展,不少社会学家和心理学家提出“精神比物质更重要”的理论,人的社会属性在其社会生活中占主要地位,从某种意义上讲精神激励比物质激励更有效,这些都为发展性教育评价提供了理论支持.

发展性教育评价理念的传播开始于 20 世纪 80 年代末以英国为首的发达国家对奖惩性教育评价的摒弃.奖惩性教师评价是以奖励和惩处为最终目的,通过对教师工作表现的评价,做出解聘、晋升、调动、降

* 收稿日期:2010-03-16

作者简介:马小莉(1980—),女,河南省开封市人,助教,硕士,研究方向:高校学生管理

基金项目:陕西省第三轮教改项目(陕教高[2005]47号)、陕西科技大学校内项目(ZX08—49)

级、加薪、减薪、增加奖金等决定,这种教师评价很难激发教师的内在需求和发展动力,势必影响教师的教学态度.为寻求一种更好的评价方式,教育界开始以发展的眼光看待对教师的评价.

1.2 教师发展性评价的内涵

教师发展性评价是以促进教师专业发展为目的,通过评价激发教师的发展需求,帮助教师制定发展目标,并为教师发展创造条件,从而促进教师发展,以实现学校的发展目标,它体现了“以人为本”的科学发展观,是未来教师评价的一种新模式.

教师发展性评价旨在关注教师职业生涯的可持续发展,帮助教师改善教学方法,提高教学质量,促进专业发展.其特征在于:(1)注重教师的未来发展;(2)强调教师评价的真实性和准确性;(3)提高全体教师的参与意识和积极性;(4)扩大交流渠道;(5)促进师生关系和谐发展;(6)注重教学长期目标的实现.总之,高校教师发展性评价立足现在,放眼未来,不仅注重教师的现实表现,更加重视教师未来的发展,在促使教师自身“成长”的同时,实现高等教育的目标和任务,为教育发展提供强有力的智力支持.

发展的可持续性、发展的整体性、发展的激励性、发展的非奖惩性、发展的合作性、发展的整体性与主体性、发展的反馈性等原则是发展性教师评价的主要原则.

2 高校教师发展性评价系统的建构

高校教师发展性评价是陕西省教改项目,主要目的是通过对高等学校教师各项评估指标的分析,运用表格、统计图、语言等评价方式展现教师近年的工作状况,给出评价意见,预测其未来的发展趋势,为教师的晋升提供借鉴,为教师的职业发展和学校教育政策提供指引.目前评价系统的使用对象主要是管理者,主要实现对教师各项评估信息的录入、查询、修改以及其他各种信息的管理,并依据评估曲线对教师专业发展提供指导.

2.1 评价系统指标体系设计

指标是评价的基础.在总结调查高校对教师发展性评价的基础上,结合陕西科技大学多年对教师考核的经验,这里的指标体系实际上是在传统奖惩性评价模式上的一种创新模式,为高校教师评价从奖惩性向发展性过渡提供一种借鉴,因此我们的指标体系设计为:一级指标 4 个,即教学、科研、服务和学习;二级指标 10 个,即课堂教学、实验教学、教学创新、科研项目、发表论文著作、学术交流、对专业发展的贡献、参与学生管理和学业指导、政治政策的理论学习、专业学习和理论提升,指标体系具体如表 1 所示.

表 1 高校教师发展性评价指标体系及内涵

一级指标	二级指标	评价内涵
教学	课堂教学	除了满足基本的教学需要,重在能够激发学生学习本课程的兴趣,对学生进一步学习有引导作用
	实验教学	理论与实践的结合,尤其是实际应用的程度
	教学创新	新理论、新方法、新工具的运用
科研	科研项目	能主动申请、引进科研项目和经费
	发表论文、著作	主要在质量上有所提高
	学术交流	参与同专业和行业交流及收获
服务	对专业发展的贡献	在专业和学科建设中的有效建议
	参与学生管理和学业指导	学生实习、实训、论文指导等学生成长事务
学习	政治、政策的理论学习	对国家教育科研政策的学习运用和时政的理论学习提高
	专业学习和学历提升	自身专业学习提高

在评价指标体系中,二级指标服务于一级指标,二级指标下的评价内涵是在原有奖惩性评价的基础上,更加注重指标所体现的教师对学生学业发展指导、教师职业发展需要和学科发展规律的贡献和主动作为以及发展建议,而不是一味追求工作数量.

2.2 评价系统的开发环境

软件环境:在 Windows 2000 (Professional、Server 和 Advanced Server)、Windows XP Professional 以及 Windows Server 2003 系列产品上,还必须具备以下软件:JDK 1.6.0_12, Tomcat 6.0, MySql 6.0.

硬件环境:处理器:450 MHz Pentium II 处理器, 600 MHz Pentium III 处理器.

驱动器:CD 版需要 CD-ROM 或 DVD-ROM 驱动器;DVD 版需要 DVD-ROM 驱动器.

显示器: Super VGA (1024×768) 或更高分辨率的显示器(颜色设置为 256 色).

鼠标: Microsoft 鼠标或兼容的指点设备.

2.3 评价系统功能模块图

本文设计的评价系统功能模块图如图 1 所示.

2.4 评价系统设计及测试 Web 项目

运行系统的部分截图如图 2~图 4 所示.

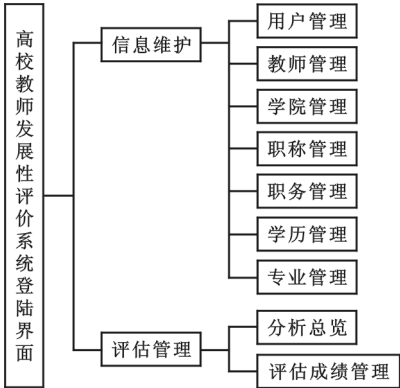


图 1 系统功能模块图



图 2 登陆成功后评价教师信息

3 高校教师发展性评价系统的不足及发展前景

3.1 高校教师发展性评价系统的不足

基于 Web 数据库管理的高校教师发展性评价系统,是在现有教师发展性评价指标体系和现代管理理念指导下的大胆尝试,通过在一些学院教师发展性评价管理中的测试,该系统能实现参评教师的各种基本信息的录入、修改和评价查询,预测教师未来的发展状况,实现评价管理的基本功能.其不足在于:系统模块功能相对简单;没能植入算法,预测功能有限;指标体系有待进一步优化;学生、教学督导、专家的评价功能没能实现;各模块关系有待紧密和完善.

3.2 评价系统发展前景

教师发展性评价是在奖惩性评价理念的基础上的一种新型评价体系,其在高校教师群体中的推广和应用还处于起步阶段,尤其是基于计算机语言和现代管理理论的网络应用系统设计更是一个大胆的尝试.



图 3 教师评估成绩添加项

基于人本思想,在科学发展观的指导下,其发展前景非常广阔.

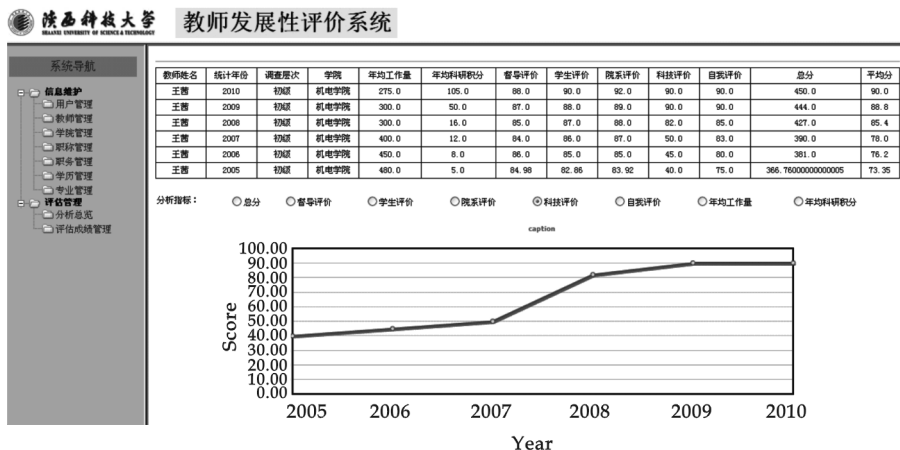


图 4 某教师发展性评价信息统计与分析

4 结束语

教师发展性评价是一项复杂的系统工程,不可能一蹴而就,基于网络的管理系统更要依赖于发展性评价体系的完善,只要我们在创设教育环境、修订教育管理制度的过程中充分思考教师主体发展的相关要素,形成真正发展意义上的平等、合作、竞争的教师发展性评价机制,教师的发展性评价就一定能够很好地实现,基于 Web 数据库管理的网络评价系统一定会更加实用方便.

参考文献

- [1]蒋建洲. 发展性教育评价制度的理论与实践研究[M]. 湖南师范大学出版社,2000:1-13.
- [2]王斌华. 发展性教师评价制度[M]. 上海:华东师范大学出版社,1998:114-138.
- [3]毛景焕. 以团队力量促进教师发展——高校教师发展性评价研究[J]. 高教发展与评估,2007,1:92-98.
- [4]刘尧. 发展性教师评价的理论及模式[J]. 教育理论与实践,2001,12:28-32.
- [5]张其志. 对发展性教师评价的审视与思考[J]. 教育研究与实验,2005:61-64.
- [6]牛育华,李树晖,王宏,等. 大学教师发展性评价体系的建构[J]. 陕西科技大学学报(增刊),2004,12:134-138.
- [7]司福亭. 论发展性教师评价和教师专业发展[J]. 教育理论与实践,2009,8:37-39.
- [8]王斌华. 奖惩性与发展性教师评价制度的比较[J]. 教师教育,2007,12:39-41.

SYSTEM CONSTITUTION ON THE DEVELOPING EVALUATION OF COLLEGE TEACHER —— BASE ON WEB DATABASE MANAGEMENT SYSTEM

MA Xiao-li¹, NIU Yu-hua¹, LIN Xiao-lin¹, CHENG Zu-jun²

(1. The Vocational and Technical College, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. Beijing Dongfang Guoxin Technology Co., Ltd., Beijing 100102, China)

Abstract: According to the theory of teachers' developing evaluation and practical needs, designing the index of teachers' developing evaluation, using the network database system to express the index and various factors of teachers' developing evaluation, so providing network applications services for teachers' developing evaluation. the results of testing can reflect the developing of teachers' teaching, researching, service and self-study. It's a useful attempt to construct higher education teachers' developing evaluation network management platform.

Key words: higher education teachers; developing evaluation; management system

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0175-06

陕西皮革科技人才群体两个十年的同被引分析与比较

方小容, 艾学涛, 蒋林宙, 吴 硕, 高档妮

(陕西科技大学图书馆, 陕西 西安 710021)

摘 要:选取陕西的一个科技人才比较集中的学科专业——皮革及皮革化工专业作为典型,采用目前情报学中较新的作者同被引分析技术(ACA),对前后两个十年期间该专业的科技人才的群体结构进行了深入、全面的分析和比较,从中可以看到群体结构在这两个时期的巨大差异和进步.该研究结果还可以用于提取若干表征科技人员群体结构的数字特征,并进一步研究这些特征对相关产业发展的作用.

关键词:同被引分析;共引分析;情报学;皮革化工;多元统计分析

中图法分类号:G353

文献标识码:A

0 引言

共引分析的研究是 1973 年由美国情报学家 Small 开始的^[1].之后,这方面的研究工作在国外便广泛地开展起来,成为引文分析研究中的热点. Small 是以文献为分析单位做共引分析研究的,1981 年 White 等人又把分析对象扩大至作者,并将之称为“作者同被引”(ACA, Author Co-citation Analysis)^[2].从此,共引分析开始泛化,分析对象由文献进一步扩大至期刊、主题词甚至内容词.国内也紧随其后,从 20 世纪 90 年代初开始,就注意到了共引分析,并随之开展了研究,进而加入了泛化的应用研究行列,涉及的领域也由情报学扩大至医学、农业等学科^[3].

共引分析自诞生以来,其理论和方法逐渐成熟,应用实践范围不断扩大.其分析结果的客观系统性,使得它已成为一种可靠实用的情报研究方法.目前看到的共引分析的应用范围还主要在情报学、生物、医学、农业等一些学科领域,而未见有与产业直接挂钩的,特别是在陕西省,这方面的应用研究尚处于空白.陕西省的产业发展与沿海地区以及发展水平相近的中西部省区相比,又有一些不同的特点和问题需要我们用新的观点和方法去深入地考察和研究.因此,如能将共引分析的应用范围扩大至产业领域,并得出产业发展的表征统计特征及其影响要素,如科技人员群体结构特征之间的直接关联,则有助于促进某些行业的产业健康、快速的发展.

据我们的调查和判断,皮革及皮革化工专业在陕西是有典型代表性的,该学科专业在科技人才群体结构方面可能具有较为鲜明和典型的特点,从而便于进一步考察其对产业发展的促进作用,因此本工作拟以该学科专业作为典型,采用 ACA 技术,选取最近 10 年(1999~2008 年),并追溯到更早的 10 年(1989~1998 年),对这两个 10 年期间内的科技人才群体结构进行考察,然后做较为详尽的分析和比较,试图找出其演进的规律性,以期为进一步开展研究奠定基础.

* 收稿日期:2010-02-26

作者简介:方小容(1951—),女,浙江省杭州市人,研究馆员,研究方向:科技查新、学科情报研究、文献计量学研究与应用
基金项目:陕西省科学技术研究发展计划项目(软科学 2008KR94)、陕西省社会科学信息学会科研培植项目(SHSHX0816)

1 数据采集、计算及结果

共引分析在经历了实践探索期、理论研究期和理论形成期等几个发展阶段之后,至 20 世纪 90 年代末进入了完善发展期.共引分析方法在其发展过程中,还借鉴引入其它学科的方法,从而进一步充实和完善了它的方法体系.1990 年 McCain 将 ACA 的工作步骤归纳为:(1)确定核心作者;(2)检索同被引频次,并构成同被引频次矩阵;(3)转换为 Pearson 相关系数矩阵;(4)进行多元统计分析;(5)给出人文社会科学意义下的诠释.

人们把按照这些步骤进行的工作称作“传统 ACA”,并且广泛地加以推广和应用^[4].本工作亦拟沿用传统 ACA 方法对陕西省皮革及皮革化工学科专业的科技人才群体结构进行考察和研究.

1.1 数据采集与预处理

1.1.1 核心作者的确定

本工作以中国学术期刊全文数据库(CNKI)作为统计源,根据陕西皮革及皮革化工学科专业的有关作者在前后两个 10 年(1989~1998 年和 1999~2008 年)的发表论文篇数和被引证篇次数等指标,初步选择了核心作者.然后,又根据调研结果,补充了个别在产业界和学术界里颇负声望的作者,以使研究结果更加贴近行业和学科专业的实际,并有更大的指导意义.最终,我们对前 10 年选择 18 位,对后 10 年选择 28 位核心作者进行研究,入选的核心作者的名单(按音序排列)列于表 1.为了便于比对和简化,我们对于每位核心作者在前后两个 10 年中采用了同样的、唯一的编号.

表 1 两个十年期间的核心作者及其发表论文篇数和平均同被引次数表

编号	核心作者	前十年(1989~1998 年)		后十年(1989~1998 年)	
		发表论文篇数	平均同被引次数	发表论文篇数	平均同被引次数
1	常新华	13	2.06	4	5.32
2	程凤侠	12	0.11	51	5.57
3	丁绍兰	/	/	12	10.82
4	兰云军	28	1.61	72	22.46
5	李景梅	21	0.50	1	3.25
6	李临生	28	0.33	110	9.93
7	刘镇华	27	1.00	4	8.29
8	卢 荣	/	/	19	3.29
9	卢行芳	/	/	33	9.36
10	罗晓民	/	/	21	2.68
11	马建中	41	1.78	191	31.61
12	潘津生	11	2.28	0	4.21
13	彭文利	/	/	55	2.93
14	强西怀	21	0.33	78	15.14
15	秦煜民	/	/	2	0.50
16	卿 宁	5	0.17	21	15.04
17	沈一丁	41	2.56	121	17.29
18	汪建根	11	0.33	31	6.43
19	王全杰	/	/	28	2.75
20	王学川	20	0.94	92	13.11
21	魏世林	11	1.28	8	12.11
22	杨宗邃	41	2.78	65	20.07
23	俞从正	17	0.72	101	19.32
24	岳可芬	/	/	30	2.43
25	张晓镭	11	0.39	92	20.93
26	章川波	15	0.17	71	10.64
27	周变红	/	/	4	0.07
28	周春生	/	/	37	2.54

1.1.2 检索同被引频次,并构成同被引频次矩阵

检索核心作者同被引频次是 ACA 中的关键步骤.本工作选择 CNKI 作为统计源,利用该数据库系统引文检索中的作者同被引检索功能,在线进行检索.在同被引频次的统计的基础上,可形成核心作者的同被引频次矩阵.

1.1.3 转化为 Pearson 相关系数矩阵

在随后的多元统计分析中,通常都先将同被引频次矩阵转化为 Pearson 相关系数矩阵,这一工作可以调用社会科学统计分析软件 SPSS 完成,也可按其定义式自行编程完成计算^[5].

1.2 多元统计分析与其结果

我们在本工作中以核心作者间的同被引 Pearson 相关系数矩阵为对象,进行了多元统计分析,采用的方法包括聚类分析、非线性映射、因子分析等.具体的原理、方法可参看有关专著,此处不再赘述^[6].

聚类分析采用系统聚类方法,选用类平均法计算类间距离,以 Pearson 相关系数作为相似性尺度.两个 10 年期间的聚类结果以聚类树分别绘出,如图 1 和图 2 所示.

非线性映射方法能够在二维平面上直观地反映科技人才群落的高维空间关系的映像,且在很多情况下能与聚类树相互印证,因而颇受欢迎.非线性映射的结果分别示于图 3 和图 4.

本工作的因子分析采用主成分分析方法,其结果经过方差极大化正交旋转.因子分析的结果,即累积方差贡献超过 85% 的前面若干个因子的载荷分布列出于表 2 和表 3.在做因子分析时,顺便计算了各位核心作者的平均同被引次数,其值一并列于表 1 中,以备检验核心作者的选择是否恰当.

2 分析与比较

2.1 关于学科专业的选择、核心作者的确定

从本工作的一些结果来看,选择皮革及皮革化工专业作为典型代表是适宜的,接下去所确定的核心作者也大体上是恰当的.由表 1 所列出的这些核心作者间的平均同被引次数在前后两个 10 年期间中在当时都比较高,因此可作为研究对象,经过多元统计分析可以明显地被划分为若干个“类”(亦可称作“组”、“簇”或“群”等等),并显现出该学科专业科技人才群体结构的一些特点,可供提取定量特征和做进一步的研究之用.

2.2 关于 ACA 方法应用的效果

我们在本工作中采用了传统 ACA 方法,对同被引数据应用聚类分析、非线性映射和因子分析等多元统计分析方法进行了处理.

由图 1 可以看出在前 10 年期间,18 位核心作者中的 17 位大致聚成 5 类.我们已在非线性映射图(图 3)上将各类分别圈出.

由图 2 可以看出在后 10 年期间,28 位核心作者中的 23 位大致也聚成 5 类.我们同样地也已在非线性映射图(图 4)上将各类分别圈出.

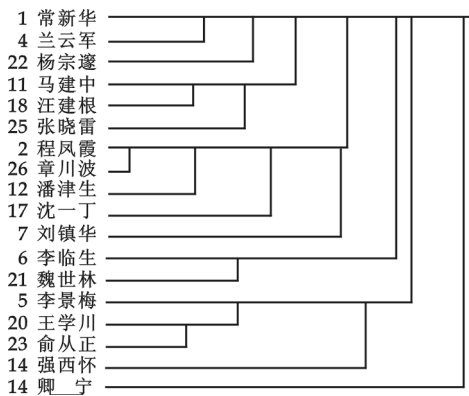


图 1 前 10 年(1989~1998 年)同被引数据的聚类树

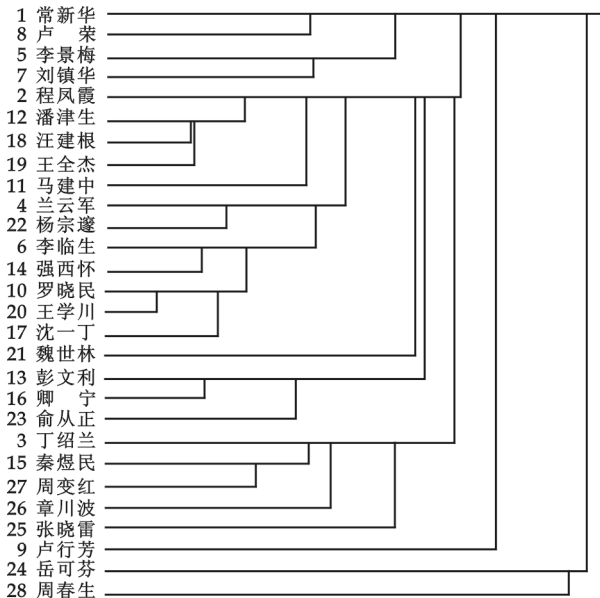


图 2 后 10 年(1999~2008 年)同被引数据的聚类树

(续表 3)

编号	核心作者	因 子									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
11	马建中	0.587				-0.734					
12	潘津生					-0.865					
13	彭文利				0.913						
14	强西怀	0.683									
15	秦煜民		0.796								
16	卿 宁				0.797						
17	沈一丁	0.603									
18	汪建根					-0.790					
19	王全杰					-0.621	0.635				
20	王学川	0.683									
21	魏世林								0.783		
22	杨宗遂						0.904				
23	俞从正				0.778						
24	岳可芬										0.844
25	张晓镭										
26	章川波		0.710								
27	周变红		0.948								
28	周春生									0.865	

2.3 皮革及皮革化工学科专业科技人才群体结构在前后两个 10 年间的演进与比较

对比皮革及皮革化工学科专业前后两个 10 年间的同被引数据及其多元统计分析结果,就可以看到该学科专业的巨大进步和科技人才群体结构的显著差异。

与前 10 年相比,后 10 年的核心作者人数有了较多的增加,即从 18 位增至 28 位,而且不论是发表论文篇数,还是平均同被引次数都有飞跃的增加:

前 10 年,核心作者人均发表论文 20.78 篇(最高为 41 篇),平均同被引次数为 1.07 次(最高为 2.78 次,其中在 1.00 次以上的仅有 8 人)。

后 10 年,核心作者人均发表论文 48.36 篇(最高为 191 篇),平均同被引次数为 9.93 次(最高为 31.61 次,其中在 10.00 次以上的就有 12 人)。

之所以在前后两个 10 年期间有如此之大的飞跃,虽然有互联网技术和数据库系统的发展、完善,使信息传播速度加快等方面的技术原因,但更主要的原因还是相关产业的蓬勃发展,从而有力地促进了科学研究和技术开发的规模与深度,这也正是我国改革开放 30 年来社会和经济巨大发展的一个反映和缩影。

再从该学科专业科技人才的群体结构来看,在前后两个 10 年期间,也发生了显著的变化:

在前 10 年中,可以明显地看到群体的各类里中老年核心作者的因子载荷都非常高.表 2 中列出的因子载荷很高的核心作者,如:因子 I:潘津生 0.845,章川波 0.842;因子 II:李景梅 0.913,俞从正 0.884;因子 III:李临生 0.923,魏世林 0.689;因子 IV:兰云军 0.853,常新华 0.811,就是很明显的例证.他们都曾在各自的研究领域中“担纲”,作为“学术带头人”、“领头羊”,发挥过重要的作用。

在前 10 年的各类中,皮革工艺与皮革化工材料两个专业的分界并不很清晰,两个专业的核心作者经常共处于同一个类内。

到了后 10 年,皮革化工材料专业逐渐地与皮革工艺专业分离,形成了相对独立的“类”.由表 3,并对照图 2 和图 4,可以看到以因子载荷最高的李临生为代表的因子 I(成员还有罗晓民、强西怀、王学川、沈一丁和马建中等)就是一个以皮化专业人员为主的新“类”.而且,在这些类里面,许多中青年核心作者的因

子载荷都相当高.再对照表 1 的发表论文篇数来看,一些老年核心作者因为退休等原因,后 10 年比前 10 年发表论文的篇数显著地减少了,而中青年核心作者发表的论文篇数和平均同被引次数却是扶摇直上,成为“担纲”的新生力量.中青年核心作者不仅在这些数量指标上崭露头角,呈现出“后生可畏”的勃勃生机,而且他们的研究领域及方向也更加宽泛.对比表 2 和表 3,可以看到在前 10 年期间,没有一位核心作者在 2 个或 2 个以上因子中均有载荷,这说明他们的研究领域和方向可能是比较单一的.而在后 10 年中,就可看到马建中、王全杰均各自在 2 个因子中有较高的载荷,这说明他们是“跨类”人才.

3 结束语

本工作选择了陕西的一个具有典型代表性的学科专业作为研究对象,比较客观地确定了一批核心作者,对前后连续的两个 10 年间的同被引数据采用传统的 ACA 方法进行了分析和比较.结果证明:在研究一个学科专业的科技人才群体结构这一新领域的问题时,应用这一方法是可行的.通过比较研究,更使我们看到了该学科专业的巨大进步和其科技人才群体结构的显著变化,这些工作为今后定量特征的提取、研究其对相关产业发展的促进作用都奠定了良好的基础.

参考文献

- [1] Small, H • D • . Co-citation in the scientific literature: a new measure of the relationship between two documents[J]. Journal of the American Society for Information Science, 1973, (24):265-269.
- [2] White, H • D • , Griffith, B • C • . Author cocitation: a literature measure of intellectual structure[J]. Journal of the American Society for Information Science, 1981, (5):163-171.
- [3] 耿海英,肖仙桃. 国外共引分析研究进展及发展趋势[J]. 情报杂志, 2006, (12): 68-69, 72.
- [4] 马费成,宋恩梅. 我国情报学研究分析:以 ACA 为方法[J]. 情报学报, 2006, 25(3): 259-268.
- [5] 郭志刚. 社会统计分析方法——SPSS 软件应用[M]. 北京:中国人民大学出版社, 1999: 119-121.
- [6] 王学仁. 地质数据的多变量统计分析[M]. 北京:科学出版社, 1986: 207-331.

ACA AND ITS COMPARISON OF SHAANXI GROUPS OF SCIENTISTS AND ENGINEERS IN LEATHER FIELD IN TWO DECADES

FANG Xiao-rong, AI Xue-tao, JIANG Lin-zhou, WU Shuo, GAO Dang-ni

(The Library of Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In this project, we have adopted the new technique——ACA, Author Co-citation Analysis, and selected the specialties of leather and leather chemicals in Shaanxi as a model to carry out a investigation of published papers in the specialties and a complete analysis and comparison concerning the consisting group characteristics of the scientists and engineers in the lather field during the two decades (1989 to 1998 and 1999 to 2008). It shows the big difference and progress in respect to group's characteristics in the two different periods. The result of the research will be used to develop some their characterization and go further to study how the characteristics work to the relative industries.

Key words: ACA; co-citation analysis; informatics; leather chemicals; multivariate statistical analysis

* 文章编号:1000-5811(2010)03-0181-04

陕西新农村体育发展现状与对策研究

赵冬刚, 付锦锐

(陕西科技大学体育部, 陕西 西安 710021)

摘要:运用文献资料法、问卷调查法及数理统计法对陕西省农村农民参与体育锻炼的现状及其对体育的认知、农村社会体育组织、农民体育锻炼项目与场所等进行了调查研究,指出了陕西省社会主义新农村体育建设中存在的问题,并提出了推进陕西省社会主义新农村体育发展的对策与建议。

关键词:社会主义新农村; 农村体育; 对策与建议

中图法分类号:G812.42

文献标识码:A

0 引言

党的十六届五中全会明确提出了建设社会主义新农村的目标,农村体育是促进农村社会主义物质文明和精神文明建设的有效手段与重要载体。陕西省人口约 3 600 万人,其中居住在乡村的人口约 2 442 万人,占常住人口的 67.7%,因此农民的体质和健康状况决定着陕西省全民的体质与健康水平,关系着陕西省建设社会主义新农村的进程,也关系到国家西部大开发战略的成功与否。根据中央建设社会主义新农村的要求,国家发改委和国家体育总局今年确定 8 个省份首批启动了农民体育健身工程试点工作,陕西省成为西北地区唯一的试点省份。鉴此,笔者对陕西省新农村建设过程中农民参与体育锻炼活动的现状及影响因素进行了分析研究,在此基础上提出了促进陕西省社会主义新农村建设中农村体育发展的对策与建议。

1 研究方法

(1)文献资料法。依据研究的目的与内容,查阅和检索了有关陕西农村体育状况的文献资料、陕西农村居民社会发展相关统计数据等并进行分析和利用。

(2)田野调查法。先后走访了陕西省的部分农村,与当地农村村民、村干部、乡领导就农村开展体育锻炼的情况进行了专题访谈,对访谈结果进行了主题分析。

(3)问卷调查法。针对陕西省新农村体育开展情况进行了问卷调查,按照关中、陕南、陕北的地理方位,对西安市、宝鸡市、汉中市、榆林市、延安市的 40 个乡镇农村居民进行了随机调查。每个市发放 600 份问卷,共发放问卷 3 000 份,回收 2 891 份,回收率 93.36%,有效问卷 2 798 份,有效率 96.7%。

(4)数理统计法。采用 sss10.0 软件对所获得的数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 陕西省农村居民体育锻炼知识认识状况分析

* 收稿日期:2010-03-11

作者简介:赵冬刚(1978—),男,陕西省西安市人,讲师,硕士,研究方向:民族传统体育学

基金项目:陕西省体育局科研项目(10066)、陕西科技大学人文社会科学基金项目(ZX09—56)

表 1 陕西省农村村民对体育健身的认知状况调查

	西安市/%	宝鸡市/%	汉中市/%	延安市/%	榆林市/%	合计/%
比较了解	35.6	27.8	15.3	10.8	19.9	21.9
了解一点	60.5	61.4	68.2	67.2	69.8	65.4
完全不了解	3.9	10.8	16.5	22	10.4	12.7

由表 1 可见,所调查农民中比较了解体育健身的人数所占比例为 21.9%,了解一点的为 65.4%,完全不了解的为 12.7%。随着农村经济的发展,温饱已不再是农民的主要生活追求,特别是近几年国家提出了建设社会主义新农村,大多数农民对体育健身的认识度提高,村民已经具备了较强的体育健身意识,并且有着强烈的参加欲望。但受几千年来农村传统观念的影响,村民还不能完全从原有的生活方式中走出来,从而无形中影响了新农村体育的发展。

2.2 新农村农民体育锻炼项目与场所分析

表 2 陕西省农村村民锻炼的运动场所调查

	西安/%	宝鸡/%	汉中/%	延安/%	榆林/%	合计/%
自家院子	20.4	30.3	29.2	26.9	33.1	27.9
村体育场地	6.8	9.4	12.5	26.5	20.4	15.2
公路街道	38.6	24.7	26.5	17.8	15.9	24.7
田间地头	29.5	25.2	20.4	28.9	26.9	26.1
收费运动场所	4.6	10.4	11.3	8.5	3.6	7.68

从表 2 可以看出,新农村建设中农民开展体育锻炼的主要场所为自家院子和田间地头,所占比例分别为 27.9%和 26.1%。陕西省农村村民选择自家庭院和田间地头作为体育锻炼的主要场所,一方面是因为固有的生活方式所致,农民在场地的选择上更趋向于方便,更能和生产劳动场所结合;另一方面是由于长期以来我国对农村体育的投入非常有限,专门为农民修建的体育场馆设施较少,使得目前农村体育设施建设严重滞后,许多村庄甚至连学校都没有体育设施。农村体育设施的严重不足是制约农村体育发展的主要原因之一,而且这种情况还将持续较长一段时间。

表 3 陕西省新农村农民参加体育锻炼的项目调查

项目	男/人	女/人	合计/人	排序
散步	880	610	1 490	1
武术	670	480	1 150	3
秧歌	990	360	1 350	2
乒乓球	340	590	930	5
踢毽子	550	560	1 110	4
羽毛球	420	30	450	7
篮球	390	170	560	6
体操	220	120	340	8
舞龙狮	180	150	330	9
游泳	90	50	140	10

从表 3 可以看出,调查人群中,农民参加锻炼人数较多排在前 5 位的项目为:散步、秧歌、武术、踢毽子、乒乓球,主要原因是这些项目对器材和场地要求不高,易于开展和掌握。农村村民锻炼不应强调开展大运动量、高强度的体育项目,那些将运动和趣味性相结合的锻炼项目更易于在农村开展。农村体育活动要与劳动、文化相结合,坚持自愿、小型、多样、趣味的原则,因地制宜,利用农民闲余时间开展武术、舞龙狮、扭秧歌、拔河等农民容易接受、参与程度较高的体育活动。

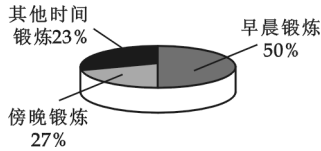


图 1 农民锻炼的时间分布调查表

2.3 农民体育锻炼的季节与时间分析

从统计数据可见,调查人群中农民进行体育锻炼的季节主要集中于春、冬两季,所占比例分别为 34%和 47%,这两季恰恰正是农闲的季节,符合农民的劳动规律,并且农民在每天锻炼的时间选择上也呈现出一定的特点。从图 1 可见,农民参加体育锻炼的时间分布主要是在早上和傍晚,这与农民劳动时间的随意性有关,另外调查发现农民在体育锻炼过程中普遍缺

乏正确的引导,大多缺乏科学的体育锻炼计划.

2.4 农民参加体育锻炼的组织形式分析

表4 农民参加体育锻炼的组织形式调查

	西安市/%	宝鸡市/%	汉中市/%	延安市/%	榆林市/%	合计/%
个人活动	65.9	55.8	62.3	67.3	76.6	65.6
与家人一起	13.6	18.7	16.6	17.3	12	15.64
与朋友一起辅导员组织	13.6	12.3	8.1	6.8	4.8	9.12
村落组织	2.2	2.9	4.1	2.2	1.3	2.5
乡镇组织	0.2	1.2	1.3	1.4	0.4	0.9

从表4可见,调查人群中,农民参与者的组织化程度较低,绝大部分属于自发的、非组织化的.其中,个人单独锻炼的比例占参与者的65.6%,与家人一起锻炼的占15.6%,与朋友一起锻炼的占9.12%,参加有组织锻炼活动的比例占11%.目前,由于农村体育社会化程度较低,农村体育活动的开展仍以行政手段为主要特征,较多地依赖基层政府,而民间体育社团、经营性体育场所和晨、晚锻炼点等农村体育组织较少,部分农村体育基本上还处于无人组织与管理的状态,造成这种现象的原因主要是缺乏有组织的引导和领导.随着我国农村经济与社会不断发展,农民余暇时间增多,体育健身的意识不断增强,农村体育社会化程度逐渐提高,新农村体育组织将朝着多元化、多层次的方向发展.

2.5 影响农民参加体育活动的因素分析

表5 影响农民参加体育锻炼的主观因素调查

	西安市/%	宝鸡市/%	汉中市/%	延安市/%	榆林市/%	合计/%
没有兴趣	25.6	37.2	29.3	38.1	39.4	33.9
怕人讥笑	15.3	9.8	19.3	17.4	18.6	13.4
身体好不需活动	23.4	19.1	10.8	17.7	19.3	15
劳动可代替活动	18.6	6.8	6.6	18.2	11.6	18.1
影响生产劳动	17.1	27.1	11	8.6	10	14.76

从表5看出,调查人群中,对体育锻炼没有兴趣的农民所占比例为33.9%,认为劳动就是锻炼的为18.1%.主要原因是大多数农民文化程度不高,在校期间没有受到正规、系统的体育运动基本知识培训,所以对体育锻炼没有形成正确的认识,这与城市居民的体育运动开展情况形成了巨大的反差.农民体育锻炼观念不正确,缺乏体育锻炼的氛围,即使一部分村民有锻炼要求,也不能很好地开展体育运动.

表6 影响农民参加体育锻炼的客观因素调查

	缺乏设施/%	无资金/%	无时间/%	没有伙伴/%	没人组织/%	没人指导/%
男	340	310	230	140	320	280
女	370	290	250	100	310	330
合计	710	600	480	240	630	630
%	20.9	18.1	15.0	8.8	18.9	18.3
排序	1	4	5	6	2	3

从表6可见,影响农民参加体育锻炼的客观因素主要为缺乏设施、没人组织、没人指导,所占比例分别为20.9%、18.9%和18.3%.随着农业技术的提高和农业机械化的逐步推广,农民的余暇时间大大增多,有时间进行体育锻炼,但因为没有人组织和缺少必要的运动设施,这些时间被村民用于打牌、喝酒、看电视等.缺少运动场地设施和组织人员是制约农民参与体育活动最主要的因素,新农村建设不仅仅要实现经济上的小康,还要有优美的环境、现代化的设施和健康文明的生活方式.体育设施的增设和有组织的体育活动无疑是新农村建设重要的一环和显著标志,因此政府部门如何通过宣传教育、组织体育活动等方式引导、转变农民的体育观念,使其充分认识到体育对自身健康的积极作用是当前发展农村体育的重要问题之一.

3 发展对策

3.1 依托新农村建设,营造体育锻炼的文化氛围

通过文化下乡、体育下乡及广播、电视、报刊、杂志等渠道,加大对农民体育健身知识的宣传普及力度,

营造体育锻炼良好的文化氛围,提高陕西省新农村村民对体育健身与卫生保健知识的认知水平,培养和激发他们参加农民体育健身活动的兴趣与积极性。

3.2 重视民俗体育的发展

民俗体育是由一定民众所创造,为一定民众所传承和享用,并融入和依附于民众日常生活的风俗习惯(如节日、礼仪等等)之中的一种集体性、模式性、传统性、生活化的体育活动,它既是一种体育文化,也是一种生活文化。陕西有着几千年的民俗文化,诞生了众多的民俗体育项目,如舞龙狮、扭秧歌、腰鼓、红拳等等,这些项目大多数都是在农村的土地上生根发芽的,深受农民喜爱,重视开展农村传统体育活动也是促进该地区农村体育发展的一条有效途径。

3.3 开展农闲体育和节庆体育

农民承担着繁重的生产劳动任务,农村体育活动有着明显的季节性,多集中在春节和冬季,因此开展农村体育活动应选择在一些节假日如春节、中秋节、端午节等举行,并且平时外出打工的农民节假日也能够参与其中,一起感受体育的快乐,进而促进社会的和谐发展。

3.4 大力发展农村体育指导员体系

在促进新农村体育发展的过程中,需要建立一支庞大的高素质农村体育指导员队伍。体育指导员在宣传体育知识、组织体育比赛、促进农民科学锻炼方面可以发挥积极的作用。在培养渠道上可以采取学校体育教师和体育协会、体育爱好者相结合的方式,大量培养体育指导员,使农村体育发展的矛盾得以化解。

参考文献

- [1] 刘洪刚. 临汾地区农村体育现状及影响因素的研究[J]. 山东体育科技, 2009, (6): 47-49.
- [2] 董宏伟. 浙江省新农村女性的健身参与与促进[J]. 沈阳体育学院学报, 2009, (3): 47-49.
- [3] 董翠香. 河南省农村体育现状调查研究[J]. 体育文化导刊, 2008, (5): 9-12.
- [4] 陈 宁, 周 挺. 农村体育发展的新挑战与制度创新[J]. 武汉体育学院报, 2005, 39(10): 1-6.
- [5] 刘关奋, 孙化玉. 对构建山东省社会主义新农村特色体育发展模式的探索[J]. 山东体育学院学报, 2008, 24(6): 11-13.
- [6] 樊小兵. 社会主义新农村体育文化建设思考[J]. 农业考古, 2007, (6): 155-156.
- [7] 林建君. 浙江新农村全民健身路径工程建设现状的调查与分析[J]. 中国体育科技, 2009, (4): 138-140.

ON THE SPORTS AND EXERCISE AND COUNTER-MEASURES IN NEW RURAL VILLAGES OF SHAANXI PROVINCE

ZHAO Dong-gang, FU Jin-rui

(Department of Physical Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: This paper researches such rural sports issues in Shaanxi province as the participation in sports and exercises, the peasants cognition of physical training, the rural sports organizations, peasant sports events and exercise places on the basis of literature, questionnaire, and statistics. The problems concerning sports in new socialist rural villages in Shaanxi province are put forward and counter-measures and suggestions are proposed to further develop sports in new socialist rural villages in Shaanxi province.

Key words: new socialist rural village; rural sports; counter-measures and suggestions