



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0001-07

## Recent research progress of paper with magnetic properties

LI Zhi-jian<sup>1</sup>, GAO Dang-ni<sup>2</sup>, GONG Yu-xuan<sup>3</sup>, GUO Hong-wei<sup>2</sup>

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Materials Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. College of Engineering & Applied Science, University of Cincinnati, Cincinnati Ohio 45221, USA)

**Abstract:** Magnetic paper is a new type of functional paper attracting research interests due to the need of information-storage. It will be widely used in the future in industry, agriculture, health care, printing industry, security industry, national defense, scientific research and other fields. This paper introduces the magnetic functional paper's preparation technology and theory, in which the author reviews the application of functional paper with magnetic properties in different areas and its new development progress.

**Key words:** magnetic paper; magnetic materials; functional paper

**CLC Number:** TS761.3

**Document Code:** A

## 磁特性功能纸张的研究新进展

李志健<sup>1</sup>, 高档妮<sup>2</sup>, 龚煜轩<sup>3</sup>, 郭宏伟<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 辛辛那提大学 工程与应用科学学院, 美国 俄亥俄州 45221)

**摘要:** 磁性纸是一种新型的功能纸张, 其储存的信息量大、信息剪安全性强, 在工农业生产、医疗保健、印刷行业、防伪行业、国防、科研等领域有着广阔的应用前景. 介绍了磁特性功能纸的制备工艺及原理, 综述了磁特性功能纸在不同领域的应用, 展望了磁特性功能纸的发展前景.

**关键词:** 磁性纸; 磁性材料; 功能纸

**中图法分类号:** TS761.3

**文献标识码:** A

### 0 Introduction

Functional paper with magnetic properties is made through adding a certain shape magnetic materials in raw material for pulp or coating containing magnetic material in paper surface, and preparation of magnetic properties of functional paper<sup>[1-6]</sup>. Compared with other paper, the main

features of magnetic recording paper are the ability to detect the information in the magnetic layer & store large quantity of information, good concealment, and the advantages of simple operation procedures, rapid feedback<sup>[7-9]</sup>. This category of paper can identify through the magnetic metal identifier or a magnetic induction device, which made it different comparing to other ordinary pa-

\* 收稿日期: 2012-02-08

基金项目: 陕西科技大学自选科研项目(ZX11-13); 陕西科技大学科研启动基金项目(BJ12-01); 国际科技合作计划项目(2009DFR50520)

作者简介: 李志健(1964—), 男, 陕西省蓝田县人, 博士生导师, 教授, 研究方向: 制浆造纸

per. Magnetic properties of functional paper has been used for the production of industry and agriculture, health care, the printing industry, security industry, national defense, scientific research, culture & education and health, etc<sup>[10-14]</sup>.

This article reviews the magnetic properties of functional paper preparation method and application.

## 1 The Preparation Method of Paper with Magnetic Properties

Preparation of magnetic paper is based on the principle according to the physical methods of powder filling, which add the powder into the pulp fiber; or using chemical method in the cavity of fiber synthesizing with magnetic particles, and then make the prepared magnetic fibers into paper. Specific methods like the cell cavity filling method, in situ composite, coating forming method and method of mixing are discussed in this paper.

### 1.1 Cell cavity filling method

Magnetic paper cell cavity filling process is a physical process-mechanical stirring produced great shearing force making pulp fiber bending, the generated pump suction makes magnetic particles“suck” into and stored in a fiber cell lumen in preparation of magnetic paper pulp fibers, and preparation of magnetic paper.

Marhessault<sup>[6]</sup> used physical method to make magnetic particles in wood fibre cell and to migrate into magnetic fiber, and then make the magnetic fibers into a sheet of paper. S. Zakaria<sup>[9]</sup> etc adopted the cell cavity filling method successfully by preparing magnetic cellulose fiber, and with polyethylene mine (PEI) as retention agent to increase the degree of filling of the cell cavities, the greatest degree of the cell cavity filling reached 0.235 g / g (relative to the absolute dry pulp), also discussed the molecular weight of PEI, slurry dry background, the influence of penetration time to filling degree. S. Zakaria etc<sup>[12]</sup> used wet and dry sulfate ambary oar kenaf pulp cell cavity filled with magnetic particle and produced magnetic paper. The magnetic properties of magnetic paper increases with magnetic particle filler content, but the paper tensile index, burst

index, tears strength and folding strength and other physical properties are reduced. The SEM photo and hysteresis loop of the prepared sample is shown in Figure 1, Figure 2, and seperately. Fujiwara Wins<sup>[27]</sup> and other studied the magnetic paper made by the cell cavities filling method by adding PVA, also found this method will increase paper breaking length and burst strength than those not .

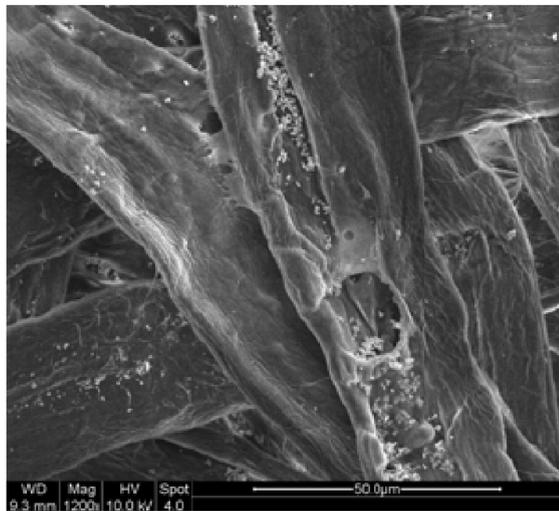


Fig. 1 Distribution of magnetic particle in the fiber surface and cell lumen

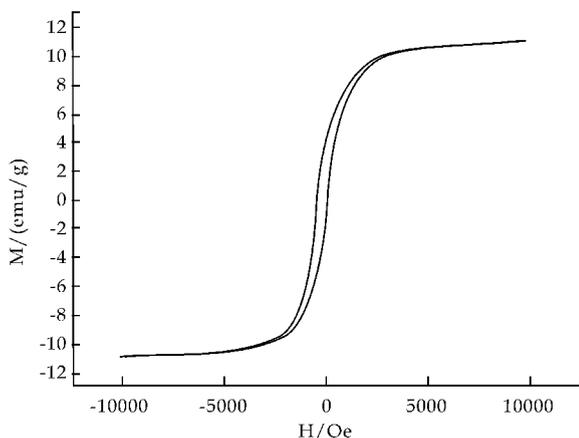


Fig. 2 The hysteresis loops of magnetic paper

China also has some researchers in the study of this process: Hu Kaitong<sup>[16]</sup> filled the reed cell cavity with calcium carbonate, and generalized to other materials fiber filled with other particles, the conclusion is: The effect of the different filler filling cell cavity mainly depends on the filler through pit into the cell cavity resistance, the resistance are related to the filler shape and the electron charge state, but more importantly is the

particle size. Hao Ni etc.<sup>[17]</sup> added light calcium carbonate in straw pulp, filling at the temperature of 70 degree, beating degree is 35.5 degree SR, stirring speed in 1 500 r/min and achieved the best effect; filling ratio of straw pulp is even higher. Qinggen<sup>[18]</sup> etc. adopted the domestic pine as raw materials, introduced high speed stirring make titania particles load into fiber cell lumen, explores the filling process parameters and the use of auxiliaries cationic polyacrylamide (CPAM) to the filling effect. When observed with scanning electron microscope before and after loading fiber cross section. The results show that: The pulp fiber after the beating is not suitable for the cell cavity filling; mixing for 30~45 min, slurry concentration 0.5%~2% filling effect good; increasing the packing density can improve the filling amount; the use of CPAM can improve the filling amount, the dosage of 0.05%~0.4% worked effectively; electron microscopic observation revealed after filling filler particles remained in the cell cavity.

Magnetic sheets that made from cell cavity filling method have superior magnetic properties. Physical properties of magnetic paper are satisfying, but lay several problems: magnetic particles for filling pulp fiber requirements are relatively high, magnetic particle distribution problems after filling, maximization of filling degree.

### 1.2 In situ composite

Magnetic fiber can also be prepared by in situ composite, fiber with cationic exchange group can exchange with ferrous ion followed by hydrolysis & oxidation, it formed a magnetic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  layer deposited on the amorphous region of the fibers, the location of the generated magnetic material (particles) in the original fiber can be made by cation exchange group position, which is named as in situ composite<sup>[1,3]</sup>.

Iron oxide particles with ferrous sulfate and sodium carboxymethyl cellulose fibers in ion exchange formed ferric hydroxide by oxidation precipitation, so the magnetic fibers contain 10 nano ferrite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) particles. At present, the magnetic fibers are made by chemical precipitation technique, which in anaerobic conditions the alka-

li solution is added to iron ions ( $\text{Fe}^{3+}$ ) and ferrous ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ). To compare with ferrous ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ) oxide in sol-gel method and oil cover Shui mini-type emulsion method, this method is simple and effective & it is the most common magnetic particle synthesis route<sup>[1,2]</sup>. In this process the involved reactions are shown as follow:

Because the magnetic particle is formed in the amorphous region with a small space, its size is usually very small, generally between the 20 to 60 nm. Usually the fiber surface layer was deposited with more ferrite. Due to the generation of small size ferrite, it can show super paramagnetic properties.

Researchers<sup>[19-24]</sup> studied in situ composite method, namely the use of cation exchange groups of cellulose fibers and adopted in situ composite to introduce the generated nano magnetic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  or  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  into the amorphous area of the fiber, and then produce the superparamagnetic iron magnetism and magnetic nano composite of cellulose & magnetic paper.

R. H. Marchessault<sup>[25]</sup> studied the in situ composite of ferrite and formed into magnetic cellulose fiber, he found iron oxide particles in situ composite by ferrous ion and sodium carboxy methyl cellulose ion exchange under alkaline environment can form ferrous hydroxide after preparation of oxidation. And by conductometric titration method determined the functional group number which can be used in situ composite. The prepared superparamagnetic fibers contain smaller and lighter particles; these only have magnetic properties in the medium.

Jorge A. Carrazana-Garcia etc.<sup>[26]</sup> aimed at the magnetite & substituted ferrite during the magnetic paper preparation, and they adopted this in situ synthesis to study it. And they studied the fibers affect in the ferrite crystal and polymer synthesis process, also directed magnetic paper and preparation of ferrite particles magnetic properties, morphology and structural properties to be characterized. C. H. Chia etc.<sup>[27]</sup> Studied unbleached kraft pulp fiber adsorption under different conditions, such as pH value, temperature and concentration, divalent iron ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ). The

results showed that, the adsorption increased when the concentration and temperature increased, and follow the Langmuir isotherm law; divalent iron ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ) precipitation mainly depends on the pH value, when the pH value exceeds 8, divalent iron ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ) are completely deposited. With the material of cellulose fiber as the base, they prepared magnetic nano fiber and magnetic paper. Same work has been done by domestic researchers; Tang Aimin<sup>[28]</sup> took cellulose fiber as a template and adopted situ composite method to prepare magnetic nano composite fiber. He also discussed the  $\text{Fe}^{2+}$  concentration, reaction temperature, aging time, the composite frequency all how to affect the complex reaction. Studies show that the properly increasing of the  $\text{Fe}^{2+}$  concentration, reaction temperature and the number of compounding, the extension of composite curing time are all benefit to improve the composite fiber's composite magnetic particles. But the excessive high concentration and reaction temperature can cause particles to agglomerate. The suitable  $\text{Fe}^{2+}$  concentration was 0.054 mol / L, reaction temperature was 65 degree and controlled reaction conditions can further control composite magnetic particle size; Use scanning electron microscopy and energy spectrum (SEM-EDXA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), superconducting quantum magnetometer (SQUID) to investigate the structure and properties, the results showed that cellulose / nanometer magnetic composite materials have super paramagnetic. The study will provide the preparation and application of magnetic nano composite fiber and magnetic functional paper to a theory basis. The prepared sample SEM photo and hysteresis loop was separately shown in Figure 3, Figure 4.

Wang Jian and Wang Zhijie added sodium sulfate as the first additive inorganic salt and the barium chloride as second into the straw that had the addition of barium sulfate. Through this two kinds of inorganic salt occurring the precipitation reaction, in the fiber cell cavity produced barium sulfate precipitation which can improve the paper's optical properties and printability<sup>[1,2]</sup>. Huang

Cipei<sup>[39,30]</sup> mentioned the work of professor Marhessault, as well as by he and Marhessault cooperation, they made viscose tire cord through the carboxyethylation and sulfoethyl and then introduced ferrite through locate synthesis method, at last formed into the magnetic viscose rayon. The magnetic paper prepared by this method has a deep color, very low strength, only with the aid of other external material can it to be used, and the application is limited.

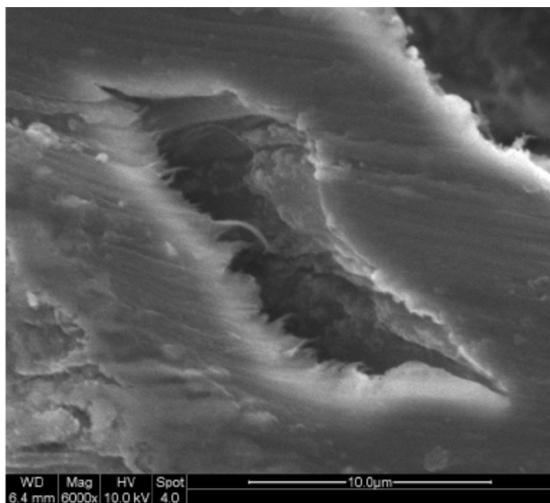


Fig. 3 The lumen of magnetic pulp fiber<sup>[28]</sup>

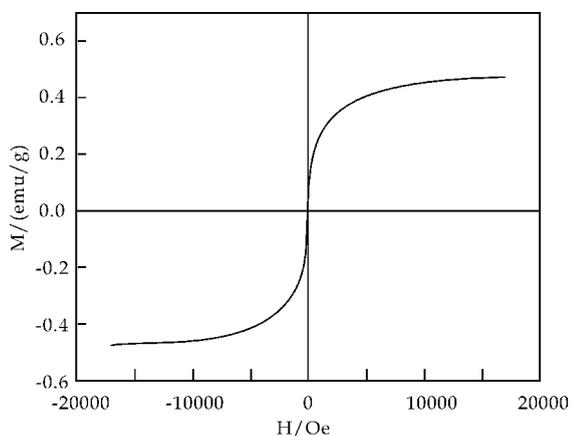


Fig. 4 Hysteresis loops of the 1st synthesized magnetic pulp fiber<sup>[28]</sup>

### 1.3 Coating forming method

Coating forming method is the method as below: fully stirred the sufficiently grinding magnetic coating into a paste, and then coated on the paper. Coating is mainly composed of a magnetic material, dispersing agents, solvents, adhesives, coupling agent, antistatic agent and other additives. Magnetic material is mainly the ferroferric

oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), iron oxide (gamma acicular  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), chromium dioxide or cobalt in iron oxide. These magnetic materials generally require the particles with a diameter of 0.05 to 0.1  $\mu\text{m}$ . The selection requirements of magnetic paper substrate are relatively high, which not only require using the high quality paper or coated paper with the very smoothful surface, but also require ensuring the paper deformation and elastic at a very low value<sup>[1,2]</sup>.

Coated magnetic slurry can adopt gravure printing, coating, and coating, to coat on the paper. The new coating method is spray coating, which offers more uniformity & efficiency.

#### 1.4 Magnetic powder and pulp mixed method

Conventional process is adding particulate magnetic material in pulp, also adding some additives (including retention agent, binder, dispersing agent). Before the paper web dried, magnetic powder is still in a suspended state, and then exert a strong static magnetic field on the paper's vertical direction (as in a running paper web lays on a pair of strong magnetic pole), so the paper magnetic particles generated paramagnetic, then the paper web continuously go through a magnetic field, at last through the dryer section of paper machine got the consistent polarity magnetic sheets. The paper produced by this method was named as the magnetic paper<sup>[1-12]</sup>. It also can combine the paper manufacturing and printing process to prepare: First, preparing required patterns on the steel plate by printing letterpress plate, non-pattern part penetrated through the steel and the interspace need to be covered with non magnetic fence of material. Then, pulsing many magnetic poles on the steel plate and magnetize it a pattern. After that, cover steel with copy screen. Pole can use permanent magnetic pole or regulated DC electromagnetic pole. The pulp is mixed with an amount of magnetic material powder, when the paper pulp and magnetic powder deposited in copy screen, powdered magnetic material implanted magnetic paper in the light of magnetic pole pattern shape, thus obtained the magnetic paper that has partial magnetism.

## 2 The Applications of Functional Paper with Magnetic Properties

Magnetic paper is characterized by paper containing magnetic material powder or in paper surface coating containing magnetic material magnetic coating. The paper go through the magnetic metal identifier or magnetic induction device identification, the magnetic paper has been used in industrial and agricultural production, medical care, security, national defense, scientific research, culture and education, health and other fields.

### 2.1 Application in agriculture

Magnetic paper can keep the vegetable fresh, applied in field like: Trebor packaging company introduced vegetable magnetic fresh-keeping packaging, the inflatable packaging technology and advanced packaging technology combined with the use of magnetic paper. Vegetable paper with magnetic thin film bag, after vacuum pumping & filled with an inert gas, packaging bag sealed & magnetic paper can continuously emit harmless LW infrared radiation, thereby limiting water molecules in bacterial activity, but also can absorb a small amount of ethylene gas<sup>[1,2]</sup>. There is also a magnetic sheet can eliminate the gas composition, also can absorb large amounts of ethylene gas & prolong the preservation period of vegetables; in order to improve crop yield and improve its quality, people can use the magnetic paper induced plant to the desired direction of growth and development; using magnetic paper can also affect livestock or poultry development and its prevention and control of plant disease and insect pests, improving livestock and poultry.

### 2.2 Application in industry

Use of magnetic paper can adsorb iron powder, reduce air pollution, benefit the health of people and in the environment perspective it plays a protective role, so the magnetic paper in iron ore mining bases, factories and some metal powder etc. has been widely used.

### 2.3 Applications in magnetic recording

The biggest advantage of magnetic recording paper and other forms are: storage capacity in the visual invisible magnetic layer, high degree of

concealment, rapid speed feedback information and the convenience in application. Using barium ferrite magnetic powder for magnetic recording medium of paper has good magnetic interference and high reliability, which can be coated with thermal-sensitive display coating, used for subway, light rail, railway auto-ticketing system<sup>[7]</sup>.

#### 2.4 Applications in the anti-false science

At first the magnetic anti-false paper is mainly used as a magnetic recording, with the printing and packaging technology, magnetic paper in the security field is a new application<sup>[1,2]</sup>.

##### (1) Magnetic anti-counterfeiting label

In the high-end packaging as magnetic anti-counterfeiting label, mainly in magnetic paper magnetic material layer with a digital recording name of commodity, price, factory name, phone, when the goods at the time of the sale, use the computer through a magnetic pen (head) read directly, and the name of commodity, sale amount is input to the computer, this can prevent fraud, and is convenient for inventory.

##### (2) Magnetic anti-false ticket

This is ticket vending machines in the magnetic paper by positive print on the release date, issuing station, car range, departure time and other information; at the same time in magnetic paper back magnetic coating with digital record the same information. Such magnetic anti-false ticket by automatic ticket machine automatic ticket and the anti-counterfeiting magnetic ticket is very difficult to counterfeit.

##### (3) Magnetic anti-counterfeiting card

This card is similar to a credit card or deposit, the main method in the paper substrate covered by a special kind of paper, then on the substrate bonding magnetic strip, when opened the magnetic stripe, the intermediate layer of paper will be irregular shaped peeling, base paper and magnetic stripe (layer) are respectively printed on or in the same information (such as name of account, account, etc.), can not only realize man-machine recognition, and achieve the authenticity of identification and prevent forgery.

#### 2.5 The applications in the military

In the military, the magnetic paper to create

a false target, can better jamming enemy electronic equipment work, to make wrong judgment in order to obtain war victory.

#### 2.6 The applications in other aspects

In the medical domain, can use magnetic paper making magnetotherapy apparatus, magnetic material is released from far infrared light which is beneficial to human body, for human health and the treatment of disease; because some bacteria can survive under the action of magnetic field, the magnetic paper can also be used for food packaging bag preservation areas. At present, we can see a part of the computer user program card, ticket, time cards and all kinds of tickets, are made of magnetic paper made of a special cardboard or paper products. In addition to the color image, biological engineering and magnetic fluid and other fields also has wide potential application prospect<sup>[1,2]</sup>.

### 3 Summary

Magnetic paper is a kind of important functional materials in the field of emerged high technology. It has broad applications in the production of industry and agriculture, health care, the printing industry, security industry, national defense and other fields. Despite improving the function of magnetic properties of magnetic paper, it also has many remained problems to ensure the comprehensive performance of magnetic paper. The main remained problems as follows:

(1) In the magnetic paper application process, magnetism always changes when environment changes, or changes when temperature changes even degaussing, these shortcomings should be solve. The magnetic paper that can not be influenced by outside magnetic field and temperature is urgently being explored.

(2) We should further study; The preparation of non-magnetic material and its application in new paper technology research, further improving its anti-false function and widen the scope of its application.

(3) The design of new magnetic identification method of the magnetic paper, such as use optical recognition system to identify the recorded signal in novel inorganic magnetic paper and so on,

these new identification method should be developed and popularized vigorously.

## References

- [1] H. F. Li. Study on the Preparation and Magnetic Properties of Magnetic Paper by In-situ Synthesis[D]. Dissertation for master's degree of Jiangnan University, 2008.
- [2] X. Yang. The Study of Magnetic Paper via Lumen-loaded [D]. Dissertation for master's degree of Jiangnan University, 2008.
- [3] Nobuhiro Matsushita, Tatsunobu Abe, Koichi Kondo, et al. Highly resistive Mn-Zn ferrite films prepared from aqueous solution for GHz conducted noise suppressors[J]. *J Appl Phys*, 2005, 97(1):1-3.
- [4] Matsushita N, Chong C P, Mizutani T, et al. Ni-Zn ferrite films with high permeability at 1 GHz prepared at 90 °C [J]. *J Appl Phys*, 2002, 91(10):7 376-7 378.
- [5] Cadieu F J, Rani R, Mendoza W, et al. Static magnetic and microwave properties of Li-ferrite films prepared by pulsed laser deposition [J]. *J Appl Phys*, 1997, 81 (8): 4 801-4 803.
- [6] Morisako A, Saitoh M, Matsumoto M, et al. Magnetic properties of sputtered strontium ferrite films prepared from sintered target with Fe/Sr composition ratio of 8-14 [J]. *J Appl Phys*, 1999, 85(8): 4 732-4 734.
- [7] Sandip Dhara, Rastogi A C, Das B K. Magnetic studies of Ce<sup>4+</sup> compensated Co-doped yttrium iron garnet thin film grown by chemical vapor deposition [J]. *J Appl Phys*, 1996, 79(2):953-956.
- [8] Pulp&Paper Group. Private investors to restart thunder bay [J]. *Pulp&Paper*, 2007, 81(2):12.
- [9] Zakaria S, Ong B H, van de Ven T GM. Lumen loading magnetic paper II: mechanism and kinetics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 251: 31.
- [10] Petlicki J, van de Ven T GM. Adsorption of polyethyleneimine onto cellulose fibers [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1994, 83:9.
- [11] Green. Harold V, Fox. Thomas J, Scallan. Anthony M. lumen-loaded paper pulp, its production and use [P]. *American*: 4510020, 1985-4-9.
- [12] Zakaria S, Ong B H, van de Ven T GM. Lumen loading magnetic paper I: flocculation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 251:1.
- [13] Zakaria S, Ong B H, Ahmad S H, et al. Preparation of lumen loaded kenaf pulp with magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 89:216.
- [14] Raymond L, Revol D H, Marchessault R H. In situ synthesis of ferrites in cellulose [J]. *Chem Mater*, 1994, 6: 249.
- [15] 藤原勝壽, 森川政昭, Katsuhisa Fujiwara, et al. 磁性バルブ紙の製造—磁性材料を内腔に充填した磁性バルブ紙の製造方法と物理特性 [J]. *紙パ技協誌*, 2003, 57(5), 716-723.
- [16] Kaitang Hu, Yanquan Long, Zhongwei Liu, et al. A Technique for Introducing Fillers into the Lumens of Reed Fibers [J]. *International paper making*, 1997(2), 15-18.
- [17] HAO Ni, Wang Hai-yi. Lumen loading and fiber wall loading [J]. *Paper and Paper Making*, 2006, 25(1):64-66.
- [18] XIA Qing-gen, CHEN Gang, TANG Ai-min, et al. A preliminary investigation into the fiber cell lumen loading of masson pine [J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2005, 26(8), 55-57.
- [19] L. Raymond, D. H. Revol, R. H. Marchessault. In situ synthesis of ferrites in cellulose [J]. *Chem Mater*, 1994, 6:249-255.
- [20] L. Raymond, J. F. Revol, R. H. Marchessault. In situ synthesis of ferrites in ionic and neutral cellulose gels [J]. *Polymer*, 1995, 36(26):5 035-5 043.
- [21] J. A. Carrazana-Garcia, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas-Rey. Characterization of ferrite particles synthesized in presence of cellulose fibers [J]. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1997, 121:61-66.
- [22] K. Fujiwara, M. Morikawa. Manufacturing of magnetic papermaking fibers and paper (part I)—preparation of magnetic-loaded pulps at their lumen by in situ synthesis [J]. *Japan Tappi*, 2003, 57(3):106-113.
- [23] K. Fujiwara, M. Morikawa. Manufacturing of magnetic papermaking fibers and paper (part II)—preparation of ferrite-loaded pulps at their lumen by in situ synthesis [J]. *Japan Tappi*, 2003, 57(4):90-95.
- [24] K. Fujiwara, M. Morikawa. Manufacturing of magnetic papermaking fibers and paper (part III)—Techniques to make magnetic paper from lumen-loaded pulps, and physical properties of the magnetic paper [J]. *Japan Tappi*, 2003, 57(5):112-119.
- [25] R. H. Marchessault, P. Rioux, Louise Raymond. Magnetic cellulose fibres and paper: preparation, processing and properties [J]. *Polymer*, 1992, 33(19):4 024-4 028.
- [26] Jorge A. Carrazana-Garcia, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas-Rey. Characterization of ferrite particles synthesized in presence of cellulose fibers [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, 121 (1):61-66.
- [27] C. H. Chia, Tuan D. Duong, Kien L. Nguyen, et al. Thermodynamic aspects of sorption of Fe<sup>2+</sup> onto unbleached craft fibers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 307:29-33.
- [28] TANG Ai-min, ZHANG Hong-wei, CHEN Gang, et al. Preparation of Cellulose/Magnetic Nano-Composites by in-Situ Compounding [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2006, 21(4):66-70.
- [29] Huang Cipei. The functional fibers with magnetism [J]. *Synthetic Fiber in China*, 2000(7):61-63.
- [30] Qi Lu. An experiment study on the performances of magnetic fibers [J]. *Journal of Textile Research*, 2004, 25(1):68-71.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0008-04

# 氢氧化钙协同留硅蒸煮工艺的研究

 徐永建<sup>1,2,3</sup>, 胡忠宇<sup>1</sup>, 朱振峰<sup>2</sup>, 田勇<sup>3</sup>, 张鼎军<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学材料科学与工程博士后流动站, 陕西 西安 710021; 3. 贵州赤天化集团有限责任公司, 贵州 赤水 564707)

**摘要:**研究了添加氢氧化钙对 NaOH-AQ 法麦草浆及黑液的影响, 初步确定了氢氧化钙留硅工艺条件. 氢氧化钙, 氧化铝添加比例为 1 : 2 或 2 : 1 时, 浆料二氧化硅含量 4.19%、3.20%, 分别高于氧化铝留硅 58.1%、20.8%; 黑液二氧化硅含量分别为 0.040 5%、0.077 9%, 低于常规碱法 69.7%、41.8%. 实验结果表明, 氢氧化钙具有协同留硅效果.

**关键词:**麦草浆; 氢氧化物; 协同留硅

中图分类号: TS743<sup>+</sup>.1

文献标识码: A

## The technology of silicon-remained simultaneously in cooking with calcium hydroxide

 XU Yong-jian<sup>1,2,3</sup>, HU Zhong-yu<sup>1</sup>, ZHU Zhen-feng<sup>2</sup>, TIAN Yong<sup>3</sup>, ZHANG Ding-jun<sup>3</sup>

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Provincial Key Lab of Paper Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Post-Doctoral Research Center of Material Science and Engineer, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Guizhou Chitianhua Group Co., Ltd, Chishui 564707, China)

**Abstract:** The method of adding calcium hydroxide in soda-AQ wheat straw pulp cooking wad studied, as well as the properties of pulp and black liquor were analyzed. By changing the ratio of alumina and calcium hydroxide, the technical condition was ascertained. Adequate add proportion of Calcium Hydroxide and alumina was 1 : 2 and 2 : 1, silica content of wheat straw pulp was 4.19%, 3.20%. This is respectively higher than single addition of alumina methods 58.1%, 20.8%; while silica content of black liquor was 0.040 5%, 0.077 9%. It was lower than NaOH-AQ method's number 69.7%, 41.8%. The experimental results indicate that Calcium Hydroxide has synergetic effect of silica-remained.

**Key words:** wheat straw pulp; hydroxide; silica-remained

## 0 引言

我国造纸原料结构已经悄悄地发生变化, 木浆、废纸浆比例逐渐上升, 非木浆比例下降, 发展目标为 26 : 56 : 18<sup>[1]</sup>; 由于我国总产能逐年上升, 草

浆总产量还是呈缓慢上升的趋势; 目前, 我国木材资源匮乏, 非木材资源丰富, 所以在实施国家产业政策的前提下, 合理利用稳步发展草浆非常符合我国基本国情.

\* 收稿日期: 2012-03-11

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD23B02); 国家自然科学基金项目(20876092); 陕西科技大学学科带头人培育计划项目(XKD2010002)

作者简介: 徐永建(1970—), 男, 陕西省西安市人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 植物纤维资源高值化利用, 清洁生产及碱回收除硅技术

草类纤维特性与木材有很大的差异,造成其制浆造纸工艺与方法等一系列特殊差异,主要表现在<sup>[2]</sup>:(1)生物结构和化学组成的不均匀性造成其制浆过程的不均一性;(2)草类纤维木质素结构的特性造成草类纤维与木材制浆的差异;(3)草类纤维木质素分布特征造成草类纤维与木材制浆脱木质素局部化学反应特性差异;(4)草浆蒸煮黑液的物理化学特性差距造成草浆碱回收困难等。前3点通过具体工艺的调整,可以满足生产的要求。但麦草浆黑液的物理化学特性的差距带来的困难,困扰着造纸科研工作者。由于草类原料中灰分、半纤维素和杂细胞含量高,造成草浆蒸煮黑液硅含量高、粘度高、浆料滤水性差。即所谓的“硅干扰”问题,对此进行了广泛地研究。造纸工作者提出了几种黑液除硅方法<sup>[3-5]</sup>,如烟道气除硅、石灰法除硅和黑液除硅剂除硅等。国内汪萍等人发明一种AHM除硅剂主要成分为氧化铝<sup>[6]</sup>;Tutus等人<sup>[7,8]</sup>研究在烧碱法、烧碱-蒽醌法以及氧碱蒸煮中添加CaO、MgO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等金属氧化物能至少将80.4%的硅保留在纸浆中。研究表明添加氧化物能抑制硅的转移,机理尚未明确。本文试通过对在蒸煮过程中添加氢氧化钙的研究,探索氢氧化钙协同氧化铝蒸煮留硅工艺条件,并对氢氧化钙协同留硅效果进行分析评价,初步探讨留硅机理。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和药品设备

麦草,氢氧化钙,氧化铝,蒽醌,蒸煮锅,蒸煮小罐,筛浆机(筛缝:0.15 mm),分析天平,高温炉,pH计。

### 1.2 蒸煮工艺条件

装锅量100 g麦草(绝干)/小罐,活性碱用量分别为14%(NaOH计),液比1:5,蒽醌用量0.05%(对绝干麦草),氧化铝和氢氧化物总用量为3%,氧化铝用量从3%开始递减,逐渐增加氢氧化钙的比例。加料顺序是NaOH、AQ及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Ca(OH)<sub>2</sub>混合均匀后再与麦草混合,然后装锅蒸煮;装锅后空转10 min,升温时间60 min,保温温度160℃,保温时间30 min。

### 1.3 筛选工艺条件

蒸煮所得浆料实验室洗涤后进行筛选。筛选机的筛缝0.15 mm,洗至纱袋上无纤维冲下。最后将筛后浆料撕碎放到塑料袋中,平衡水分备用。

### 1.4 浆料分析

水分、细浆得率、纸浆KMnO<sub>4</sub>值,纸浆中灰分均按国家标准进行测定。浆料中二氧化硅测定方法:用浓盐酸润湿灼烧后的浆料残渣,并多加1~2

mL,放在热水浴上蒸干,再加浓盐酸润湿残渣,再蒸干;放到105℃鼓风恒温干燥器内烘干1 h。加入10 mL浓盐酸,将其转入250 mL的烧杯中,并用热水稀释至100 mL,冷却,煮沸。趁热过滤,用热水洗涤,直至滤液中无氯根为止。连同滤纸一起将残渣移入坩埚中,先于电炉上炭化,再移入高温炉中,在575℃灼烧至恒重为止。坩埚增重即为二氧化硅的量。

### 1.5 黑液分析

#### 1.5.1 pH测定:pH计

#### 1.5.2 黑液有效碱的测定

用移液管吸取50 mL黑液到已注入少量蒸馏水的500 mL容量瓶中,再加入70 mL左右的100 g/L的BaCl<sub>2</sub>(过量少许)溶液,注水至刻度线,摇匀并静置,移取上层清液50 mL到锥形瓶中,加入酚酞试剂,用0.1 mol/L的HCl溶液滴定至红色刚好消失为止。

#### 1.5.3 黑液二氧化硅的测定

用移液管吸取10 mL黑液于250 mL的烧杯中,加入15 mL的浓硫酸,盖上表面皿,待其作用停止后,加入30 mL的浓硝酸,放在电热板上慢慢氧化。若溶液呈淡黄色,表示氧化完全;若呈棕黄或黑色,表示氧化不完全,需再加适量的浓硝酸氧化。氧化完全后冷却,加入150 mL水煮沸,用慢速滤纸过滤,用热水洗涤,直至滤液使甲基橙呈黄色为止。连同滤纸将残渣放入已恒重的坩埚中,于电炉上灰化,再移入高温炉中灼烧,温度不高于800℃,恒重后称量。坩埚增重即为二氧化硅的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对比实验

为了便于比较体现留硅的效果,做了一组对比试验常规烧碱蒽醌法和添加氧化铝的蒸煮实验,结果如表1、表2所示:

表1 浆料的性质

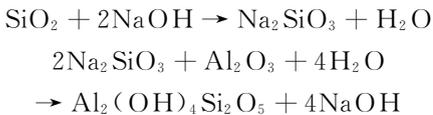
蒸煮方法	细浆得率	KMnO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	灰分
	/%	值	含量/%	/%
NaOH-AQ	42.10	11.05	1.90	3.87
NaOH-AQ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3%)	40.05	11.20	2.65	5.02

表2 黑液的性质

蒸煮方法	pH值	残碱	SiO <sub>2</sub>
		/(g/L)	含量/%
NaOH-AQ	11.27	1.803	0.134
NaOH-AQ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3%)	11.49	3.136	0.0678

由表1、表2分析可知,加入氧化铝后浆料灰分、二氧化硅含量明显增加,这与从理论上讲加入3%氧化铝后,浆料中灰分增加,黑液中二氧化硅相应减少的推理是相符的。实验说明加入氧化铝留硅

方法是可行的. Tutus 等人认为是生成了类似高岭土或滑石粉等矿物质附着在纤维上.



比较二者的  $\text{KMnO}_4$  值, 添加氧化铝后的纸浆  $\text{KMnO}_4$  值升高. 原因可能是由于氧化铝的加入消耗了一部分碱, 造成蒸煮液中有效碱量相应减少, 木素脱除不完全; 进而导致部分纤维未能分散开, 形成较大的纤维束, 经筛选除渣后浆料得率降低, 造成细浆得率有所降低; 黑液中残碱含量升高可能与测试方法有关, 滴定终点时偏铝酸盐也要消耗部分酸. 因此可以看出氧化铝的引入一方面具有明显的留硅效果, 另一方面对蒸煮液性质、黑液残碱和木素脱除造成一定的影响, 需要对氢氧化物添加后对蒸煮液性质的影响进行研究.

### 2.2 添加氢氧化钙协同留硅的效果

由于市售氧化铝的价格较高, 过多的引入一方面会造成生产成本的上升; 另一方面会对后续工段的影响如何还不清楚, 所以考虑用与氧化铝作用类似的化合物替代部分氧化铝, 达到降低成本留硅的效果.

#### 2.2.1 对浆料性质的影响

按照 1.4 所述方法测定添加氢氧化镁后的浆料的性质、细浆得率、高锰酸钾值、浆料灰分、二氧化硅含量, 研究氢氧化镁的协同留硅效果.

##### 2.2.1.1 对灰分和二氧化硅的影响

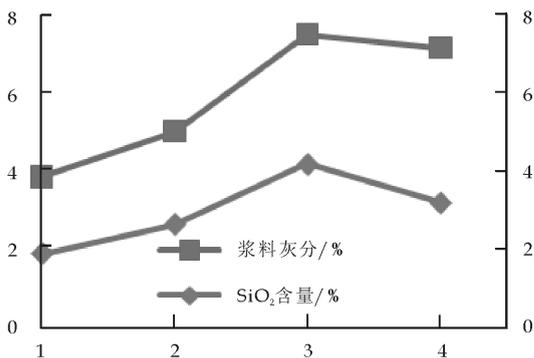


图 1 添加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对灰分和二氧化硅的影响

由图 1 看出氧化铝的用量从 3%、2%、1% 降低, 氢氧化钙的用量则相应地从 1%、2% 逐渐升高时; 浆料灰分和二氧化硅含量的变化如图 1 所示: 浆种 3 和 4 留硅效果明显,  $\text{SiO}_2$  的含量 4.19%, 3.20% 高于浆种 1 和 2 的  $\text{SiO}_2$  的含量 1.90%, 2.65%, 说明  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  协同氧化铝留硅效果高于单一氧化物留硅效果.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的用量加到 1%

时(浆种 3)浆料的灰分和  $\text{SiO}_2$  的含量最高, 其次是 2%(浆种 4), 加入 2% 氧化铝, 1% 氧化钙(浆种 3)后, 浆料二氧化硅含量比常规蒸煮(浆种 1)高 2.29%, 比加入 3% 氧化铝(浆种 2)高 1.54%, 留硅效果最好.

加入 1% 氧化铝、2% 氢氧化钙(浆种 4)后, 浆料中二氧化硅含量比常规蒸煮高 1.30%, 比加入 3% 氧化铝高 0.55%, 此时氧化铝的用量低于浆种 1、2、3, 且留硅效果明显. 由上图不难看出氢氧化钙含量在 1% 和 2% 左右留硅协同作用明显.

##### 2.2.1.2 细浆得率和 $\text{KMnO}_4$ 值

对于细浆得率的影响, 随着氢氧化钙加入量的增大, 得率也慢慢降低. 浆种 2 的原因已经在前文做了分析; 浆种 3 和 4 主要是由于氢氧化钙的加入, 与氧化硅和氧化铝发生了复杂的反应生成了某种不溶物质沉淀或吸附在纤维上, 阻碍了碱液的进一步渗透, 造成局部碱液浓度降低, 木素脱出反应不完全, 形成了比较大的浆束不能分散. 进行筛浆工序的时候, 尺寸较大纤维束被当做浆渣除去, 使得细浆得率降低. 实验说明氢氧化钙的加入对草浆细浆得率的影响较大.

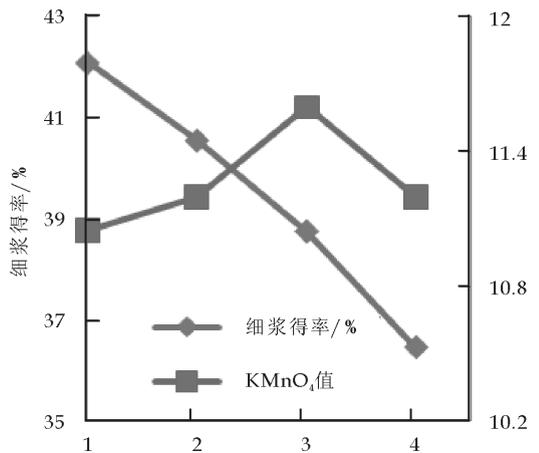


图 2 添加氢氧化钙对细浆得率和高锰酸钾值的影响

对  $\text{KMnO}_4$  值的影响: 浆 2、浆 3 和浆 4 的  $\text{KMnO}_4$  值都比浆种 1 高, 可以推测由于氧化物或者氢氧化钙的加入对制浆过程中木素脱除造成了不利影响. 一种可能是有效碱降低, 脱木素反应程度较比常规碱法要小, 残留木素较高使得  $\text{KMnO}_4$  值升高; 另一种可能是生成的不溶物附着在纤维上, 阻止了碱液的渗透, 脱木素反应部分受阻, 同样  $\text{KMnO}_4$  值升高, 或者是二者兼而有之. 需要运用现代表面分析技术对留硅后的浆料进行分析, 揭示留硅机理.

##### 2.2.2 对黑液性质的影响

按照 1.5 所述方法对黑液进行测定,分析 pH、黑液二氧化硅、残碱的变化及氢氧化镁对黑液的影响规律。

### 2.2.2.1 黑液中的二氧化硅

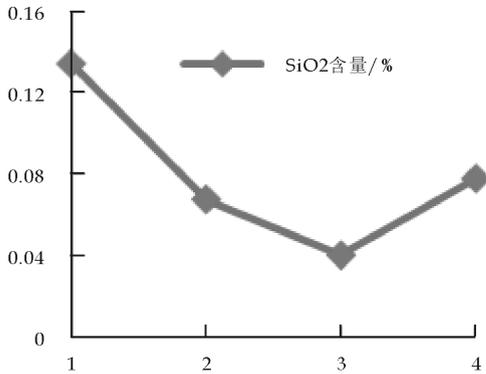


图3 氢氧化钙对黑液二氧化硅含量的影响

氧化铝加入(浆种2)有明显效果,同时加入氢氧化钙后黑液 SiO<sub>2</sub> 含量进一步降低说明了氢氧化钙具有协同留硅的作用和推测是相符合的,但浆种4却出现了一个反常现象, SiO<sub>2</sub> 含量高于单一氧化铝留硅方法黑液 SiO<sub>2</sub> 含量,不能得出协同作用的结论.结合浆料中灰分和二氧化硅含量可以看出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> 按照 1:2 方式配比时协同作用不明显.对此现象进行初步的分析后认为可能是氢氧化钙的加入消耗了大量氧化铝,使得氧化铝不足,原料中的 SiO<sub>2</sub> 大量与碱反应后溶出进入黑液,结果黑液二氧化硅含量上升.对氧化铝和氢氧化钙的添加比例等参数进行调整,综合分析纸浆性质和黑液性质,确定氢氧化钙的协同留硅最佳蒸煮留硅工艺。

### 2.2.2.2 黑液 PH 值和残碱

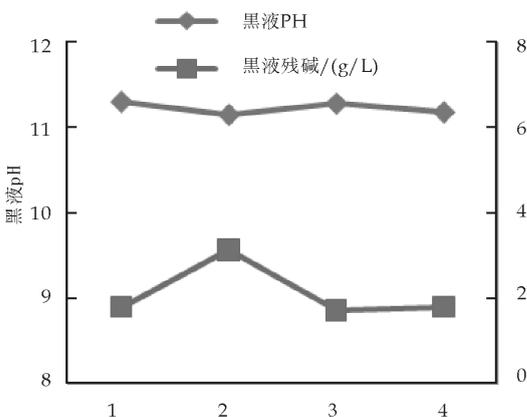


图4 添加氢氧化钙对 pH 和残碱的影响

常规蒸煮后都要使黑液保持一定量的残碱,防止一些木素的溶解物絮聚沉淀下来附着到纤维上,影响纸浆的漂白及成纸的性能.从图可以看出

黑液 pH 值的变化趋势与黑液残碱的趋势出现了不同步现象.主要是氧化铝的加入消耗了部分碱生成溶于碱的铝酸盐,滴定时就消耗了过多的酸;pH 的测定主要是反应溶液游离的氢氧根的浓度,氢氧化物的加入使溶液成分复杂,原有的测量方法就不能完全反映黑液的真实情况,需要对此做进一步的改进.加入 3%氧化铝(浆种2)比常规的残碱(浆种1)含量偏低,但相差不大.加入 1%氧化钙(浆种3)后残碱量变化不大,当氢氧化钙的用量提高到 2%(浆种4),残碱较高.这说明了氢氧化钙的加入电离出部分氢氧根离子对蒸煮系统中的有效碱含量有一定的补充作用,当然这跟留硅作用相关。

## 3 结束语

(1)氢氧化钙协同留硅工艺条件:氧化铝用量 2%,氢氧化钙用量 1%,用碱量 14%,蒸煮最高温度 160 °C,升温时间 60 min,保温 30 min;细浆得率 38.76%,浆中二氧化硅 4.19%,黑液二氧化硅 0.040 5%。

(2)对纸浆得率的影响.细浆得率随着氧化铝、氢氧化钙的加入逐渐降低,最低得率为 36.46%,纤维损失较多,对纸浆产量影响较大,因此需要对工艺条件进行优化或者改用其他留硅剂进行尝试对比效果。

(3)氢氧化钙的协同作用. Ca(OH)<sub>2</sub> 的用量加到 1%时浆料的灰分和 SiO<sub>2</sub> 的含量最高,同时黑液 SiO<sub>2</sub> 含量进一步降低说明了氢氧化钙具有协同留硅的作用。

## 参考文献

- [1] 国家发展和改革委员会.造纸发展产业政策,中华纸业[J],2007,28(11):8-11.
- [2] 李忠正.禾草类纤维制浆特性及进一步发展—我国废木材纤维造纸的对策[J].中华纸业,2006,27(2):6-11.
- [3] 王艳杰,王艳航,于长江.麦草除硅方法的探讨[J].黑龙江造纸,1998,3:39-41.
- [4] 邱玉桂,徐德,李嘉,等.草类原料的金属离子含量及分布初探[J].中国造纸学报,2000,7(15):1-5.
- [5] 杜兆年,贺连娟.麦草浆黑液碱回收除硅工艺试验研究[J].甘肃环境研究与监测,2002,3(15):153-154,180.
- [6] 汪萍.草浆黑液除硅方法[P].中国专利:1103450,1995-06-7.
- [7] Tutus A. Eroglu H.. A practical solution to the silica problem in straw pulping[J]. Appita, 2003,56(2):111-115.
- [8] Tutus A. Eroglu H.. An alternative solution to the silica problem in wheat straw pulping[J]. Appita, 2004, 57(3):214-217.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0012-04

# 高温对二氧化氯脱木素的贡献

殷学风, 林 涛

(陕西科技大学 陕西省造纸技术与特种纸品开发重点实验室 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:**基于漂序为  $D_0$ -Eop- $D_1$  和  $D_0$ -Eo- $D_1$  的硫酸盐桉木浆 ECF 三段漂, 研究 90 °C 高温二氧化氯脱木素对化学品总消耗量和浆料质量的影响. 实验结果表明, 与常规温度(67 °C)二氧化氯脱木素相比, 高温二氧化氯脱木素可降低纸浆中 HexA 含量, 并且可以在降低二氧化氯用量的前提下, 获得更高粘度和强度的全漂浆.

**关键词:**二氧化氯; 高温; HexA 含量; 粘度; 白度

中图法分类号: TS745

文献标识码: A

## Contribution of high temperature with chlorine delignification

YIN Xue-feng, LIN Tao

(Shaanxi Province Key Lab of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Lab of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry of Education Ministry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** This paper researched the influence of chlorine dioxide delignification at high temperature(90 °C) on total chemical consumption and pulp quality in  $D_0$ -Eop- $D_1$  and  $D_0$ -Eo- $D_1$  bleaching sequence. The results indicated that chlorine dioxide delignification at high temperature could increase the reaction rate of chlorine dioxide, and thus increase delignification rate and hydrolysis of cellulose and hemicellulose, reduce final pH and HexA content after alkali extraction. For the full bleaching pulp of 90%ISO, chlorine dioxide delignification at high temperature could save chlorine dioxide consumption and improve pulp viscosity and strength compared with routine bleaching temperature (67 °C).

**Key words:** chlorine dioxide; high temperature; HexA content; viscosity; brightness

### 0 引言

工厂一般将二氧化氯漂白的温度控制在 65 °C ~ 75 °C, 但目前高温二氧化氯漂白(DHT)越来越受到人们的重视. 许多资料表明在 90 °C ~ 95 °C 高温下, 二氧化氯脱木素比传统方法更有效, 其表现为: 能减少己烯糖醛酸(HexA)的含量, 降低二氧化氯用量, 减少环境污染, 降低漂浆返黄趋势, 并可

获得更高白度<sup>[1-12]</sup>. 目前, 已有少部分制浆厂采用高温二氧化氯漂白, 以缩短漂白时间. Valdebenito 等人经研究认为高温二氧化氯漂白对浆料的物理性能没有负面影响<sup>[4,10]</sup>, 但也有资料显示, 采用高温二氧化氯漂白会使漂白浆粘度下降<sup>[8,13,14]</sup>, 甚至会产生浆料发黑的现象<sup>[8,15]</sup>. 为了更进一步地弄清

\* 收稿日期: 2012-03-21

作者简介: 殷学风(1974—), 女, 湖北省钟祥市人, 讲师, 研究方向: 清洁制浆及漂白技术

高温二氧化氯漂白的的影响,本文研究了漂序为 D<sub>0</sub>-E<sub>op</sub>-D<sub>1</sub> 和 D<sub>0</sub>-E<sub>o</sub>-D<sub>1</sub> 的硫酸盐桉木浆 ECF 三段漂白,在 D<sub>0</sub> 段采用高温代替常规温度,对漂剂消耗量和全漂浆质量的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料

本研究采用的原料为硫酸盐桉木浆,氧脱木素后卡伯值为 13.0 (ISO 302),粘度为 754 mL/g (ISO 5351),己烯糖醛酸含量为 76.3 meq/kg (己烯糖醛酸含量的测定, Helsinki University of Technology, 2002 年编)。

### 1.2 漂白

#### 1.2.1 漂白设备

D<sub>0</sub> 段或 DHT 段漂白在 KEMU IV 漂白反应器中进行, E<sub>op</sub> 段在 CRS 1065 实验室反应器中进行, D<sub>1</sub> 段采用塑料袋在恒温水浴锅中进行。

#### 1.2.2 漂白工艺

为了比较 D<sub>0</sub> 段中漂白温度对后续漂白浆料质量和最终化学药品消耗量的影响,实验者将漂白温度定为 90 °C (DHT) 和 67 °C (D<sub>0</sub>), 而其它漂白参数固定如下。

D<sub>0</sub> 段或 DHT 段: 二氧化氯用量为 1.09% (卡伯因子为 0.22), 漂白时间 40 min, 漂白浆浓 10%, 终点 pH 值 2~3。

E<sub>op</sub> 段: 氢氧化钠用量 1.2% (对绝干浆), 过氧化氢用量 0.5% (对绝干浆), 氧压 4 bar, 抽提温度 75 °C, 抽提时间 90 min, 浆浓 10%。

E<sub>o</sub> 段: 氢氧化钠用量 1.2% (对绝干浆), 氧压 4 bar, 抽提温度 75 °C, 抽提时间 90 min, 浆浓 10%。

D<sub>1</sub> 段: 漂白温度 65 °C, 漂白时间 180 min, 漂白浆浓 10%, 二氧化氯的用量和氢氧化钠的用量根据 E<sub>op</sub> 段洗后浆的白度加以调整, 使 D<sub>1</sub> 段漂白终点 pH 值控制在 3.5~4.5 之间, 白度控制在 90 ± 0.2% ISO。

各段漂后检测滤液 pH 值、残余过氧化氢或残余氯量。每段漂白之后用蒸馏水将浆料浓度稀释至 5%, 充分搅拌后, 再用与真空泵相连的布氏漏斗抽滤, 在不搅拌滤饼的前提下将滤液重新过滤两次, 以回收随滤液流失的纤维, 然后再用与浓度为 5% 浆料同体积的蒸馏水洗涤滤饼。最后用离心机脱去

浆料中过多的水分, 分散浆料, 平衡水分, 测定浆料的卡伯值 (ISO 302)、粘度 (ISO 5351) 和白度 (ISO 2470)。

### 1.3 成纸性能分析

漂白后, 将获得目标白度的桉木浆 (白度 90 ± 0.2%) 进行打浆抄片试验。根据 ISO 5264/2 标准, 浆料采用 PFI 磨, 分别磨 2 000 转、4 000 转和 6 000 转, 并根据 ISO 5267/2 标准, 测定其相应的加拿大游离度。实验室手抄片根据标准 ISO 5269/1 抄取, 纸张的定量 (ISO 536)、厚度 (ISO 534)、抗张强度 (ISO 1924/1) 和撕裂强度 (ISO 1974) 等, 根据相应的标准进行检测。

## 2 结果与探讨

二氧化氯漂白时, 盐酸和有机酸的产生, 使 pH 值不断下降。本研究中 D<sub>0</sub> 段终点 pH 为 2.42, DHT 的终点 pH 为 2.16, 高温二氧化氯脱木素的终点 pH 明显低于常规二氧化氯脱木素的 pH (见表 1)。此结果说明高温二氧化氯脱木素, 对浆料中的纤维素和半纤维素水解速率, 高于常规二氧化氯脱木素, 生成的有机酸多, 导致最终 pH 低。这与 Gomes 等人研究的高温二氧化氯脱木素废水负荷, 高于常规二氧化氯脱木素废水负荷的结论一致<sup>[11]</sup>。

另外, 由表 1 可以看出高温二氧化氯脱木素的残氯量较少, 说明高温能够提高二氧化氯的反应效率。由于 D<sub>0</sub> 段采用二氧化氯对硫酸盐桉木浆预漂后, 部分氯化木素需在碱性条件下才能溶出, D<sub>0</sub> 段漂后浆料的卡伯值、白度并不能完全反映 D<sub>0</sub> 段漂白的效果, 故本实验中未对 D<sub>0</sub> 段漂后浆料的性质进行分析。

表 1 二氧化氯脱木素后的测定结果

	DHT	D <sub>0</sub>
终点 pH	2.16	2.42
残氯 (% 加入量)	0.41	0.95

经过相同条件下的氧碱抽提或过氧化氢强化氧碱抽提后, 高温二氧化氯脱木素浆料的 HexA 含量和卡伯值, 均低于常规温度二氧化氯脱木素浆料的相应值 (DHT-E<sub>op</sub> 与 D<sub>0</sub>-E<sub>op</sub> 相比较, DHT-E<sub>o</sub> 与 D<sub>0</sub>-E<sub>o</sub> 相比较, 见图 1)。在采用高锰酸钾测定浆料的卡伯值时, 由于 HexA 会消耗一定的高锰酸钾, 因而 HexA 的存在对卡伯值具有一定的

贡献。

本研究中,卡伯值与 HexA 含量表现出一致性,即 HexA 含量高的浆料,其卡伯值也相应的高一些.众多研究认为,高温二氧化氯脱木素或漂白有利于 HexA 的水解,降低浆料中 HexA 的含量,从而节约漂白药品.本研究结果证实高温二氧化氯脱木素确实有利于 HexA 的水解,降低了卡伯值。

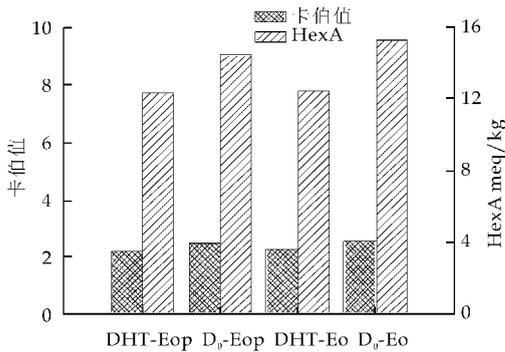


图 1 氧碱抽提后浆料的 HexA 含量和卡伯值

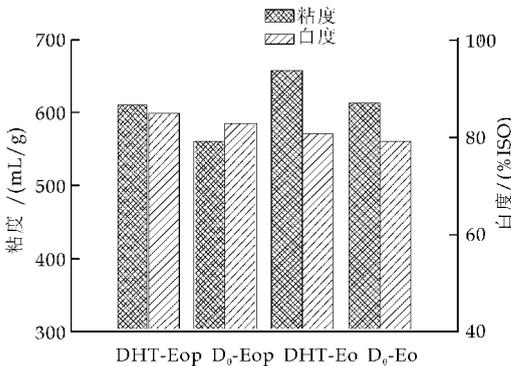


图 2 氧碱抽提后浆料的粘度和白度

由图 2 可明显看出,经过氧碱抽提或过氧化氢强化氧碱抽提后,高温二氧化氯脱木素浆料的白度和粘度,明显高于常规温度二氧化氯脱木素浆的相应值(DHT-Eop 与 D<sub>0</sub>-Eop 相比较,DHT-Eo 与 D<sub>0</sub>-Eo 相比较),这与有关高温二氧化氯脱木素(漂白)的研究结论<sup>[8,13,14]</sup>并不一致。

实验者仔细地研究了此类结论的相关实验条件,发现这些实验条件有一个共同特征,即高温二氧化氯脱木素(漂白)的时间较长,为 90 min~180 min.这可能是纤维素、半纤维素在较高的温度下水解速度较快,加之漂白时间过长,导致浆料在低 pH 值下过度酸水解所致.而本研究中二氧化氯脱木素时间为 40 min,相对时间较短,因而对浆料的损伤较少。

由图 3 可以看出,获得相同的 90%ISO 的白度,高温二氧化氯脱木素的漂白浆所消耗二氧化氯总量,要低于常规温度二氧化氯脱木素的漂白浆,其中 DHT-Eop-D<sub>1</sub> 与 D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1</sub> 相比,可节约二氧化氯 7.9%;而 DHT-Eo-D<sub>1</sub> 与 D<sub>0</sub>-Eo-D<sub>1</sub> 相比,可节约二氧化氯 9.7%.另外,与(过氧化氢强化)氧碱抽提后浆料的粘度相对应,在经过最后一段二氧化氯漂白后获得相同白度的前提下,高温二氧化氯脱木素的浆料(DHT-Eop-D<sub>1</sub> 与 D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1</sub> 相比较,DHT-Eo-D<sub>1</sub> 与 D<sub>0</sub>-Eo-D<sub>1</sub> 相比较)仍然表现出较高的粘度(见图 4),其相应的抗张指数(见图 5)和撕裂指数(见图 6)也更高。

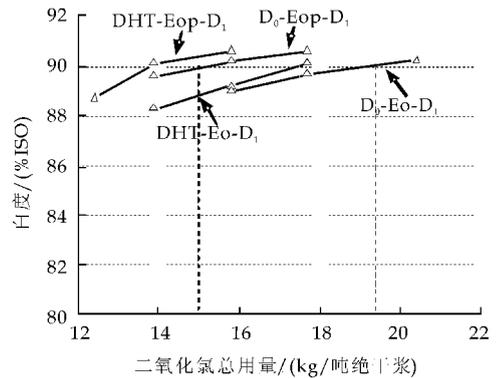


图 3 全漂浆白度与二氧化氯总用量

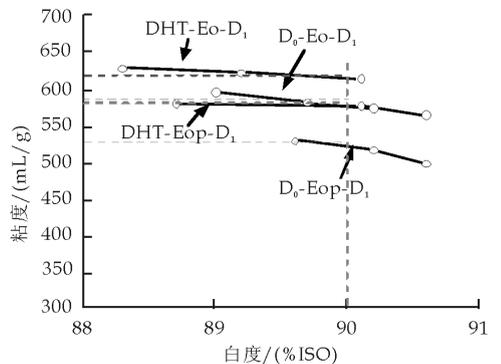


图 4 全漂浆的白度与粘度

### 3 结论

提高二氧化氯脱木素温度,可提高二氧化氯的反应速率、提高脱木素效率;同时,浆料中的纤维素和半纤维素水解速率也会提高,降低终点 pH 值;并能降低氧碱抽提后 HexA 含量,在获得相同白度的条件下,其综合效应使总的二氧化氯消耗量降低.另外,合理控制高温二氧化氯脱木素的时间,可以获得比常规二氧化氯脱木素更高粘度和更高强

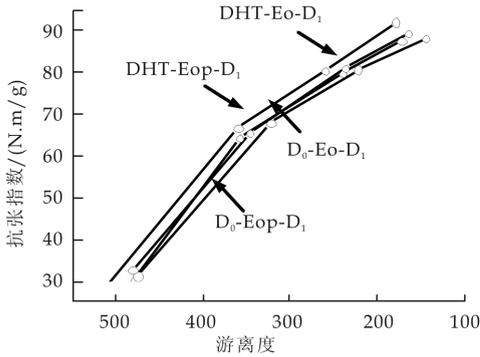


图 5 游离度与抗张指数

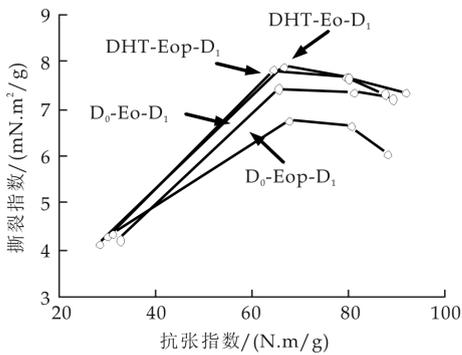


图 6 抗张指数与撕裂指数

度的全漂浆。

## 参考文献

- [1] Ragnar Martin. On the theoretical basis for the low bleaching chemical requirement of hot chlorine dioxide bleaching of hardwood kraft pulp[J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2004, 19(1):78-83.
- [2] Eiras. Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 2003, 29(2):64-69.
- [3] Valchev, Ivo. Evolution in hardwood kraft pulp bleaching-A comparison of options[J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2005, 39(1-2):105-114.
- [4] Lachenal, Dominique. High temperature chlorine dioxide

bleaching of hardwood kraft pulp[J]. TAPPI Journal, 2000, 83(8):96.

- [5] Lachenal, Dominique. High temperature chlorine dioxide delignification; A breakthrough in ECF bleaching of hardwood kraft pulp[C]. Pulping Conference, Proceedings of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1998, (2):601-604.
- [6] Magara, Kengo. Reduction of AOX by prolonged ClO<sub>2</sub> bleaching under high temperature and acidic pH conditions[J]. Kami Pa Gikyoshi/Japan Tappi Journal, 2006, 60(5):109-120.
- [7] 黄干强. 改善 KP 浆二氧化氯漂白效率的研究—第三部分: 桉木硫酸盐浆高温二氧化氯漂白[J]. 中国造纸, 2000, 19(6):18-20.
- [8] 劳嘉葆. 桉木硫酸盐浆在高温用二氧化氯漂白[J]. 造纸化学品, 2005, 17(6):36-37.
- [9] 周学飞. 思茅松硫酸盐浆高温 ClO<sub>2</sub> 漂白[J]. 中国造纸, 2005, 24(2):69-70.
- [10] Ventorim, Gustavo. The fate of chlorine species during high temperature chlorine dioxide bleaching[J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2005, 20(1):7-11.
- [11] Gomes, Claudia M. Characterization and biodegradability of effluents derived from hot acid hydrolysis and hot chlorine dioxide bleaching of eucalyptus pulp[J]. Appita Journal, 2007, 60(1): 65-69.
- [12] Valdebenito, V. Fernando. Industrial experience in the implementation of a stage of dioxide at high temperature to reduce hexenuronic acids at the Santa Fe plant of CMPC Celulosa SA[J]. Celulosa Y Papel, 2005, 21(2): 7-16.
- [13] Eiras, Kátia M. M. Optimization of the high temperature chlorine dioxide stage (d ht) for hardwood kraft pulp[C]. Pulping Conference, Proceedings of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2001: 351-363.
- [14] 杨 玲. 纸浆漂白技术及其进展[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2008, 21(2):79-84.
- [15] Milanez, Augusto Fernandes. Optimal conditions for bleaching eucalyptus kraft pulp with three stage sequence[J]. O Papel(Brazil), 2006, 67(4):46-60.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0016-04

# D<sub>0</sub>段二氧化氯用量对硫酸盐桉木浆 ECF 漂白的影 响

林 涛, 徐永建

(陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术与特种纸品开发重点实验室 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:**基于 ECF 漂白的 D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1</sub> 硫酸盐桉木浆三段漂白,研究了改变 D<sub>0</sub> 段二氧化氯用量对化学品总消耗量和浆料质量的影响.结果表明,在 D<sub>0</sub> 段采用不同二氧化氯用量对漂白化学药品耗用量有明显的影 响,对漂后浆质量也有一定影响.在达到 90% ISO 的相同白度时,随着 D<sub>0</sub> 段二氧化氯用量的增加,总二氧化氯用量先是明显下降,后略有回升,其中 D<sub>0</sub> 段卡伯因子控制在 0.22~0.26 为宜,此区间总的二氧化氯耗用量较少,且浆料的粘度值高,其抗张强度也较高.

**关键词:** ECF 漂白; 桉木浆; 二氧化氯消耗量; 粘度; 物理强度

中图法分类号: TS745

文献标识码: A

## Effect of chlorine dioxide charge in D<sub>0</sub>-stage on ECF bleaching for kraft eucalyptus pulp

LIN Tao, XU Yong-jian

(College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Lab of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Lab of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry of Education Ministry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Base on the bleaching sequence of D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1</sub>, this paper researched the effects of changing chlorine dioxide charge in D<sub>0</sub>-stage on total chemical consumption and bleached pulp quality. The results showed that changing chlorine dioxide charge in D<sub>0</sub>-stage influenced total chemical consumption clearly and affect bleached pulp quality to some extent. To achieve the same brightness of 90% ISO, total chlorine dioxide consumption decreased significantly at first and then increased slightly as chlorine dioxide charge had been increased in D<sub>0</sub>-stage. It was better to control D<sub>0</sub>-stage kappa factor from 0.22 to 0.26 within which total chlorine dioxide consumption was lower, as well as bleached pulp viscosity and tensile strength were higher.

**Key words:** ECF bleaching; eucalyptus pulp; chlorine dioxide consumption; viscosity; strength

\* 收稿日期:2012-05-31

作者简介:林 涛(1974—),男,湖北省京山县人,副教授,研究方向:制浆造纸新技术

## 0 引言

ECF 漂白由于漂后浆料质量好,对环境的影响接近 TCF 漂白,而生产成本低于 TCF 漂白,已被造纸业专家广泛认可为最佳漂白工艺技术<sup>[1-5]</sup>.近些年来,ECF 漂白在全世界得到迅速发展,许多浆厂新上或准备上 ECF 漂白生产线,以满足环保和生产成本的双重高要求.由于未漂浆的性质、各段化学药品的用量和漂白条件等对漂后浆的白度、强度及化学药品总的消耗量有较大的影响,因而各浆厂的生产成本和生产出来的浆料也有较大的差异.本文就硫酸盐桉木浆 D<sub>0</sub>-Eop-D<sub>1</sub> 三段漂获得全漂浆(90% ISO)工艺,研究了 D<sub>0</sub> 段二氧化氯用量对纸浆性质和化学药品的消耗量,以期工厂在制定 ECF 漂白工艺时提供参考.

## 1 实验

### 1.1 原料

本研究采用的原料为硫酸盐桉木浆,氧脱木素后卡伯值为 13.0 (ISO 302);粘度为 754 mL/g (ISO 5351).

### 1.2 漂白

#### 1.2.1 漂白设备

D<sub>0</sub> 段漂白在 KEMU IV 漂白反应器中进行, Eop 段在 CRS 1065 实验室反应器中进行, D<sub>1</sub> 段采用聚乙烯塑料袋在恒温水浴锅中进行.

#### 1.2.2 漂白工艺

为了比较 D<sub>0</sub> 段中二氧化氯用量对后续漂白浆料质量和最终化学药品消耗量的影响,实验者将 D<sub>0</sub> 段卡伯因子定为 3 个水平:0.18、0.22 和 0.26,而其它漂白参数固定如下:

$$D_0 \text{ 段: 二氧化氯用量为: } \frac{\text{卡伯值} \times \text{卡伯因子}}{2.63} \%$$

绝干浆,漂白温度 67 °C,漂白时间 40 min,漂白浆浓 10%,终点 pH 值 2~3.

Eop 段:氢氧化钠用量 1.2% (对绝干浆),过氧化氢用量 0.5% (对绝干浆),氧压 4 bar,抽提温度 75 °C,抽提时间 90 min,浆浓 10%.

D<sub>1</sub> 段:漂白温度 65 °C,漂白时间 180 min,漂白浆浓 10%,二氧化氯用量和氢氧化钠用量根据 Eop 段洗后浆的白度加以调整,使 D<sub>1</sub> 段漂白终点

pH 值控制在 3.5~4.5 之间,白度控制在 90 ± 0.2% ISO.

各段漂后检测滤液 pH 值、残余过氧化氢和残余氯量.每段漂白之后用蒸馏水将浆料浓度稀释至 5%,充分搅拌后,再用与真空泵相连的布氏漏斗抽滤,在不搅拌滤饼的前提下将滤液重新过滤两次,以回收随滤液流失的纤维,然后再用与浓度为 5% 浆料同体积的蒸馏水抽滤、洗涤滤饼.最后用离心机脱去浆料中过多的水分,分散浆料,平衡水分,测定浆料的卡伯值(ISO 302)、粘度(ISO 5351)和白度(ISO 2470).

### 1.3 成纸性能分析

漂白后,将获得目标白度的浆料(白度 90 ± 0.2%)进行打浆抄片试验.根据 ISO 5264/2 标准,浆料采用 PFI 磨分别磨 2 000 转、4 000 转和 6 000 转,并根据 ISO 5267/2 标准测定其相应的加拿大游离度.实验室手抄片根据标准 ISO 5269/1 抄取,纸张的定量(ISO 536)、厚度(ISO 534)、抗张强度(ISO 1924/1)和撕裂强度(ISO 1974)根据相应的标准进行检测.

## 2 结果与讨论

由于 D<sub>0</sub> 段采用二氧化氯对硫酸盐桉木浆预漂后,部分氯化木素需在碱性条件下才能溶出, D<sub>0</sub> 段漂后浆料的卡伯值、白度并不能完全反应 D<sub>0</sub> 段漂白的效果,故本实验中未对 D<sub>0</sub> 段漂后浆料的性质进行分析,仅检测残氯量和终点 pH,其结果如

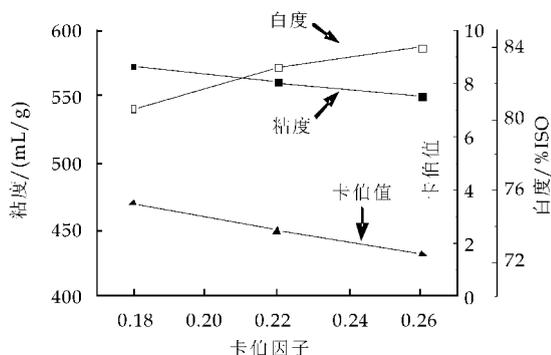


图1 Eop 漂后浆料性能与 D<sub>0</sub> 段卡伯因子的关系

表 1 所示.残氯量随卡伯因子的增加而增加,另外由于二氧化氯溶液本身呈酸性,因此终点 pH 随二氧化氯用量的增加而降低.

表 1 D<sub>0</sub> 段残氯量及终点 pH

	卡伯因子	卡伯因子	卡伯因子
	0.18	0.22	0.26
终点 pH	2.80	2.42	2.20
残氯(%加入量)	0.83	0.95	1.04

2.1 D<sub>0</sub> 段二氧化氯用量对 Eop 漂后浆质量的影响

由图 1 可以看出,随着 D<sub>0</sub> 段卡伯因子的增加,

表 2 D<sub>1</sub> 段二氧化氯用量及其相应的漂白结果

	卡伯因子 0.18			卡伯因子 0.22			卡伯因子 0.26		
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
二氧化氯用量/(%绝干浆)	0.49	0.68	0.95	0.30	0.49	0.68	0.15	0.30	0.49
终点 pH	3.89	3.74	3.49	4.01	3.92	3.43	4.65	3.93	3.78
残余二氧化氯/(%加入量)	0.90	1.08	0.78	0.00	0.60	0.87	0.00	1.46	3.60
粘度/(mL/g)	523	512	505	530	518	499	540	536	522
白度/(%ISO)	87.8	89.3	89.8	89.6	90.2	90.6	88.8	90.1	90.5

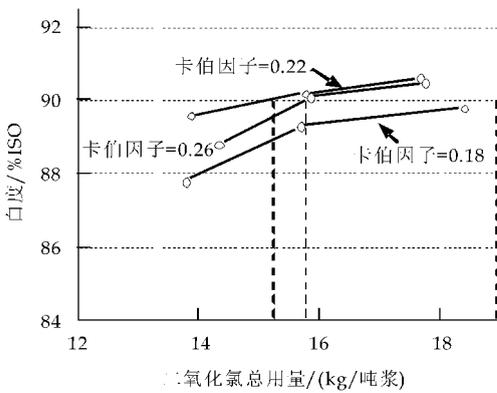


图 2 D<sub>0</sub> 段采用不同卡伯因子获得目标白度浆料与二氧化氯总用量的关系

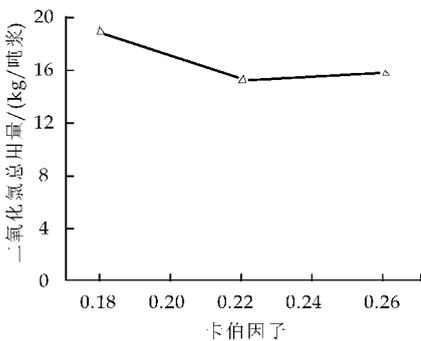


图 3 D<sub>0</sub> 段卡伯因子 vs 二氧化氯总用量

由表 2 可以看出,为了获得 90% ISO 的白度, D<sub>0</sub> 段采用 3 个不同卡伯因子漂白的纸浆在 D<sub>1</sub> 段耗用的二氧化氯差别较大, D<sub>0</sub> 段二氧化氯用量少的浆料在 D<sub>1</sub> 段耗用的二氧化氯多,但 D<sub>0</sub> 和 D<sub>1</sub> 段二氧化氯的总耗用量并不接近. 图 2 表明 D<sub>0</sub> 段采用卡伯因子为 0.18 的纸浆每吨需消耗约 19 kg 二

即二氧化氯用量的提高,纸浆卡伯值和粘度的下降近乎线性,而白度的提高则趋于平缓.

2.2 D<sub>0</sub> 段二氧化氯用量对最终化学药品消耗和全漂浆质量的影响

为了达到相同的全漂浆白度(90 ± 0.2% ISO),在 D<sub>1</sub> 段对二氧化氯和氢氧化钠用量进行了调整,具体参数和相应的实验结果如表 2 所示.

氧化氯,而卡伯因子为 0.22 和 0.26 的纸浆每吨只需消耗约 15.3 kg 和 15.8 kg 的二氧化氯,分别节约二氧化氯 19.5% 和 16.8%. 因此随着 D<sub>0</sub> 段二氧化氯用量的增加,其总的二氧化氯耗用量先是迅速下降,后略有上升(如图 3 所示). 另外,在 D<sub>0</sub> 段漂白时通常不加酸或碱调节就能达到漂白要求的 pH,而在 D<sub>1</sub> 段漂白时,必须加碱使终点 pH 满足 3.5~4.5 的范围才能获得满意的漂白效果,由于二氧化氯溶液的 pH 较低,因此碱的用量随 D<sub>1</sub> 段二氧化氯用量的增加而增加. 由此分析可知,卡伯因子为 0.22 和 0.26 的浆料除了能节约二氧化氯外,还能节约氢氧化钠用量.

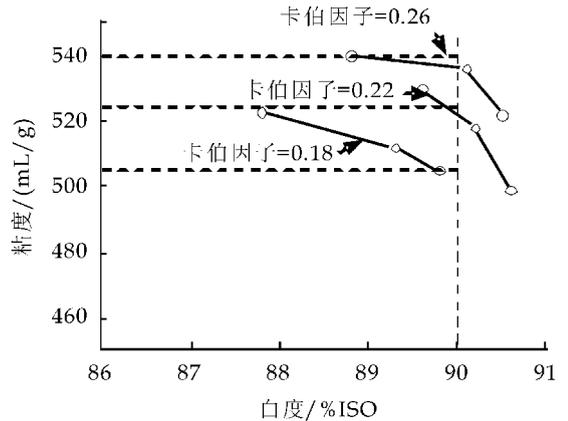


图 4 白度 vs 粘度

D<sub>0</sub> 段采用不同卡伯因子获得的目标白度与粘度的关系图(如图 4 所示)表明,在 D<sub>0</sub> 段采用不同的卡伯因子对浆料的最终粘度也有影响. D<sub>0</sub> 段采用较低的二氧化氯用量虽然经碱抽提后,其粘度较高,但由于在 D<sub>1</sub> 段采用了较高的二氧化氯用量,

纤维降解更明显,因而最终的纤维粘度反而低。因此,在 D<sub>0</sub>段合理地制定二氧化氯用量,有利于节约漂剂的耗用量和提高浆料的质量,相应地减少废水的负荷。

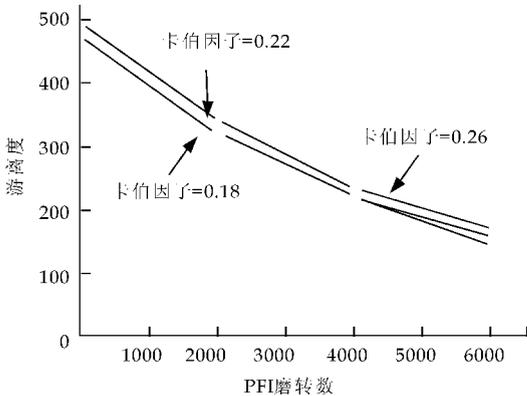


图5 PFI磨转数 vs 游离度

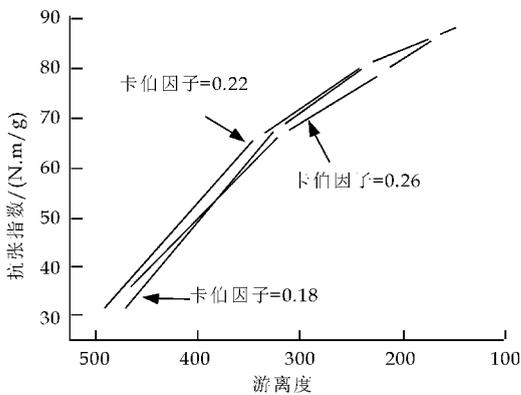


图6 游离度 vs 抗张指数

从 D<sub>0</sub>段采用不同卡伯因子的3组浆样中,选取白度最接近90% ISO的3#、5#和8#3个浆样进行打浆、抄片,其中3者的粘度分别为505 mL/g、518 mL/g和536 mL/g。检测结果表明,3个浆样在相同的PFI磨转数下打浆获得的游离度略有差异,其中卡伯因子为0.26的浆料游离度最高,卡伯因子为0.18的浆料游离度基本最低,这与3者的粘度基本一致(如图5所示)。另外在相同的游离度下,3者的抗张强度性能比较接近,其中卡

伯因子为0.22的浆样的抗张指数略高(如图6所示),但撕裂指数低于其它两个浆样(如图7所示)。

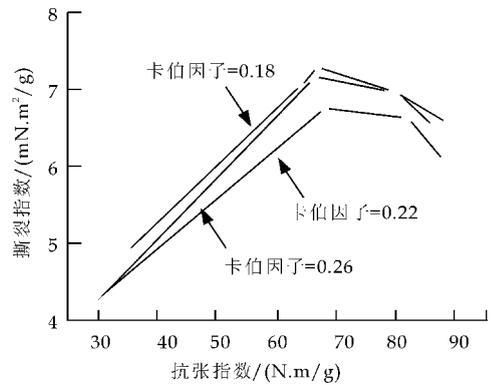


图7 抗张指数 vs 撕裂指数

### 3 结束语

在 D<sub>0</sub>段采用不同二氧化氯用量对漂白的化学品耗用量有明显的影 响。在达到相同90% ISO白度的前提下,随着 D<sub>0</sub>段二氧化氯用量的增加,总二氧化氯用量先是明显下降,后略有回升。D<sub>0</sub>段卡伯因子应控制在0.22~0.26为宜,此区间总的化学药品耗用量较少,且浆料的粘度值高,在相同的游离度下,其抗张强度也较高。

### 参考文献

- [1] Deardorff, Tom. International paper follows science in ECF, TCF choice[J]. Pulp and Paper, 1997, 71(10): 97-103.
- [2] Hamm, Udo1, Göttsching, et al. ECF- and TCP bleached pulps-A comparison of their environmental impact[J]. International Paper world IPW, 2003, 2: 42-49.
- [3] 邝任均. 无元素氯漂白与全元素氯漂白[J]. 中国造纸, 2005, 24(10): 51-56.
- [4] 宋德龙编译. 全球制浆/漂白技术进展[J]. 国际造纸, 2001, 20(1): 36-38.
- [5] Ben, Brigitte. ECF-world BAT in pulp bleaching by the year 2000[J]. Kami Pa Gikyoshi/Japan Tappi Journal, 1999, 53(6): 9-15.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0020-03

# 石榴皮栲胶在皮革鞣制中的应用

王学川,步巧巧,任龙芳,雒 香

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

**摘要:**对石榴皮栲胶(GE)性能指标进行了分析检测,并将其应用于绵羊服装革主鞣和复鞣中,通过单因素实验法优化了其应用工艺,结果表明:石榴皮栲胶用于绵羊皮服装革主鞣和复鞣时的最佳用量分别为20%和7%,主鞣服装革的收缩温度( $T_s$ )为68.8~75.2℃,复鞣服装革的 $T_s$ 则高达112.9~125.3℃,并且革身柔软、丰满、具有发泡感,有较大的延伸性,回弹性好。

**关键词:**石榴皮栲胶(GE);植鞣;绵羊皮服装革

中图分类号:TS513

文献标识码:A

## Applivsyion of extract granatum in leather making

WANG Xue-chuan, BU Qiao-qiao, REN Long-fang, LUO Xiang

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

**Abstract:** The nature of granatum extract(GE) was studied, then applied the granatum extract in garment leather of sheepskin tanning and retanning and the methods of the application process were optimized through the single factor experiments. The results show that the optimal values of the extract in tanning acid sheep skin and retanning blue wet leather of sheep skin are 20% and 7%, respectively. The finished leather examination demonstrated that the  $T_s$  of tanning clothing leather is 68.8~75.2℃, and retanning leather can as high as 112.9~125.3℃. The product obtained is soft and possesses excellent physical and mechanical properties as well as good hygienic properties.

**Key words:** granatum extract(GE); vegetable tanning; sheep-skin garment leather

## 0 引言

栲胶用于制革已有悠久的历史,目前仍被广泛应用于底革、带革、箱包革的鞣制以及鞋面革的复鞣。栲胶鞣革具有良好的填充性、成型性等特点,这是其它鞣剂所难以替代的。近几年来,随着栲胶的

市场需求量有所上升,我国却由于栲胶原料短缺等原因而使其年产量逐年下降,目前总产量甚至不到15 000 t。因此,解决栲胶原料短缺问题,开发性能优良的新品种栲胶已迫在眉睫,文章重点研究了GE栲胶在皮革鞣制中的作用,为其在皮革工业中的实际应用奠定理论基础。

\* 收稿日期:2012-03-08

基金项目:陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项(2010ZDKG-61);陕西省科技厅国际合作项目(2011KW-13);国家发改委产业结构调整项目;陕西科技大学科研创新团队(TD09-04)

作者简介:王学川(1963—),男,山西省芮城县人,教授,博士生导师,研究方向:制革化学与技术

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与材料

DJD 型五滚筒鞣革机(锡山市东北塘矿山机械厂);MSW-YD4 型 Ts 测定仪(陕科大阳光电子研究所);GJ9B1 型定重式测厚仪(浙江余姚轻工机械厂);CP-25 型冲样机(浙江余姚轻工机械厂);PT-1171 型拉(压)力试验机(台湾宝大国际股份有限公司);TS-2000-S 型多功能型材料试验机(台湾高铁科技股份有限公司)。

GE 栲胶(陕西恒兴果汁饮料有限公司);绵羊蓝湿皮、绵羊皮酸皮均为实验室自制。

### 1.2 栲胶指标测定

制备 GE 栲胶,然后按照国家林业部发布行业标准 LY/T1084-93 的检验方法对溶液中的不溶物、单宁和非单宁、pH、沉淀进行检测分析,并与栲胶 BA 进行了理化性质的对比。

### 1.3 主鞣实验工艺

原料皮:绵羊皮酸皮(酸皮增重 50%);

去酸:70%水,0.5%小苏打,常温,转 40 min, pH3.6~4.0;

浸硝:10%元明粉,常温,转 6×60 min;

鞣制: $x\%$  GE 栲胶,42℃,转 14×60 min, pH5.0;

漂洗:150%水,1.5% MB-1 复鞣剂,1.0%~1.5%草酸,40℃,转 40 min, pH3.6~3.8;

加脂:0.3%亚硫酸化鱼油,1%硫酸化蓖麻油,1.5%亚硫酸化菜油,42℃,转 1.5×60 min, pH5.5。

本工艺的目的在于确定 GE 栲胶在绵羊皮服装革主鞣时的最佳用量。试验时加入的 GE 栲胶量  $x\%$  值分别为 5.0%,10%,12%,15%,17%,20%,25%,30%,35%,40%。按上述工艺加工完成后,分别测定植鞣皮的 Ts 以及撕裂强度和抗张强度。

### 1.4 复鞣实验工艺

原料皮:绵羊皮蓝湿皮(按削匀革计重)

水洗:300%水,0.5%小苏打,常温,转 30 min, pH5.5~6.0;

复鞣:100%水,0.5%硫酸化蓖麻油, $x\%$  GE 栲胶,30℃,转 90 min, pH5.5~5.7,0.3%甲酸,转 30 min, pH4.5;

加脂:100%水,5.0%硫酸化蓖麻油,7% L-3,55℃,转 60 min,1%甲酸,转 30 min。

本工艺的目的在于确定 GE 栲胶在绵羊皮服装

革复鞣中的最佳用量。试验时 GE 栲胶的用量  $x\%$  值分别为 1.0%,2.0%,5.0%,7.0%,8.0%,9.0%,10%,12%。按上述工艺加工完成后,分别测植鞣皮的 Ts 以及撕裂强度和抗张强度。

### 1.5 对比实验

分别使用 GE 栲胶和 BA 栲胶对绵羊皮蓝湿皮进行复鞣,对成革进行物理机械性能的测试和收缩温度的测定,对比分析在相同栲胶用量(7%)下两种栲胶对铬鞣革的复鞣效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 栲胶指标测定

从表 1 可以看出,与 BA 栲胶相比,GE 栲胶所含单宁量较低,非单宁含量较高,所以在使用过程中应考虑固含量对 GE 栲胶鞣制效果的影响。

表 1 GE 栲胶及 BA 栲胶指标测定结果

	总固物	不溶物	可溶物	沉淀	单宁	非单宁	pH
GE	97.6%	6.30%	91.3%	34.2%	18.8%	72.4%	4.90
BA	—	4.30%	95.7%	—	68.0%	27.7%	4.98

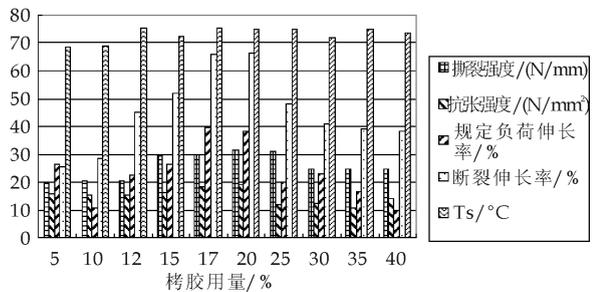


图 1 不同栲胶量主鞣成革的物理机械性能比较

### 2.2 石榴皮主鞣工艺研究

图 1 为不同用量栲胶主鞣绵羊服装革的物理机械性能比较图,由图可知,随着栲胶用量的不断增加,成革收缩温度呈上升趋势,最高达到 75.3℃;撕裂强度和抗张强度均呈先上升后下降趋势,在栲胶用量为 17%~20%时达到最大值,综合以上分析,最终确定 GE 栲胶在主鞣工艺中的最佳用量为 20%。

### 2.3 石榴皮复鞣工艺研究

在复鞣工艺中采用边复鞣边加脂的多次分步加脂的方式并注意加脂剂的合理配置和用量。由于植鞣后革的 pH 为 4.5±,而且革的带电性均匀,因此无需中和即可在适当调整 pH 后,实现加脂剂和复鞣剂在皮中的较好渗透与结合。主加脂在复鞣填充结束后直接进行,既有利于加脂剂的吸收又节省了工序。

图 2 为不同栲胶用量对绵羊皮蓝湿革复鞣时成革的收缩温度变化,图示表明,随着栲胶用量的增加,成革的收缩温度先上升后下降,在栲胶用量为 5% 时收缩温度值可达到 125.3 °C. 之后继续加大栲胶用量,收缩温度则有所下降.

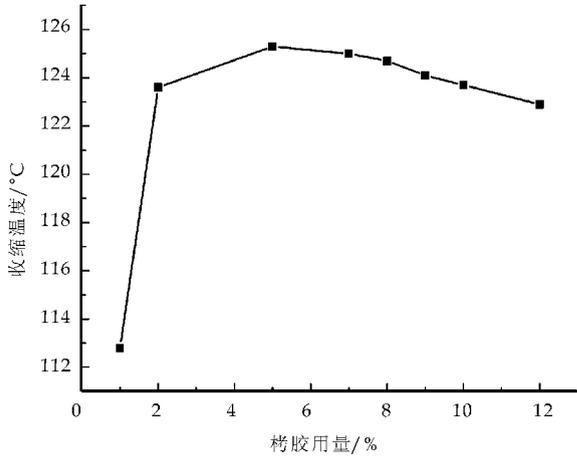


图 2 不同栲胶用量复鞣对 Ts 的影响

不同栲胶用量对绵羊皮蓝湿革复鞣时成革的各项物理机械性能比较如图 3 所示,由图可知,随着栲胶用量的增加,成革撕裂强度有所下降;但栲胶用量对成革的抗张强度影响不大;其规定负荷伸长率和断裂伸长率分别在栲胶用量为 7% 和 9% 时达到最大.

综合考虑栲胶用量对成品革收缩温度和物理机械性能的影响,最终确定 GE 栲胶复鞣绵羊皮蓝湿革的最佳用量为 7%.

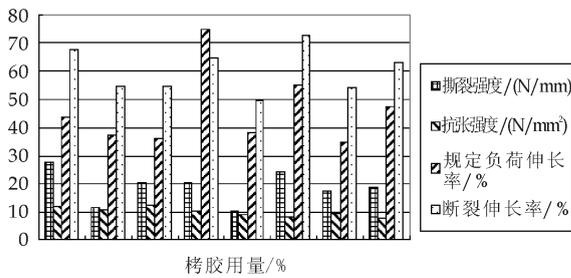


图 3 不同栲胶量复鞣成革的物理机械性能比较

2.4 对比试验

表 2 不同栲胶对绵羊服装革的复鞣结果

	颜色	填充性	柔软性	成型性	Ts/°C
BA	灰白色	一般	柔软	一般	127.67
GE	淡黄色	好	一般	好	120.12

分别用 GE 栲胶和 BA 栲胶对绵羊皮蓝湿皮进行复鞣,结果如表 2 所示,由此表明用 GE 栲胶

复鞣时成革颜色较深,生产中比较适合做深色革;此外,GE 栲胶的填充性和成型性均优于 BA 栲胶,但柔软性欠佳.

3 结论

对 GE 栲胶主鞣和复鞣绵羊皮服装革的加工工艺、工艺优化以及产品性能进行了研究. 通过单因素实验确定了主鞣和复鞣时 GE 栲胶的最佳用量分别为 20% 和 7%. 成品检测显示,GE 栲胶主鞣时绵羊皮成品服装革的 Ts 为 68.8~75°C,而复鞣时成革的收缩温度则高达 111~126.4°C. 成革柔软丰满,手感良好,完全能够满足服装革的性能要求. 通过试验优化,最终确定了使用 GE 栲胶主鞣和复鞣绵羊皮服装革的加工工艺.

参考文献

- [1] 罗艳虹. 植物鞣剂用于轻革的研究进展[J]. 中国皮革, 2006,35(7):10-12.
- [2] 石 碧. 有机鞣法生产高湿热稳定性轻革[J]. 中国皮革, 1993,25(6):3-9.
- [3] Navratil. Compositions and methods for reducing the permeability of underground strata[P]. USA:4743633,1988-05-10.
- [4] 汪建根,杨宗邃,马建中,等. 橡碗栲胶接枝改性的研究[J]. 中国皮革,1998,27(7):9-13.
- [5] 李 锐,单志华. 我国植物鞣剂应用及分析研究[J]. 中国皮革,2007,36(15):3-57.
- [6] 吕绪庸. 植物鞣剂简史及其取代铬鞣的技术建议[J]. 西部皮革,2006,10:20-22.
- [7] Campbell M. M, Sterjiades R, Eriksson K. E. L, et al. Natural polyphenols in the wood adhesives industry [M]. Pairs:INRA,1993,116-117.
- [8] N. Nishad Fathima, R. Aravindhan, J. Raghava Rao, et al. Tannic acid-phosphonium combination: A versatile chrome-free organic tanning[J]. JALCA, 2006, 101(5): 161-168.
- [9] 林 栩. 纯植物栲胶鞣革工艺[J]. 中国皮革, 2006, 35(17):4-6.
- [10] 孙达旺. 植物单宁化学[M]. 北京:中国林业出版社, 1992,217-218,377-378.
- [11] 汪建根,章川波,俞从正,等. 北方质次土种绵羊皮制作光面毛革生产工艺的研究[J]. 中国皮革,2002,31(23):19-22.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0023-03

# 胰蛋白酶水解鲜猪皮的条件选择

冯成利, 党蕊叶, 冯 慧, 刘晓农, 权清转

(陕西省动物研究所, 陕西 西安 710032)

**摘要:**为克服酸碱法水解猪皮胶原对氨基酸的破坏,拟利用胰蛋白酶水解猪皮胶原来获得更多的氨基酸.研究发现,随着胰蛋白酶含量增加,水解度增加,当pH 7~8时,胰蛋白酶对猪皮水解的水解度达到最大值;水解反应的开始反应速度较大,30分钟后反应速度降低.胰蛋白酶水解猪皮的最佳条件为:pH 7.5,水解温度48℃,酶与猪皮比40 mg/g,底物浓度25%,水解时间2 h.在此条件下,猪皮的水解度可达16%.

**关键词:**胰蛋白酶;猪皮;胶原多肽;水解

**中图分类号:**TS 251.9

**文献标识码:**A

## Condition selection of the hydrolysis of pigskin with trypsin

FENG Cheng-li, DANG Rui-ye, FENG Hui, LIU Xiao-long, QUAN Qing-zhuan

(Shaanxi Institute of Zoology, Xi'an 710032, China)

**Abstract:** In this work, trypsin was used to hydrolyze pigskin in order to avoid the destruction of collagen polypeptide during acid-alkali hydrolysis process. It was found that the hydrolysis degree increased with the increase of the trypsin content. The maximum hydrolysis degree of pigskin was realized at pH 7~8. The initial rate of the hydrolysis reaction was large while it decreased after reacting for 30 minutes. The optimum condition of the hydrolysis of pigskin by trypsin was as follows: pH 7.5, hydrolysis temperature 48℃, ratio of trypsin 40 mg/g, substrates concentration 8%, hydrolysis time 2 h. Under this condition, the hydrolysis degree of pigskin could reach 16%.

**Key words:** trypsin; pigskin; collagen polypeptide; hydrolysis

## 0 引言

胶原是动物结缔组织的主要成分,广泛存在于动物的皮肤、骨、软骨、腱等组织器官中,并对各器官正常生理功能的调节起着举足轻重的作用.它是动物机体含量最多的一种蛋白质,其相对分子量高达300 KD.胶原多肽是胶原经水解提纯而获得的,其相对分子量为数千到30 KD<sup>[1]</sup>,含有18种氨基酸<sup>[2,3]</sup>,具有水溶性强,粘度低,易被人体吸收等特点<sup>[4]</sup>,其消化吸收率接近100%,能最大程度地发

挥出胶原的各种功能.摄食胶原多肽可促进骨的形成,增强低钙水平下的骨胶原结构,从而提高骨强度,预防骨质疏松症的作用;还可促进胶原的生物合成,改善随年龄增长而导致的人体有关组织的衰老和功能减退;因而对关节症等胶原病具有很好的预防和治疗作用;此外,胶原多肽还具有其他许多特殊的生理功能,如保护胃黏膜和抗溃疡,抑制血压上升等作用<sup>[5,6]</sup>.胶原多肽的生物学功能和药用保健功能等正在被人们所认识,这方面的研究也逐渐成为研究的热点<sup>[7]</sup>.

\* 收稿日期:2012-04-20

基金项目:陕西省科学院科技计划项目(2009K-02);陕西省科学院科技计划项目(2006K-19)

作者简介:冯成利(1962—),男,陕西省富平县人,副研究员,研究方向:生化与分子生物学

水解蛋白的方法有化学降解法和生物酶降解法<sup>[3,8]</sup>。化学降解法包括酸法和碱法,酸法水解是强酸在高温下反应,设备要求高,腐蚀严重,产物为单体氨基酸,且色氨酸被破坏;碱法水解使氨基酸大多消旋<sup>[9]</sup>,即 L-氨基酸变成 D-氨基酸,利用价值降低;酶法水解条件温和,无环境污染,保留了原料的全部营养成分。本实验利用胰蛋白酶水解新鲜猪皮,对水解条件进行了较为系统的探索,为水解胶原蛋白的研究提供实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、材料与试剂

#### 1.1.1 仪器

(1)HH-SL 电热恒温水浴,北京科伟永兴仪器有限公司;

(2)JJ-1 定时电动搅拌器,江苏省金坛市正基仪器有限公司;

(3)80-2 离心沉淀器,上海医疗器械厂;

(4)pH110 酸度计,梅特勒公司。

#### 1.1.2 材料与试剂

(1)新鲜猪皮,市售;

(2)食品级胰蛋白酶,活性 4 030 u/g,重庆劲康生物技术有限公司;

(3)甲醛、NaOH、酚酞等均为分析纯试剂。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 猪皮胶原液的制备

将市售的新鲜猪皮,去除脂肪,切成 1 cm 的小方块,用水清洗,再用丙酮室温浸泡 3 次,每次浸泡 4 h,回收丙酮,加入一定量的水,加热至 125 ℃,蒸煮 2.0 h,再放至室温备用。

#### 1.2.2 水解方法

将不同浓度的猪皮溶液,调 pH 后,在设定温度下加入胰蛋白酶,混合均匀,并间歇搅拌,反应一定时间后,于沸水浴中灭活 5 min,待冷却至室温,以 4 000 r/min,离心 30 min,取上清液保存于冰箱,待用<sup>[10]</sup>。

#### 1.2.3 水解度(DH)的测定方法

水解度是衡量蛋白质水解程度的主要指标,它指蛋白质被酶水解时所打开的肽键数占总肽键数的百分数。本文采用甲醛滴定法测量溶液的水解度,具体操作按照《生化实验方法与技术》<sup>[11]</sup>中的方法进行,并按照下列公式计算水解度<sup>[12]</sup>:

$$DH(\%) = \frac{\text{样品中氨基含量}(\text{mmol/mL}) - \text{原料蛋白质氨基含量}(\text{mmol/g})}{\text{样品中蛋白质含量}(\text{g/mL})} \times 100$$

## 2 实验结果与探讨

胰蛋白酶是从猪、牛、羊等动物胰脏中提取的一种混合酶制剂,主要成分有胰蛋白酶、胰脂肪酶、胰淀粉酶,另外还含有胰凝乳蛋白酶、弹性蛋白酶、羧基肽酶等多种蛋白水解酶。胰蛋白酶只水解赖氨酸和精氨酸等碱性氨基酸残基的羧基所形成的肽键;胰凝乳蛋白酶则优先水解 L-酪氨酸和 L-苯丙氨酸的羧基所形成的肽键;而弹性蛋白只有弹性蛋白酶能水解。胰酶中各组分的比例,因提取方法不同而不同,其水解能力也会随组分的变化而变化。

### 2.1 pH 对胰酶水解胶原蛋白的影响

在底物浓度为 25%,水解温度 48 ℃,胰酶量 4%(胰酶重量占新鲜猪皮重量的百分数表示,下同)的条件下,分别调节溶液的 pH 值为 6.0,7.0,7.5,8.0,8.5,9.0,9.5,水解时间 2 h,结果见图 1。

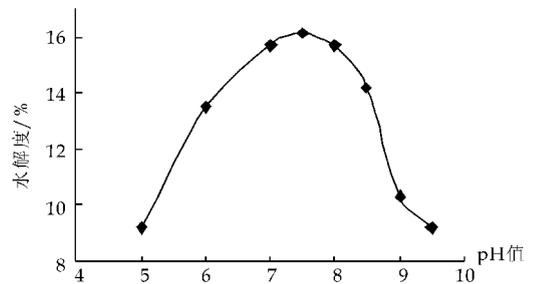


图 1 pH 对胰酶水解猪皮胶原蛋白的影响

胰酶最适 pH 值因底物的种类、浓度不同而不同,从图 1 中可以看出:pH 在 7.0~8.0 之间时,胰酶对猪皮的水解效果较好。本试验采用 pH 为 7.5。

### 2.2 胰蛋白酶量对胰酶水解胶原蛋白的影响

在底物浓度为 25%,水解温度 48 ℃,pH 为 7.5 的条件下,分别控制溶液的酶量为 1.0%,2.0%,3.0%,4.0%,5.0%,6.0%,7.0%,8.0%,9.0%,10.0%,水解 2 h,结果见图 2。

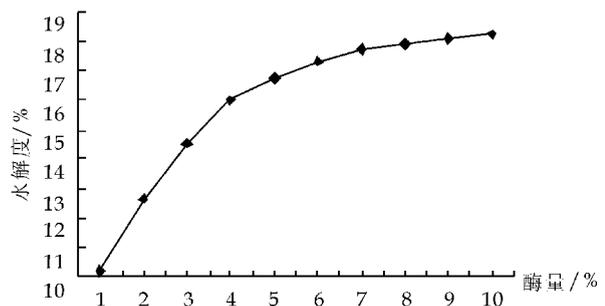


图 2 酶量对胰酶水解猪皮胶原蛋白的影响

从图 2 可以看出:胰酶的水解度随酶量的增加

而增加,当酶量大于 4%以后,增加的幅度变小,考虑酶的效率及生产成本,研究过程选用 4%的用酶量。

### 2.3 底物浓度对胰酶水解胶原蛋白的影响

将 700 g 新鲜猪皮,按照上面工艺处理,加工成 35%的猪皮溶液,再依次配制成 35%,30%,25%,20%,15%的溶液,在水解温度 48 °C, pH 为 7.5,酶量为 4%的条件下水解 2 h,结果见图 3。

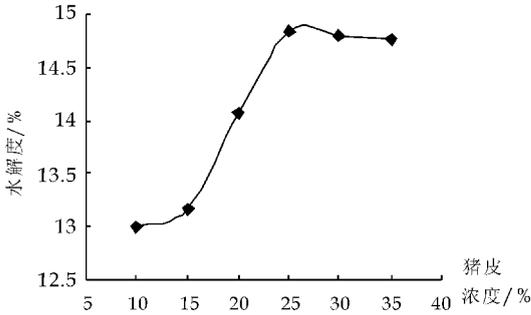


图 3 猪皮浓度对胰酶水解猪皮胶原蛋白的影响

底物浓度的大小对胰蛋白酶水解猪皮胶原蛋白效果的影响比较明显,浓度太大和太小都不利于水解反应的进行。从实验结果及图 3 可看出,最佳的底物浓度为 25%。

### 2.4 水解时间对胰酶水解胶原蛋白的影响

在底物浓度为 25%,水解温度 48 °C, pH 为 7.5,酶量为 4%的条件下进行胰酶水解实验,每 15 min 测定样品的氨基氮,结果见图 4。

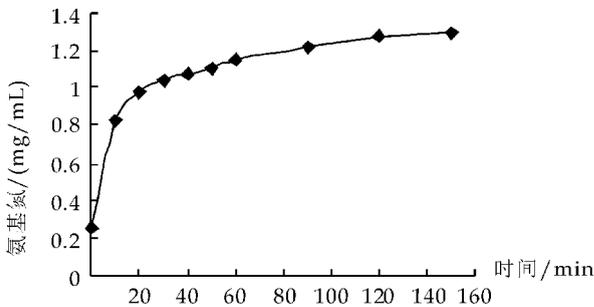


图 4 水解时间对胰酶水解猪皮胶原蛋白的影响

从实验结果及图 4 可以看出,胰蛋白酶对猪皮胶原的水解速度开始很快,30 min 已完成了 80%,随后水解速度逐渐减慢,120 min 后溶液的氨基氮达 1.27 mg/mL,反应完成了 98%以上,随后溶液的氨基氮升幅很慢。本试验采用水解时间为 2 h。

### 2.5 温度对胰酶水解猪皮胶原蛋白的影响

在底物浓度为 25%,加酶量为 4%, pH 为 7.5 条件下,分别控制不同的水解温度进行水解度的测试实验。控制酶解的温度分别为 42 °C、45 °C、48

°C、51 °C、54 °C,水解 2 h,结果见图 5。

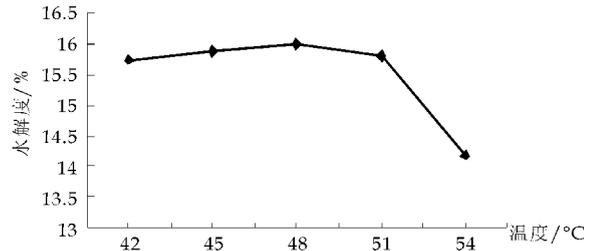


图 5 温度对胰酶水解猪皮胶原蛋白的影响

从实验结果及图 5 可以看出,在 51 °C 之前,温度对胰蛋白酶水解猪皮胶原的水解度影响不大,而在 48 °C 时,水解度达到最大值,此后随着温度的增加,水解度下降。而在 51 °C 之后,水解度下降迅速。酶解温度宜选 48 °C。

### 2.6 正交实验

根据单因素实验结果,确定最适水解条件,并按正交表  $L_9(3^4)$  设计正交表 1<sup>[13]</sup>,实验结果见表 2。

表 1 正交实验方案

水平	因素			
	A 底物浓度 / %	B 酶量 / %	C 温度 / °C	D pH
1	25	3.0	45	7.0
2	30	4.0	48	7.5
3	35	5.0	51	8.0

表 2 正交实验结果

编号	A	B	C	D	$V_{NaOH}$	水解度 / %
1	1	1	1	1	8.35	14.29
2	1	2	2	2	9.15	16.0
3	1	3	3	3	9.80	16.11
4	2	1	2	3	9.88	14.04
5	2	2	3	1	10.95	15.96
6	2	3	1	2	11.2	16.22
7	3	1	3	2	11.55	14.07
8	3	2	1	3	11.85	14.52
9	3	3	2	1	12.25	15.15
$K_1$	46.40	42.40	45.03	45.40		
$K_2$	46.22	46.48	45.19	46.29		
$K_3$	43.74	47.48	46.14	44.67		
$k_1$	15.46	14.13	15.01	15.13		
$k_2$	15.40	15.49	15.06	15.43		
$k_3$	14.58	15.83	15.38	14.89		
R	0.484	1.60	0.075	0.23		

根据水解度及极差的分析结果可看出,酶量是重要影响因子,猪皮浓度是次要因子,温度对指标

(下转第 29 页)



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0026-04

# 正交试验对沸石合成条件的优化

范春辉, 张颖超

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以粉煤灰为原料,通过单因素试验研究 NaOH 浓度、反应温度、液固比对沸石合成产物的影响,借助正交试验考察影响因素的主次顺序,寻求最优条件组合,沸石的品质以阳离子交换量(CEC 值)定性衡量.单因素试验结果表明,沸石合成的较优条件为 NaOH 浓度 2 mol/L、反应温度 150 °C、液固比 10 mL/g.  $L_{16}(4^5)$ 型正交试验表明,各因素的主次顺序为 NaOH 浓度、反应温度、液固比,较优组合水平为  $A_2B_2C_2$ ,即 NaOH 浓度 2 mol/L、反应温度 150 °C、液固比 10 mL/g,此条件下合成沸石的 CEC 均值为 144 mmol/100 g.

**关键词:**正交试验;沸石;合成条件;CEC

**中图分类号:**X773

**文献标识码:**A

## Study on the optimal conditions on zeolite synthesis process with orthogonal experiment

FAN Chun-hui, ZHANG Ying-chao

(College of Resource &amp; Environment, Shaanxi University of Science &amp; Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Fly ash was used as raw material for zeolite synthesis, the effects of NaOH concentration, temperature and liquid/solid ratio on zeolite CEC values were analyzed, and the optimal condition was revealed by orthogonal experiment. The single factor experiment showed the acceptable conditions were attained at 150 °C with NaOH concentration of 2 mol/L and liquid/solid ratio of 10 mL/g. The achievement of  $L_{16}(4^5)$  orthogonal experiment indicated the most important factor was NaOH concentration followed by temperature, the optimal experimental group was of NaOH concentration 2 mol/L and liquid/solid ratio 10 mL/g at 150 °C with attained CEC value of 144 mmol/100 g.

**Key words:** orthogonal experiment; zeolite; synthesis conditions; CEC

### 0 引言

沸石是具有规则结构的多孔晶体,内部有连通的孔穴和通道,具有较高的比表面积<sup>[1,2]</sup>.作为一种优良的结构材料,常被用作吸附剂、土壤改良剂、饲料添加剂、干燥剂等,广泛用于化工、建材、农业、

环境等领域.天然沸石资源有限、价格较高,一定程度上限制了沸石的广泛使用,寻找廉价的替代原料、简便可行的制备方法人工合成沸石更加可行<sup>[3]</sup>.近些年,以硅铝酸盐类固废为原料合成沸石,吸引了研究者的极大关注.粉煤灰就是其中重要的一类<sup>[4,5]</sup>.但合成条件对沸石品质的影响较大,为

\* 收稿日期:2012-02-08

基金项目:陕西科技大学博士科研启动基金(BJ10-20)

作者简介:范春辉(1982—),男,黑龙江省汤原县人,博士,讲师,研究方向:污染环境修复技术

了制备优质沸石产品,必须对合成条件进行精细化研究.

正交试验是一种高效、快速、经济的试验方法.通过对全面试验的优化组合,大大减少工作量和操作难度,在很多研究领域发挥着重要作用.在之前的研究中,本课题组对沸石的合成机制、沸石的净水效果<sup>[6]</sup>进行了系统研究,证明了沸石合成的有效性和产品的实用价值.本文以粉煤灰为原料,通过单因素试验研究沸石合成条件的可行范围,包括 NaOH 浓度、反应温度和液固比,继而借助  $L_{16}(4^5)$  型<sup>[7]</sup>正交试验明确影响因素的主次顺序,探讨沸石合成条件的优化组合.相关研究可以为合成沸石的资源化利用提供基本依据.

## 1 试验部分

### 1.1 材料与试剂

沸石合成以粉煤灰为原料,取自陕西科技大学锅炉房.粉煤灰取回后过 1 mm 筛子,于 60 °C 烘箱 (WGL-125B, Taisite) 中干燥 3 h,冷却后置于干燥器中保存、备用.所用化学药品均为分析纯,购自天津科密欧.

### 1.2 沸石的合成过程

采用水热晶化一步法合成沸石,具体流程如下:碱液 (NaOH 溶液) 与粉煤灰按一定比例 (V/m, mL/g) 加入到反应釜 (KH-100, Xi'an Tai-Kang) 中搅拌、混合成泥浆状.将反应釜置于烘箱中反应后,自然冷却至室温,5 000 r/min 离心 5 min 后固液分离,以去离子水洗涤沸石产品,直至 pH (PB-10, Shanghai Sartorius) 为 8~9 左右,60 °C 干燥 24 h 后研磨成粉状保存备用.

### 1.3 正交试验设计

在沸石合成过程中,NaOH 浓度、反应温度、液固比是影响沸石合成品质的重要因素.为了尽量覆盖试验研究范围,选取三因素四水平的  $L_{16}(4^5)$  型正交试验进行优化,详见表 1.

表 1 沸石合成条件优化的正交试验设计

因素	NaOH 浓度	反应温度	液固比
	/(mol/L)	/°C	/(mL/g)
	A	B	C
I	1 (A <sub>1</sub> )	100 (B <sub>1</sub> )	5 (C <sub>1</sub> )
II	2 (A <sub>2</sub> )	150 (B <sub>2</sub> )	10 (C <sub>2</sub> )
III	3 (A <sub>3</sub> )	200 (B <sub>3</sub> )	15 (C <sub>3</sub> )
IV	4 (A <sub>4</sub> )	250 (B <sub>4</sub> )	20 (C <sub>4</sub> )

## 1.4 分析方法

所有玻璃器皿使用前均经 10% HNO<sub>3</sub> 浸泡 24 h,经蒸馏水洗净后备用.沸石的品质鉴定以阳离子交换量 (CEC) 作为衡量指标,采用醋酸铵—镁法测定 CEC 值的方法如下:将沸石在 100 °C 下烘干 1 h,冷却后称取 5 g 产品浸泡在 100 mL 1 mol/L 的醋酸铵溶液中 16 h,过滤并用乙醇溶液冲洗掉沸石表面多余的醋酸铵溶液,直至 pH 值约为 7 (用 pH 试纸测定).将过滤后的沸石置于含 1 g MgO 的蒸馏水中,加热蒸馏,用硼酸吸收蒸馏出来的氨,最后用标准 HCl 滴定,计算产品的 CEC 值,单位以 mmol/100g 表示.采用 Origin 6.0 软件进行数据处理并绘图.

## 2 结果与分析

### 2.1 NaOH 浓度对沸石 CEC 的影响

碱液的作用是将粉煤灰中的 Si、Al 组分溶解进入液相体系中,NaOH 浓度可以直接影响 Si、Al 的溶解度及沸石合成产物的种类.本研究发现:随着 NaOH 浓度的逐渐增加,沸石的 CEC 值也随之增加,并在 2 mol/L 处达到最大值 148 mmol/100 g,之后 CEC 值略有下降,如图 1 所示.原因在于 NaOH 浓度的增加会导致沸石晶型的改变,即由 NaPl 沸石、菱沸石向羟基方钠石转变<sup>[7]</sup>.于前两者相比,羟基方钠石恰恰是 CEC 值较低的沸石产品.因此,2 mol/L 是取得最大 CEC 值的最佳 NaOH 浓度.

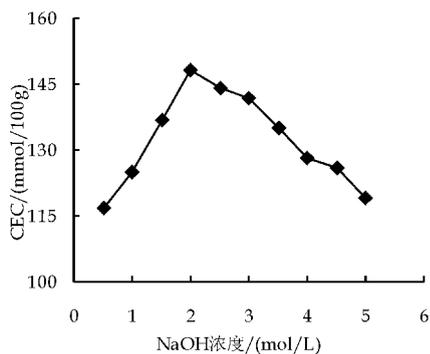


图 1 NaOH 浓度对沸石 CEC 的影响

### 2.2 反应温度对沸石 CEC 的影响

沸石合成是粉煤灰 Si、Al 组分的重结晶过程,在水热反应过程中,温度是影响产物 CEC 值的重要参数<sup>[9]</sup>.温度较低,会降低晶体的生长速度和产物的纯度;温度过高,又会使生成的沸石晶体分解,降低产物结晶度.图 2 表明:在 75 °C~150 °C 范围

内,沸石产物的 CEC 值逐渐增加,粉煤灰中玻璃态的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶解速度加快,晶核数量增加并形成胶体态的沸石前驱体.在  $150^\circ\text{C}$  之后,沸石的 CEC 值趋于不变并有下降的趋势,在产物中生成了小孔径的沸石.因此, $150^\circ\text{C}$  是合成沸石的最佳反应温度.

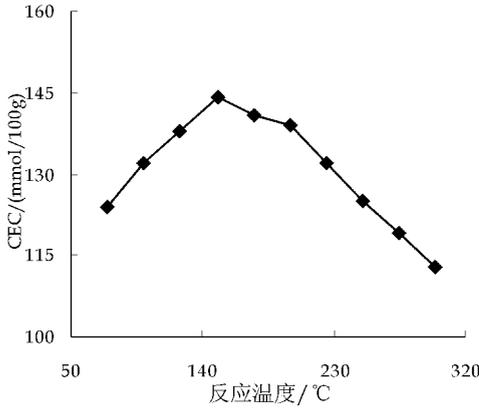


图 2 反应温度对沸石 CEC 的影响

2.3 液固比对沸石 CEC 的影响

液固比是影响沸石合成品质的一个重要参数.液固比太高,会增加成本,合成产物中容易出现杂晶;液固比太低,无法有效地将 Si、Al 组分溶解进入液相体系.由图 3 可知,在液固比值较小时,沸石的 CEC 值逐渐增加,最大值出现在液固比 10 mL/g 处,对应的 CEC 值为 152 mmol/100 g.当液固比超过 10 mL/g 时,沸石产品的 CEC 值逐渐减小,体系中可参与反应的玻璃态  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组分消耗殆尽.综合考虑合成周期、成本、废液排放量等,确定 10 mL/g 液固比为最佳值.

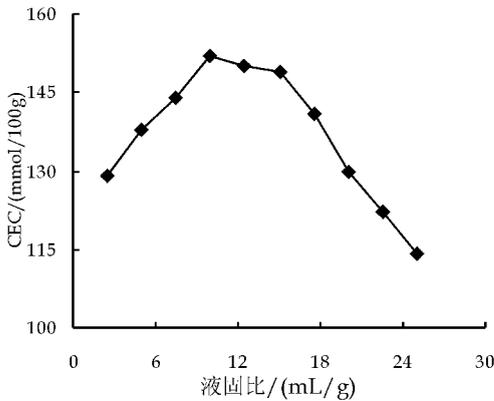


图 3 液固比对沸石 CEC 的影响

2.4 正交试验优化沸石合成条件

通过极差分析寻求沸石合成条件的优化组合,结果见表 2.各因素对沸石 CEC 值影响从主到次

的顺序为 NaOH 浓度、反应温度、液固比,经过正交试验得出的较优组合为  $A_2B_2C_2$ .对此优化组合  $A_2B_2C_2$  进行 3 次重复试验,得出沸石的 CEC 值分别为 143 mmol/100 g、148 mmol/100 g 和 141 mmol/100 g,均值为 144 mmol/100 g.这种试验条件在实际操作中可以实现,与之前所做的单因素试验结果基本相符.

表 2 沸石合成正交试验结果

试验组	NaOH 浓度 / (mol/L)	反应温度 / °C	液固比 / (mL/g)	CEC
1	1 ( $A_1$ )	1 ( $B_1$ )	1 ( $C_1$ )	101
2	1	2 ( $B_2$ )	2 ( $C_2$ )	123
3	1	3 ( $B_3$ )	3 ( $C_3$ )	128
4	1	4 ( $B_4$ )	4 ( $C_4$ )	117
5	2 ( $A_2$ )	1	2	133
6	2	2	1	138
7	2	3	4	131
8	2	4	3	125
9	3 ( $A_3$ )	1	3	109
10	3	2	4	125
11	3	3	1	114
12	3	4	2	118
13	4 ( $A_4$ )	1	4	116
14	4	2	3	129
15	4	3	2	120
16	4	4	1	98
$K_1$	469	459	451	
$K_2$	527	515	494	
$K_3$	466	493	491	
$K_4$	463	458	489	
$k_1$	117.25	114.75	112.75	
$k_2$	131.75	128.75	123.50	
$k_3$	116.50	123.25	122.75	
$k_4$	115.75	114.50	122.25	
极差 R	16.00	14.25	10.75	
较优水平	$A_2$	$B_2$	$C_2$	

3 结论

本研究以粉煤灰为原料,采用水热晶化一步法合成沸石,通过单因素试验和正交试验优化沸石合成条件.单因素试验得出沸石合成较优条件为 NaOH 浓度 2 mol/L、反应温度  $150^\circ\text{C}$ 、液固比 10 mL/g.  $L_{16}(4^5)$  型正交试验表明:各因素对沸石 CEC 值影响的主次顺序为 NaOH 浓度、反应温度、液固比,较优组合水平为  $A_2B_2C_2$ ,即 NaOH 浓度 2 mol/L、反应温度  $150^\circ\text{C}$ 、液固比 10 mL/g.相关成果对于提高粉煤灰中 Si、Al 组分的利用效率,高效合成优质沸石有重要的指导意义,可以为同类

研究提供一定参考。

## 参考文献

- [1] S. Sohrabnezhad, A. Pourahmad. Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nano crystal zeolite[J]. Desalination, 2010, 256(1-3): 84-89.
- [2] M. L. Zhang, H. Y. Zhang, D. Xu, et al. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method[J]. Desalination, 2011, 271(1-3): 111-121.
- [3] G. Atun, G. Hisarli, A. E. Kurtoglu, et al. A comparison of basic dye adsorption onto zeolitic materials synthesized from fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187(1-3): 562-573.
- [4] W. Qiu, Y. Zheng. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 145(3): 483-488.

- [5] C. Belviso, F. Cavalcante, A. Lettino, et al. Effects of ultrasonic treatment on zeolite synthesized from coal fly ash[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, 18(2): 661-668.
- [6] 范春辉,马宏瑞,花莉,等. FTIR 和 XPS 对沸石合成特性及 Cr(Ⅲ)去除机制的谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2): 324-329.
- [7] 蔡正咏,王足献. 正交设计在混凝土中的应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985, 1-25.
- [8] F. Ziegler, A. M. Scheidegger, C. A. Johnson, et al. Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: X-ray absorption fine structure (XAFS) investigation[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(7): 1550-1555.
- [9] K. S. Hui, C. Y. H. Chao, S. C. Kot. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1-3): 80-101.

(上接第 25 页)

影响最小, 正交试验得到的最佳水解条件为 pH7.5, 水解温度 48 °C, 酶与猪皮比 40 mg/g, 底物浓度 25%, 水解时间 2 h.

## 2.7 说明

本实验胰蛋白酶水解反应的正交试验所选各因子的水平值, 以及单因子实验其它条件控制等, 是根据商品酶的说明、供应商的建议, 以及以往大量实验的经验选取, 并不能完全说明其它商品胰蛋白酶水解反应的取值范围. 实验所得到的结果和结论, 仅代表本实验工艺下所选生产商提供的商品酶, 并不代表所有胰酶水解反应条件, 但从中可以提供一些实验方法或规律性东西来参考.

## 3 结论

胰蛋白酶对猪皮的水解, 随着胰蛋白酶含量的增加而水解度增加, 但胰蛋白酶量大于 4% 以后, 水解速度的增加幅度减小; pH7~8 时, 胰蛋白酶对猪皮水解的水解度达到最大值; 水解反应的开始反应速度较大, 30 min 后反应速度降低, 2 h 可使 98% 的猪皮水解; 酶水解反应的酶量是重要影响因素, 猪皮浓度是次要因子, 温度对指标影响最小; 胰酶水解猪皮的最佳条件为: pH7.5, 水解温度 48 °C, 酶与猪皮比 40 mg/g, 底物浓度 25%, 水解时间 2 h. 在此条件下猪皮的水解度可达 16%.

## 参考文献

- [1] 李国英. 胶原、明胶和水解胶原蛋白的性能差异[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2005, 37(4): 54-58.
- [2] 许静, 张春红. 花生多肽的制备及其功能性质的分析进展[J]. 农业科技与装备, 2010, 19(5): 18-20.
- [3] 张立萍. 酶法生产水解明胶工艺研究[J]. 化工时刊, 1996, 10(10): 16.
- [4] 王碧, 贾冬英, 罗红平, 等. 皮边角废料提取胶原蛋白的功能特性[J]. 中国皮革, 2002, 31(15): 13-16.
- [5] Eastoe J E. Amino acid composition of mammalian collagen and gelatin[J]. Biochem, 1955, 61: 589-600.
- [6] 张义军, 康白, 任维栋, 等. 胶原蛋白酶解物的降压作用及生物学特征[J]. 潍坊医学院学报, 2001, 23(4): 275-277.
- [7] 余东华, 徐志宏, 魏振承. 猪皮胶原蛋白的高效利用研究进展[J]. 食品工业科技, 2011, 32(2): 359-361.
- [8] 关云山. 酸法水解明胶的试剂[J]. 青海大学学报, 2001, 19(1): 32-34.
- [9] 蒋挺大. 胶原与胶原蛋白[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 79-80.
- [10] 刁雪洋. 猪皮胶原蛋白提取及理化特性的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2010.
- [11] 张龙翔, 张庭芳, 李令媛. 生化实验方法和技术(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997: 16-516.
- [12] 刘欣. 食品酶学(第 2 版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 51-74.
- [13] 北京大学数学力学系概率统计组. 正交设计法[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 7-8.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0030-04

# A/O 工艺处理制革废水的脱氮问题案例分析

马宏瑞, 连坤宙, 杜凯

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以浙江省某制革厂为研究实例,对污水处理现场 A/O 系统运行状况进行了连续监测,同时,模拟现场 A/O 系统运行参数做了脱氮小试实验.实验结果显示,更换活性污泥后,仍使用现有的 A/O 处理工艺,在停留时间为 3 d 的情况下,CO<sub>D<sub>C<sub>r</sub></sub></sub>和 NH<sub>3</sub>-N 的去除率能够分别达到 87% 和 97%,且十分稳定,小试的实验结果为现场工程的下一步改造提供了可靠的依据.

**关键词:**制革废水; A/O 工艺; NH<sub>3</sub>-N; 脱氮

中图分类号: X794

文献标识码: A

## Case study about tannery wastewater nitrogen problem by A/O process

MA Hong-rui, LIAN Kun-zhou, DU Kai

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

**Abstract:** As an object of research, the water quality of biochemical system in industrial treatment field was continuously monitored in the leather factory of zhejiang province and the denitrifying experiment was done in the laboratory to simulate biochemical system of field waste water treatment. The results indicated that when activated sludge was replaced in the A/O processing technology and the HRT is 3 days, the removal rate of CO<sub>D<sub>C<sub>r</sub></sub></sub> and NH<sub>3</sub>-N reached up to 87% and 97% respectively and had some characteristic of stable date, which provided the basis for the next transformation of field engineering.

**Key words:** tannery wastewater; A/O process; NH<sub>3</sub>-N; denitrif

## 0 引言

国家“十二五规划”制定以来,对工业污水排放提出了更加具体和严格的标准,氨氮已经列入制革废水排放的关键考核指标.目前,由于技术、规模、地域以及当地环保监管、排放标准的差异和皮革加工类型的不同,制革行业中单位产品污染物产生量和排放量存在相当大的差异,其中主要表现在 CO<sub>D<sub>C<sub>r</sub></sub></sub>和含氮化合物上,尤其是含氮物质的去除成

为当前制革工业废水处理的焦点之一<sup>[1-4]</sup>.针对越来越严格的环保标准,各制革企业都进行了大量的污染控制及治理工作,但由于废水水质波动大等特点,仍会出现达标不稳定的情况.本文以浙江省某制革企业的 A/O 工艺为例,通过现场监测和模拟实验并行的方法,分析讨论了制革污水处理中氨氮的去除问题及相应的处理对策.

## 1 材料与方法

\* 收稿日期:2012-03-08

作者简介:马宏瑞(1963—),男,山西省太原市人,博士,教授,研究方向:化工污染控制与资源化技术

### 1.1 废水水质

原水为浙江省某制革厂产生的制革废水, A/O 系统进水为经过加药沉淀后形成的废水, 其具体水质如表 1 所示. 由表可知, 经过加药沉淀后的水质波动趋缓.

表 1 原水及 A/O 系统进水水质

指标	原水	A/O 系统进水
COD <sub>Cr</sub> /(mg/L)	1 000~5 000	900~1 800
NH <sub>3</sub> -N/(mg/L)	90~120	115~170
pH	3.5~12.0	7.0~8.0
TSS/(mg/L)	200~2 765	80~667

### 1.2 企业现行污水处理工艺流程

每日综合污水排放量为 1 700 m<sup>3</sup>/d, 污水经预沉池(500 m<sup>3</sup>)后进入调节池(3 500 m<sup>3</sup>), 接着进入加药沉淀池(1 000 m<sup>3</sup>), 通过加药(聚合硫酸铁和 PAM)混凝后进入 A/O 系统, 经过处理后排入当地城市管网系统(工程改造期间, O<sub>1-4</sub> 和 O<sub>2-4</sub> 池分别充当二沉池), 其具体流程如图 1 所示. 其中, A 池(A<sub>1-1</sub>、A<sub>1-2</sub>、A<sub>1-3</sub>)总容积 1 290 m<sup>3</sup>, O 池容积 430 m<sup>3</sup>, O<sub>1-1</sub> 至 O<sub>1-4</sub> 和 O<sub>2-1</sub> 至 O<sub>2-4</sub> 总容积为 4 000 m<sup>3</sup>.

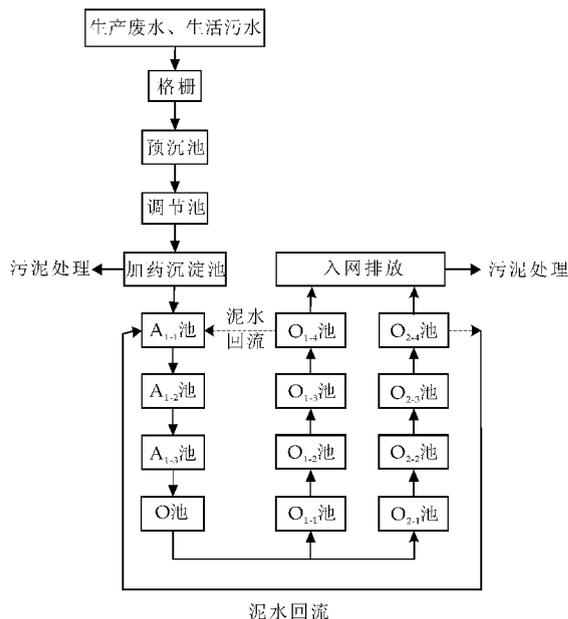


图 1 综合废水处理工艺流程图

### 1.3 监测内容与方法

实验期间, 每天分别在调节池 A<sub>1-1</sub> 池进口、A<sub>1-3</sub> 池出口和 O<sub>2-3</sub> 池出口处取水, 监测其 COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N、pH、DO、ORP 和温度. 各生化池的 MLSS 和 MLVSS 每隔 5 d 测量一次. 其中, COD<sub>Cr</sub> 采用重铬酸钾滴定法, NH<sub>3</sub>-N、pH、DO、ORP、温度采用 YSI

Professional Plus 便携式水质速测仪测定, MLSS 和 MLVSS 采用滤纸称重法测定, 总氮使用哈希公司生产的仪器和药品快速测定. 实验周期为 12 d.

### 2 模拟实验

为了提高现场 A/O 系统脱氮效率, 在现场监测的同时, 模拟现场 A/O 系统运行参数, 做了 A/O 脱氮小试实验, 其实验装置及流程如图 2 所示.

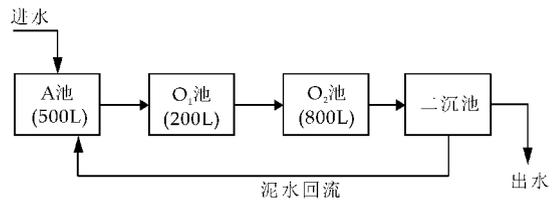


图 2 小试 A/O 系统流程图

该套装置使用的污泥为厂外搜集的新的活性污泥, 进水为加药沉淀池出水(COD<sub>Cr</sub> 值在 1 200 mg/L 左右, NH<sub>3</sub>-N 浓度在 115~170 mg/L 之间), 回流比保持在 100%~150%, 稳定 A 池搅拌速率、O 池的曝气量和二沉池污泥回流等参数后做了停留时间为 3 d 的脱氮实验, 监测出水 COD<sub>Cr</sub> 和 NH<sub>3</sub>-N 两项指标.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 现场 A/O 工艺运行效果

图 3 为连续测量 12 d 现场 A/O 系统进出口废水的 COD<sub>Cr</sub> 和 NH<sub>3</sub>-N 变化曲线.

从图 3(a) 可以看出, 现场生化系统进口的 COD<sub>Cr</sub> 值在 780~2 200 mg/L 之间, 波动很大, 水质不稳定, 出口处的 COD<sub>Cr</sub> 值较稳定, 基本维持在 300 mg/L 左右, 去除率最高可达 88.5%. 图 3(b) 的 NH<sub>3</sub>-N 变化曲线表明, 该生化系统出水 NH<sub>3</sub>-N 浓度变化不明显, 硝化、反硝化效率仅有 10% 左右, 而且极不稳定, 整个处理过程因伴随着有机氮的氨化, 使出水 NH<sub>3</sub>-N 浓度升高, 不能够达标排放.

#### 3.2 A/O 模拟实验运行效果

图 4 为小试 A/O 装置进出口的 COD<sub>Cr</sub> 和 NH<sub>3</sub>-N 变化曲线.

从图 4(a) 可以看出, 进水 COD<sub>Cr</sub> 值相对于现场波动较小, 出水 COD<sub>Cr</sub> 值基本维持在 300 mg/L 左右, 说明该套系统脱碳功能稳定, 去除率基本保持在 85% 左右. 图 4(b) 的结果显示出水 NH<sub>3</sub>-N 的浓度也十分稳定, 基本维持在 10 mg/L 以下, 说

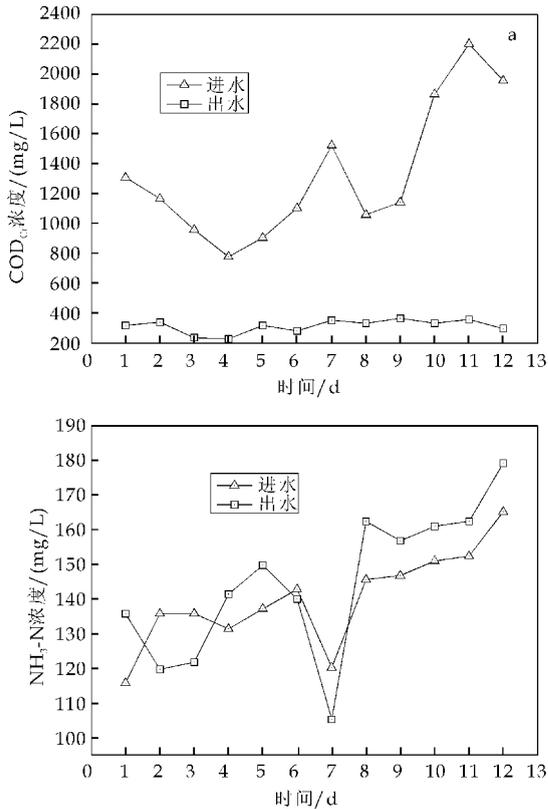


图 3 现场 A/O 系统进出水 COD<sub>Cr</sub>(a) 和 NH<sub>3</sub>-N(b)变化曲线

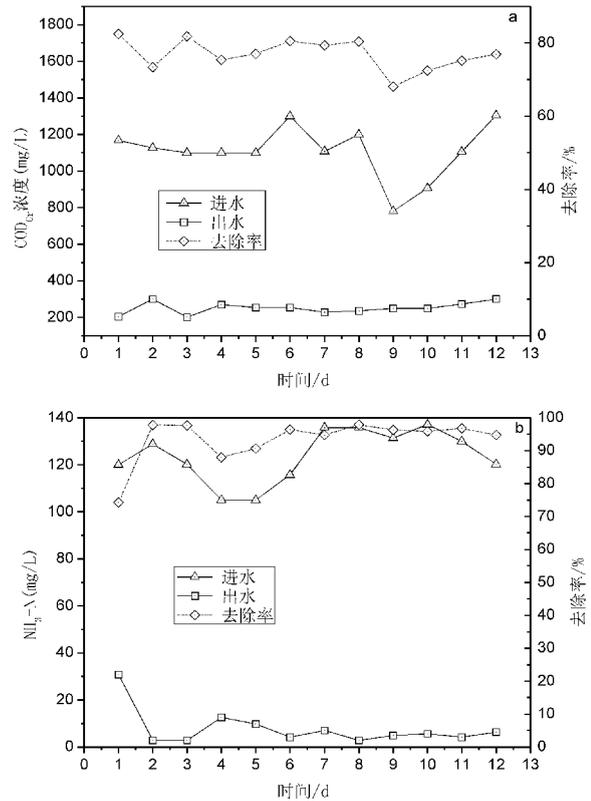


图 4 小试 A/O 装置进出口 COD<sub>Cr</sub>(a) 和 NH<sub>3</sub>-N(b)变化曲线

明该套系统的脱氮功能已基本稳定,对于进水 NH<sub>3</sub>-N 浓度为 150 mg/L 左右的制革废水,去除率能够达到 90% 以上.系统稳定后,两次抽测了该系统对总氮的去除效果,结果如表 2 所示.

表 2 小试 A/O 装置进出水总氮

	进水总氮 /(mg/L)	出水总氮 /(mg/L)	去除率 /%
第一次	198	86	56.6
第二次	258	87	66.3

### 3.3 现场工艺与小试实验效果对比分析

从上述结果可以看出,仍维持现场 A/O 工艺运行参数,小试的 A/O 系统对 COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>3</sub>-N 均有较好的去除效果,总氮的去除率在 60% 左右.而现场运行则无法达到稳定的脱氮效果,为了找出原因,在现场选择具有代表性的生化池(A<sub>1-3</sub>和 O<sub>2-3</sub>),监测其 DO、pH 和 ORP 等指标,与小试实验 A 池和 O<sub>2</sub> 池的 DO、pH 和 ORP 进行对比分析,其结果如图 5 所示.

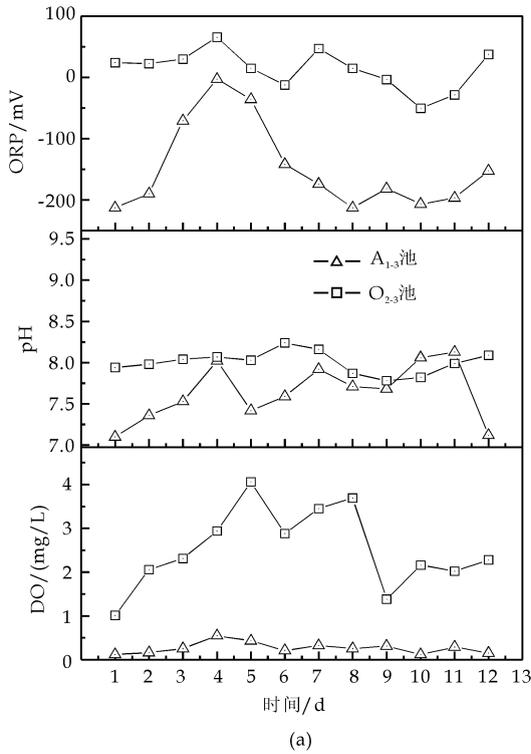
通常情况下硝化、反硝化过程 pH 值维持在 7.5~8.0 之间效果较好<sup>[5]</sup>,A 池 DO 应控制在 0.5 mg/L 以下,ORP 值一般在 -200 mV 左右;O 池

的 DO 一般在 2~3 mg/L,ORP 值在 30~100 mV 之间波动<sup>[6]</sup>.

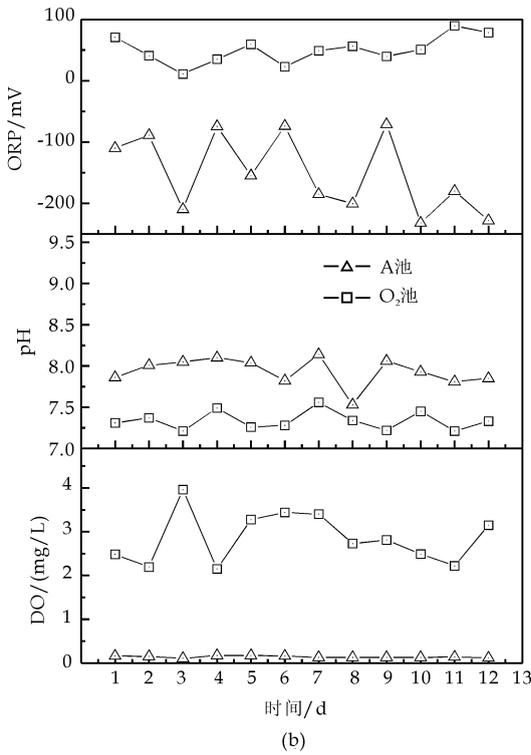
测量期间,各生化池和小试实验各池的温度基本都维持在 34 °C 左右,所以可排除温度对硝化作用的影响.对比图 5(a),(b)可知,小试 AO 池的 DO 和 pH 相对现场的 A<sub>1-3</sub>池和 O<sub>2-3</sub>池变化趋缓,现场生化池的 DO 和 pH 虽也存在波动,但基本仍在正常范围内.通常在 O 池中随着有机物的降解和硝化反应,有机物和氨氮不断被氧化,由 ORP 的定义可知在系统中还原态的物质不断减少,相应产生的氧化态物质就不断增多,这就导致 ORP 值不断上升,由图 5(a)可知现场 O<sub>2-3</sub>池的 ORP 偏低,这可能是由于硝化菌的活性不够所致.

为确定现场生化池中污泥浓度和活性是否正常,分别在 7 月 25 日和 31 日及 8 月 1 日测量了现场和小试实验各生化池的 MLSS 和 MLVSS,其结果如图 6 所示.

由图 6 中可知,小试实验各生化池的 MLVSS 和 MLVSS/MLSS(0.45)均比较稳定,其中 A 池基本维持 750 mg/L,O<sub>1</sub>和 O<sub>2</sub>池基本在 2 400 mg/L 左右.而现场部分生化池的 MLVSS 和



(a)



(b)

图 5 现场(a)和小试(b)AO 池中 DO、pH 及 ORP 变化曲线

MLVSS/MLSS 值波动较大, A 池 MLVSS 在 1 000 mg/L 以上, O 池 MLVSS 在 1 900 mg/L 左右, 各池 MLVSS/MLSS 基本在 0.3 左右, 与小试实验相比, 除了 A 池外, 现场其余各池的 MLVSS

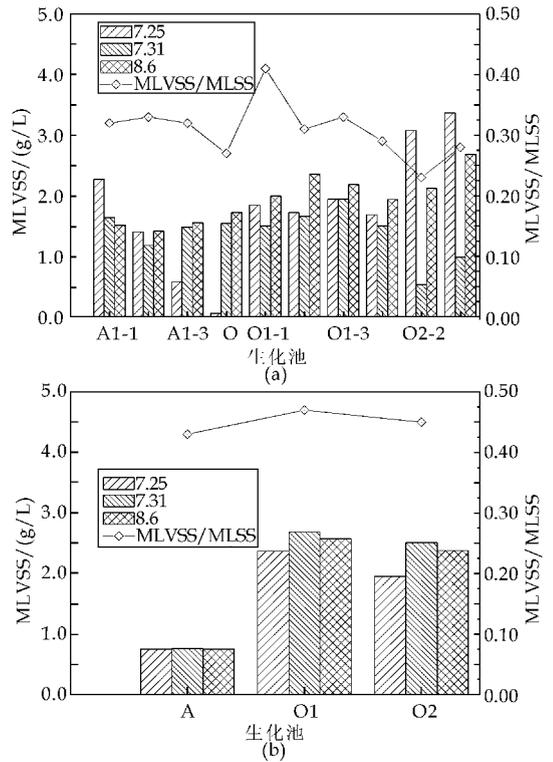


图 6 现场(a)和小试(b)各生化池

MLVSS 及 MLVSS/MLSS 变化情况

和 MLVSS/MLSS 值均偏低. 综合以上分析可以得出, 现场脱氮作用微弱可能是由于生化池中硝化菌缺失或污泥活性较低所致.

#### 4 结束语

通过模拟实验和现场监测分析可以得出, 制革污水采用 A/O 工艺脱氮效果不佳可能有以下的原因: (1) 制革废水中大量灰碱以及物化处理过程中投加混凝剂可使活性污泥中 Ca、Fe 大量沉积, 降低了污泥活性; (2) O 池较高的 COD<sub>Cr</sub> 浓度和波动性易使硝化菌流失或失活.

在实际运行过程中, 通过补充硝化菌, 可以大幅度提高硝化和脱氮能力, 但 A 池要求较高的 C/N; O 池须维持较低 BOD 值, 针对制革废水 A/O 工艺实施过程中如何协调这两者之间的矛盾, 以保证硝化菌长期稳定地优势生长, 需要更深入的实验数据支持. 从本实验来看, 进入 A/O 系统控制 COD<sub>Cr</sub> 浓度低于 1 200 mg/L 以下, 可以达到较好的脱氮效果, 而现场 COD<sub>Cr</sub> 值波动值在 780~2 200 mg/L 之间, 对硝化菌带来巨大的冲击. 另外, 在使用 A/O 工艺处理废水时, 除了要严格控制生化池的 DO、pH 值、回流比和污泥浓度等重要参数外,

(下转第 37 页)



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0034-04

# 圆柱形 ABR 反应器在不同 HRT 下的水力特性研究

孙凌凌<sup>1</sup>, 俞从正<sup>2</sup>

(1. 陕西省石油化工研究设计院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以染料为示踪剂进行示踪脉冲响应实验,研究了圆柱形厌氧折流板反应器(CABR)在不同水力停留时间(HRT)下的停留时间分布(RTD)曲线和水力特性参数.实验结果表明:当HRT在1 h至9 h变化时,CABR反应器的 $C-\theta$ 曲线趋于正态分布;死区容积率 $V_d/V$ 在0.154~0.026之间;完全混合槽串联数 $N$ 值介于6.76~8.26之间.这说明CABR反应器具有容积利用率高和推流化程度强的特点.

**关键词:**圆柱形厌氧折流板反应器;水力特性;HRT

中图分类号:X505

文献标识码:A

## Study on the hydrodynamic characteristics of cylinder anaerobic baffled reactor in different HRT

SUN Ling-ling<sup>1</sup>, YU Cong-zheng<sup>2</sup>

(1. Shaanxi Research & Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China; 2. College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The Residence Time Distribution (RTD) curves and hydrodynamic characteristics parameters of Cylinder Anaerobic Baffled Reactor (CABR) in several HRT were studied through the experiment of impulse response which used dye as tracer. The results show that the  $C-\theta$  curves of CABR tend to be normal distribution; the dead-volume ratio( $V_d/V$ ) of CABR is between 0.154 and 0.026; the number of continuous stirred-tank is between 6.76 and 8.26 when HRT vary from 1h to 9 h. These results show that CABR have the characteristics of high capacity utilization and strong plug-flow.

**Key words:** cylinder anaerobic baffled reactor; hydrodynamic characteristics; hydraulic retention time

### 0 引言

起源于分阶段多相厌氧反应器(Staged Multi-Phase Anaerobic Reactor, 简称 SMPA)理论的厌氧折流板反应器(Anaerobic Baffled Reactor, 简称 ABR)自诞生以来,已经过了一系列地改进.最新的改进是由 Skiadas 和 Lyberatos 于 1998 年开发

的周期性折流式厌氧反应器(Periodic Anaerobic Baffled Reactor, 简称 PABR)<sup>[1]</sup>. 该反应器采用了圆柱形结构,这一改变直接影响着反应器的水力流态特征和死区体积的大小,而这两个因素又决定着基质和微生物的接触程度,控制着反应器内物质的传输,对反应器的处理效果具有很大的影响.因此,研究圆柱形厌氧折流板反应器(Cylinder Anaero-

\* 收稿日期:2012-04-03

作者简介:孙凌凌(1986—),女,陕西省西安市人,助理工程师,硕士研究生,研究方向:污水处理及纯水制备的研究

bic Baffled Reactor, 简称 CABR) 的水力特性, 是了解 CABR 反应器的运行效果, 以及展望其应用前景的必要工作。据此, 本文自行设计出 CABR 反应器, 并通过示踪脉冲响应实验, 依据流态表征的特征参数(水力死区容积率  $V_d/V$ 、完全混合串联槽数  $N$  值等), 对该反应器在不同水力停留时间 (Hydraulic Retention Time, 简称 HRT) 条件下的水力特性进行了清水试验。

## 1 实验装置与方法

### 1.1 实验装置

图 1 是试验用 CABR 反应器装置示意图。该反应器由两个高 450 mm, 直径分别为 160 mm 和 50 mm 的同轴圆柱体构成, 内外圆柱体之间的圆环区域被四个高 440 mm 竖向分隔板等分成四个横截面为扇形的封闭式区域, 每个封闭式区域再被高 440 mm 的折流板分隔成体积比为 4:1 的上下流室, 折流板下设 45° 拐角, 折流板下沿距底板 20 mm。反应器有效容积  $V$  约为 8.20 L, 用有机玻璃板制作<sup>[2,3]</sup>, 进水泵采用 BT100-1J 蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司)。

### 1.2 实验方法

采用停留时间分布法 (Residence Time Distribution, 简称 RTD), 研究该反应器在 HRT 分别为 1 h、3 h、5 h、7 h、9 h 下的水力混合状况。以染料作为示踪剂, 采用脉冲进样法进行 RTD 研究。反应器使用自来水作为进水, 调节蠕动泵至预定流速, 待反应器内流速稳定后, 在进水口快速注入一定量的染料溶液, 每隔 0.1 HRT, 在反应器出口处取样一次, 测定该样品中染料的浓度(分光光度法), 持续 3.0 HRT 以上时间。

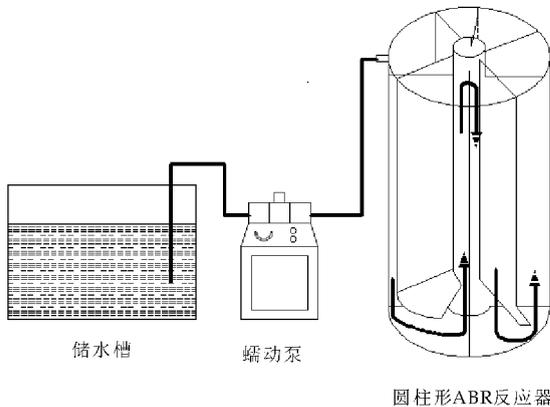


图 1 水力特性实验装置图

## 2 流态试验参数计算公式

在流态试验参数计算过程中, 主要参数符号和计算公式如下所述<sup>[4,5]</sup>:

### 2.1 主要参数符号

$\tau$ —理论水力停留时间, min;

$t_i$ —示踪剂首次出现的时间, min;

$t_p$ —观察到峰值浓度的时间, min;

$t_i/\tau$ —短路指数。对于理想平推流反应器, 比值为 1, 随着混合增强, 该值接近于 0;

$t_p/\tau$ —众数停留时间指数。对于平推流, 该比值趋近于 1, 对于完全混合流态, 趋近于 0, 若比值大于或小于 1.0 时, 水流在反应器内的分布不均匀。

### 2.2 计算公式

#### 2.2.1 $C-\theta$ 曲线

(1) 标准化浓度  $C$

$$C(\theta) = C(t)/C_0 \quad (1)$$

式中:  $C_0$  为示踪剂总投加量/反应器有效容积, mg/L;  $C(t)$  为  $t$  时刻出水中示踪剂浓度, mg/L。

(2) 标准化时间(无因次时间)  $\theta$

$$\theta = t/\text{HRT} \quad (2)$$

式中: HRT 为反应器有效容积/进水流量, min;  $t$  为示踪剂流出反应器的时间, min。

#### 2.2.2 停留时间分布特征数

由于实验测得的是等时间间隔离散数据点, 故

(1) 平均停留时间  $\bar{t}$

$$\bar{t} = \frac{\sum_0^{\infty} tC(t)}{\sum_0^{\infty} C(t)} \quad (3)$$

(2) 方差  $\sigma^2$

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum_0^{\infty} t^2 C(t)}{\sum_0^{\infty} C(t)} - (\bar{t})^2 \quad (4)$$

标准化方差(无因次方差)

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_t^2}{(\bar{t})^2} \quad (5)$$

#### 2.2.3 死区百分率的计算

$$\frac{V_d}{V} = 1 - v_a \mu_a \quad (6)$$

$$\mu_a = \frac{\int_0^2 \theta C(\theta) d\theta}{\int_0^2 C(\theta) d\theta} = \frac{\sum_0^2 \theta C(\theta)}{\sum_0^2 C(\theta)} \quad (7)$$

式中： $V$  为反应器的有效容积， $L$ ； $V_d$  为反应器内死区容积， $L$ ； $v_d$  为  $\theta=0$  时，示踪剂流出量占注入总量的比值； $\mu_a$  为  $\theta=2$  时， $C-\theta$  曲线平均值。

### 2.2.4 完全混合槽串联数 $N$

完全混合槽串联数  $N=1/\sigma^2$ ，它表示用  $N$  个串联的完全混合反应器，来模拟一个实际反应器的混合流态。当  $N=1$  时，为完全混合流 (Continuous Stirred-Tank Reactor, 简称 CSTR)； $N \rightarrow \infty$  时，为平推流 (Plug-Flow Reactor, 简称 PFR)。非理想反应器流动特性可用  $N$  段 CSTR 来表示。因此，可用  $N$  值唯一地确定反应器的非理想程度， $N$  值越大，串联个数越多，越趋于推流式，反之，则越趋于完全混合式。

## 3 实验结果与探讨

### 3.1 不同 HRT 下的 $C-\theta$ 曲线

图 2 显示的是不同 HRT 下的  $C-\theta$  曲线，分别就该曲线的整体趋势、峰值和示踪剂首次出现时间进行分析：

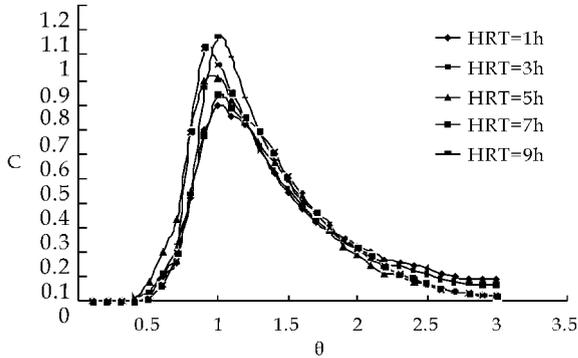


图 2 不同 HRT 下的  $C-\theta$  曲线

(1) 各 HRT 下的  $C-\theta$  曲线均为不对称单峰曲线，反映的变化规律是在峰值之前，示踪剂浓度  $C$  值迅速增大；峰值过后， $C$  值逐渐减小，这与相同条件下普通 ABR 反应器得到的  $C-\theta$  曲线的变化规律一致<sup>[3-6]</sup>；

(2) 各 HRT 条件下，均在  $t=HRT$  左右时，反应器出口处示踪剂的浓度达到峰值，即众数停留时间指数  $t_p/\tau$  大体都为 1。根据  $t_p/\tau$  的定义可知，该反应器趋近于平推流，也说明峰值出现的时间与 HRT 的大小无关，但峰值的大小与 HRT 有关，它随着 HRT 的增大而增大；

(3) 各曲线的短路指数  $t_i/\tau$  也基本一致，在 0.4 或 0.5，说明峰值和示踪剂首次出现的时间与 HRT 的变化没有直接关系，且根据  $t_i/\tau$  的定义可知，该反应器虽然趋向于平推流反应器，但由于值

小于 1，故并非是理想平推流反应器。

综上所述可知，CABR 反应器的  $C-\theta$  曲线趋向于正态分布，反应器本身趋向于平推流反应器。

### 3.2 圆柱形 ABR 反应器流态特征分析

经运算，HRT 分别为 1 h、3 h、5 h、7 h、9 h 时，所测得的水力特性参数如表 1 所示。

表 1 不同 HRT 下的水力特性参数

HRT/h	$\sigma^2$	$V_d/V$	$N$
1	0.148	0.154	6.76
3	0.144	0.142	7.14
5	0.136	0.082	7.35
7	0.125	0.035	8.00
9	0.121	0.026	8.26

#### 3.2.1 死区容积率 $V_d/V$ 的变化

由表 1 可知，实验测得该反应器的  $V_d/V$  在 0.154~0.026 之间，远小于其它类型的厌氧反应器<sup>[3]</sup>。该结果的产生可能是由于在体积相同的情况下，CABR 反应器确定了较大的高径比，因而减少了占地面积，使得拐角处的体积减少，而反应器的死角一般都产生在水流的拐角处。此外，由于面积的减小，使得拐角处流速增大，加强了局部的混流，进一步减少了死区容积。

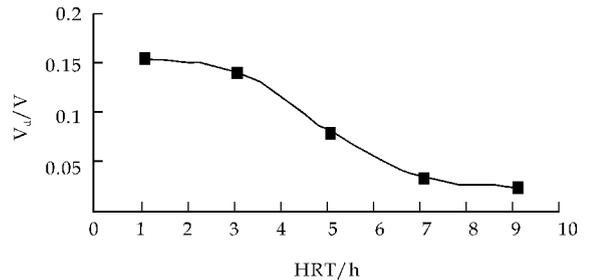


图 3 HRT 对  $V_d/V$  的影响

从图 3 可看出，当 HRT 从 1~9 h 变化时， $V_d/V$  值随 HRT 的增大逐渐减少，其中 HRT 由 3 h 变化到 7 h 时， $V_d/V$  下降最快，分析在此过程中，反应器的流态变化较大。可见，对于结构一定的 ABR 反应器， $V_d/V$  对于 HRT 而言，存在突变点。因此，进水流速增大幅度不宜过大，否则反应器的水力死区可能迅速增大，从而影响反应器的处理效率。

#### 3.2.2 流态的变化

当  $N=1$  时，为单级 CSTR；当  $N \rightarrow \infty$  时，为 PFR，上表中列出的  $N$  值在 6~8 之间，故反应器的流态介于 CSTR 和 PFR 之间。当 HRT 一定时，隔室数对反应器的水力特性影响较大，隔室数越多，反应器的推流效果越明显，反应器也就越接近于推流式，要想使反应器呈现推流的流态，可以通

过增加隔室数来实现<sup>[7]</sup>,而该反应器由于采用了较大的高径比,在减少占地面积的同时,延长了流程,相当于在流向上增加了隔室,因而产生了增强推流化程度的效果.此外,由于没有增加额外的拐角,故对  $V_d/V$  没有负面影响.

当 HRT 在 1~9 h 变化时,随着 HRT 的增加, $N$  值也逐渐增加.根据  $N$  值的基本含义可以知道, $N$  值提高表明反应器理论串联完全混合槽数的增加.即随着 HRT 的增加,反应器内的返混现象减弱,反应器的流态更加地趋向于理想平推流.因此,对于结构确定的 ABR 反应器,为保持较好的水力流态,应控制 HRT 不宜过小.

#### 4 结论

(1)  $C-\theta$  曲线的峰值出现时间,以及示踪剂首次出现时间等均与 HRT 无关,众数停留时间指数  $t_p/\tau$  大体都为 1,短路指数  $t_i/\tau$  也基本一致,为 0.4 或 0.5.但  $C-\theta$  曲线峰值的大小与 HRT 有关,会随着 HRT 的增大而增大.

(2) 不同 HRT 下,CABR 反应器的  $C-\theta$  曲线趋于正态分布,完全混合槽串联数  $N$  值为 6.76~8.26 之间,这都表明 CABR 反应器具备较强的推流化特点.

(3) 对于  $V_d/V$  值的分析显示,相同 HRT 条

件下,CABR 反应器的  $V_d/V$  为 0.154~0.026 之间,说明 CABR 反应器的容积利用率高,死区体积明显小.

(4) 对于结构确定的 ABR 反应器,存在最佳的 HRT 范围,且应控制 HRT 不宜过小,以保持较好的水力流态.

#### 参考文献

- [1] Skiadas IV, Lyberatos G. The periodic anaerobic baffled reactor[J]. Wat Sci Tech., 1998, 38(8-9):401-408.
- [2] 湖细全,刘大银,蔡鹤生,等. ABR 反应器结构对水力特性的影响[J]. 地球科学—中国地质大学学报,2004,3(29):369-373.
- [3] 耿亚鸽,张浩勤,陈 昊,等. ABR 反应器在不同 HRT 下的流态特征分析[J]. 郑州大学学报(工学版),2008,3(29):92-94.
- [4] 陈甘棠. 化学反应工程[M]. 北京:化学工业出版社,2007:88-111.
- [5] 梅特卡夫和埃迪公司(秦裕珩译). 废水工程处理及回用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:166-180.
- [6] 徐金兰,刘茵,黄廷林,等. 多隔室厌氧折流板反应器(ABR)的水力特性试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2005,6(12):52-55.
- [7] 方玲玲. 厌氧折流板反应器水力混合特性研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2006.

(上接第 33 页)

还要严格控制 A/O 处理之前的物化处理过程中对微生物活性有抑制作用的化学药剂的使用量以及防止硝化菌流失.

#### 参考文献

- [1] 陈学群,李文龙. 制革废水处理技术的研究[J]. 中国皮革,2000,29(3):18-21.
- [2] 马宏瑞. 制革工业清洁生产和污染控制技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

- [3] Ar avindhan R, Madhan B, Rao J R, et al. Bio accumulation of chromium from tannery wastewater: An approach for chrome recovery and reuse[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(1): 300-306.
- [4] 马宏瑞,鄱引引,魏俊飞. 我国制革工业代表性企业废水治理现状分析[J]. 皮革与化工,2011,28(2):38-41.
- [5] 陈欢林. 环境生物技术与工程[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [6] 王晓莲,彭永臻,等. A<sup>2</sup>/O 法污水生物脱氮除磷处理技术与应用[M]. 北京:科学出版社,2009.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0038-03

# 微波水热时间对 $\text{BiVO}_4$ 微晶 相组成及显微结构的影响

黄剑锋, 孟岩, 曹丽云, 吴建鹏

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

**摘要:**以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  和  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等为起始原料,采用微波水热法可控制备了  $\text{BiVO}_4$  微晶。利用 X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分别对产物的物相和形貌进行了表征。结果表明:在微波水热条件下,反应温度  $160^\circ\text{C}$  时,反应 30 min 即可制备纯的单斜相  $\text{BiVO}_4$  微晶。随着反应时间的延长,产物由四方相向单斜相逐渐转变,产物的结晶性逐渐提高,同时由棒状微晶逐渐变成为球状微晶。

**关键词:**微波水热法;  $\text{BiVO}_4$ ; 微晶

中图分类号:O753<sup>+</sup>.1 文献标识码:A

## Influences of reaction time on the phase and microstructure of $\text{BiVO}_4$ microcrystallites prepared by microwave hydrothermal method

HUANG Jian-feng, MENG Yan, CAO Li-yun, WU Jian-peng

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

**Abstract:**  $\text{BiVO}_4$  microcrystallines with controllable morphologies were prepared by microwave hydrothermal method using  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  and  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  as raw materials. The phase and morphology of as-prepared samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM). Results indicate that the pure monoclinic  $\text{BiVO}_4$  microcrystallites can be obtained by a microwave hydrothermal method at  $160^\circ\text{C}$  within 30 minutes. As the reaction time increases, the crystallinity of products were found increasing with phase transition from Tetragonal to monoclinic  $\text{BiVO}_4$  structure. Correspondingly, the rod-like morphology changes to spherical structure as the hydrothermal time increasing.

**Key words:** microwave hydrothermal method;  $\text{BiVO}_4$ ; Microcrystallites

### 0 引言

近年来,利用半导体光敏感性的催化剂降解有害的有机无机污染物引起越来越多的关注。尤其是

光催化材料受到广泛的重视。但是,常用的  $\text{TiO}_2$  等光催化材料仅与占全部太阳能资源 4% 的紫外光反应,而可见光可开发的部分占到太阳能资源的

\* 收稿日期:2012-02-08

基金项目:陕西省自然科学基金(2010JM6001);陕西省教育厅专项项目(2010JK444);陕西省国际科技合作重点项目(2011KW-11);陕西科技大学研究生创新基金资助项目

作者简介:黄剑锋(1970—),男,重庆市人,博士,教授,研究方向:纳米材料与纳米复合材料、碳/碳复合材料抗氧化技术及涂层等

43%。所以,开发可见光范围内反应的光催化剂是目前一个十分具有挑战性的课题。

$\text{BiVO}_4$  被认为具有很强的光催化且性能够在太阳光照射下分解水合和污染物<sup>[1]</sup>。 $\text{BiVO}_4$  具有 3 种晶相<sup>[2, 3]</sup>:单斜白钨矿、四方锆石和四方白钨矿。 $\text{BiVO}_4$  的光催化性与其晶相有很强的联系,如单斜相的光催化性比另外两相要强。到目前为止已发展了一些制备  $\text{BiVO}_4$  的方法,如固相反应法<sup>[4]</sup>、共沉淀法<sup>[5]</sup>、水热合成法<sup>[6-8]</sup>和金属有机物分解法<sup>[9]</sup>等。然而,这些方法中很多原料不易获得<sup>[10]</sup>、反应时间较长<sup>[6-8]</sup>或者产物颗粒尺寸太大<sup>[4, 5]</sup>, Liu<sup>[10]</sup> 等人对不同形貌  $\text{BiVO}_4$  光催化性研究发现,形貌对于光催化性具有极大地影响,微波水热法是一种能够快速方便的制备较小尺寸材料的新方法。所以本文以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料,利用微波水热法,通过控制工艺参数,可制备了不同形貌的  $\text{BiVO}_4$  微晶,同时讨论了微晶形貌的产生机理。

## 1 实验

### 1.1 $\text{BiVO}_4$ 微晶的制备

首先将 0.003 mol 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶解于 10 mL 3 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  中,同时将 0.003 mol 的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶解于 20 mL 80 °C 热水中,将两种溶液混合后,磁力搅拌 30 min,然后用 NaOH 和  $\text{HNO}_3$  溶液调节 pH 为 8。将所得的前驱液置于有效容积为 100 mL 的聚四氟乙烯内衬的反应釜中,160 °C 的温度下,在 MDS-8 型温压双控微波水热反应仪中反应。待反应结束后,自然冷却至室温,取出反应釜,产物通过离心分离,然后采用去离子水和无水乙醇洗涤数次,随后在真空干燥箱中在 50 °C 下干燥 4 h 即得到目标产物。

### 1.2 表征

产物的物象组成采用日本 Rigaku 公司生产 D/MAX-2200PC 型 X-射线衍射仪测定,测试条件为:铜靶  $K\alpha$  射线,X 射线波长  $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ ,管压 40 kV,管流 40 mA。采用日本电子(JEOL)JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察样品的形貌。

## 2 结果分析与讨论

图 1 为 160 °C 下反应不同时间所制备的  $\text{BiVO}_4$  微晶的 XRD 图谱。从图中可知:未经微波水热处理的前驱体除了四方相锆石矿结构  $\text{BiVO}_4$  的

特征峰(JCPDS No. 14-0133),还伴有  $\text{Bi}_{17}\text{V}_3\text{O}_{33}$  (JCPDS No. 52-1476)的特征峰,微波处理 20 min 时,已经出现单斜相白钨矿结构  $\text{BiVO}_4$  的特征峰(JCPDS No. 14-0688),并且随着反应时间的延长,单斜相  $\text{BiVO}_4$  衍射峰强度随着增强。当反应时间为 30 min 时,图中只有单斜相的  $\text{BiVO}_4$  的特征峰,所得的样品为纯的  $\text{BiVO}_4$  单斜相,并且结晶性良好。由此可以看出在反应初始阶段,先生成四方相的  $\text{BiVO}_4$ ,随着微波处理时间的延长,四方相  $\text{BiVO}_4$  逐渐向单斜相的  $\text{BiVO}_4$  转变,并最终形成纯的单斜相。可见,在微波合成  $\text{BiVO}_4$  的反应过程中,反应时间对于控制  $\text{BiVO}_4$  的相结构起到了关键的作用。

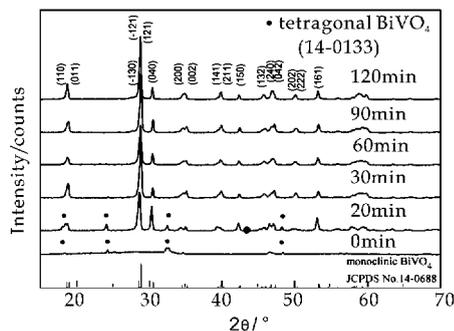


图 1 不同 pH 条件下所制备  $\text{BiVO}_4$  微晶的 XRD 图谱

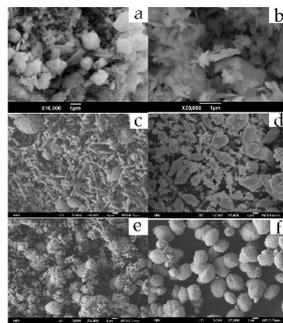


图 2 不同微波水热时间下制备  $\text{BiVO}_4$  粉体的 SEM 照片

图 2 为 160 °C 下不同反应时间所制备的  $\text{BiVO}_4$  微晶 SEM 图。从图 2(a)中可以看出,前驱物中产物形貌不规则,从 XRD 分析可知(图 1),反应前驱物中存在大量的非晶态物质。微波水热反应 20 min 后,产物中部分为棒状形貌,其长度为 1.5  $\mu\text{m}$ ,宽度约为 200 nm,另一些为立方颗粒状,并且尺寸不均一。微波水热时间延长至 30 min 时,所制备的产物主要为棒状形貌(图 2(c)),其宽度约 0.5  $\mu\text{m}$ ,长度为 4~8  $\mu\text{m}$ ,并且存在少量的球形团聚物。当反应时间延长至 60 min 时,从图 2(d)中可以看出产物由棒状逐渐转变为纺锤形聚集物。

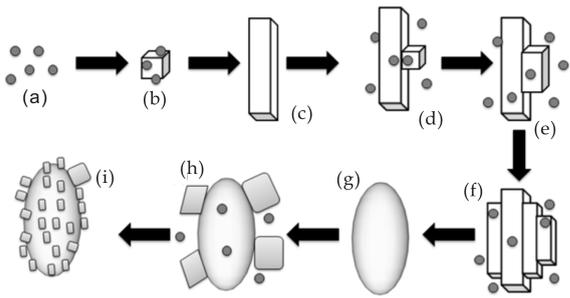


图 3  $\text{BiVO}_4$  微晶结构演变示意图

当微波水热反应时间延长至 90 min, 颗粒状微晶附着在球状的表面, 并有与球体结合的趋势. 当微波水热反应 120 min 后时, 细小  $\text{BiVO}_4$  微晶逐渐组装成类球形结构.

从不同反应时间所得产物形貌, 结合 XRD 分析结果可以推测  $\text{BiVO}_4$  微晶的生长机理. 在反应前 30 min, 反应可能主要受动力学因素的影响, 因此在图 2b 中产物沿着特定方向生长, 结合 XRD 可以发现, 产物在 (0 4 0) 晶面具有择优取向生长趋势, 根据 S. Obregón 的实验结果<sup>[8]</sup>, 所以产物以棒状为主. 随着反应时间的延长, (0 4 0) 晶面择优取向性逐渐降低, 这是由于晶型转变所致, 这与图 2(c) 相对应, 所以棒状产物在长度方面增长减缓, 而在棒的截面方面生长迅速. 当反应 30 min 后, 由于  $\text{BiVO}_4$  微晶由四方相向单斜相转变基本完成, 其择优生长的特征已不再占主导作用, 所以产物为了减小表面自由能而形貌趋向于球形. 观察图 2(d) 中纺锤状产物, 可以发现它是由棒状产物变化而来, 在热力学影响下, 通过棒与棒在水平方向组装形成纺锤状产物的难度远大于在棒状表面生长出新的产物, 所以推测纺锤状产物是由在棒状表面生成新产物从而减小表面自由能, 向着稳定状态发展, 反应至 90 min 时, 反应生成的颗粒状微晶通过吸附在球状表面来减小表面自由能, 而在反应过程中溶解与结晶这一反应不停在进行, 当反应进行到 120 min, 在图 2(e) 中吸附的颗粒状微晶逐渐溶解, 并在纺锤状和球状产物表面生长出新的颗粒状产物, 形成多孔状球体.

根据上述分析,  $\text{BiVO}_4$  微晶在微波水热条件下, 形貌变化机制可能由示意图 3 所示.

### 3 结论

以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料, 在微波水热条件下, 反应温度 160 °C 时, 反应 30 min 即可制备纯的单斜相  $\text{BiVO}_4$  微晶. 随着反应时间的延长, 产物由四方相向单斜相逐渐转变, 其显微

结构随  $\text{BiVO}_4$  的晶型转变而相应变化. 反应 30 min 前, 产物由不规则形貌逐渐向棒状结构转变; 反应 30 min 后, 产物由棒状结构通过自组装而形成类球形结构.

### 参考文献

- [1] Long, Cai, H. Kisch. Visible light induced photoelectrochemical properties of n- $\text{BiVO}_4$  and n- $\text{BiVO}_4/\text{p-Co}_3\text{O}_4$  [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 112 (2): 548-554.
- [2] W. Liu, L. Cao, G. Su, et al. Ultrasound assisted synthesis of monoclinic structured spindle  $\text{BiVO}_4$  particles with hollow structure and its photocatalytic property [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17 (4): 669-674.
- [3] A. K. Bhattacharya, K. K. Mallick, A. Hartridge. Phase transition in  $\text{BiVO}_4$  [J]. Materials Letters, 1997, 30 (1): 7-13.
- [4] 肖强华, 朱毅, 郭佳, 等. 一种新的低温固相法选择性制备单斜相钒酸铋 [J]. 无机化学学报, 2011, 27 (1): 19-24.
- [5] J. Yu, Y. Zhang, A. Kudo. Synthesis and photocatalytic performances of  $\text{BiVO}_4$  by ammonia co-precipitation process [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182 (2): 223-228.
- [6] L. Dong, S. Guo, S. Zhu, et al. Sunlight responsive  $\text{BiVO}_4$  photocatalyst: Effects of pH on L-cysteine-assisted hydrothermal treatment and enhanced degradation of ofloxacin [J]. Catalysis Communications, 2011, 16 (1): 250-254.
- [7] W. Fan, X. Song, S. Sun, et al. Microemulsion mediated hydrothermal synthesis and characterization of zircon-type  $\text{LaVO}_4$  nanowires [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180 (1): 284-290.
- [8] D. Ke, T. Peng, L. Ma, et al. Effects of hydrothermal temperature on the microstructures of  $\text{BiVO}_4$  and its photocatalytic  $\text{O}_2$  evolution activity under visible light [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48 (11): 685-691.
- [9] S. Obregón, A. Caballero, G. Colón. Hydrothermal synthesis of  $\text{BiVO}_4$ : Structural and morphological influence on the photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 117(1): 59-66.
- [10] A. Galembeck, O. L. Alves.  $\text{BiVO}_4$  thin film preparation by metalorganic decomposition [J]. Thin Solid Films, 2000, 365 (1): 90-93.
- [11] W. Liu, Y. Yu, L. Cao, et al. Synthesis of monoclinic structured  $\text{BiVO}_4$  spindly microtubes in deep eutectic solvent and their application for dye degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181 (1-3): 102-108.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0041-03

# CCTO 掺杂对 $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$ 陶瓷系统介电性能的影响

罗 旭,蒲永平,赵 新

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以  $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$  (BTNC) 系统陶瓷为研究对象,研究了掺杂  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) 对该系统陶瓷介电性能的影响.结果表明,在  $20\sim 85\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内,BT 系统中 CCTO 掺杂量为 3.0% 时,体系平均介电常数  $> 2\ 600$ ,温度稳定性  $\Delta C/C \leq 4.7\%$ ;在  $20\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内,BTNC 系统中 CCTO 掺杂量为 2.0% 时,体系的平均介电常数  $> 2\ 700$ ,温度稳定性  $\Delta C/C \leq 10\%$ ;CCTO 掺杂量为 4.0% 时,平均介电常数  $> 2\ 200$ ,温度稳定性  $\Delta C/C \leq 4.7\%$ .

**关键词:**钛酸钡; 温度稳定性; 介电常数; 陶瓷电容器

中图分类号:TB34

文献标识码:A

## Effects of CCTO doping on the dielectric properties of $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$ ceramic system

LUO Xu, PU Yong-ping, ZHAO Xin

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

**Abstract:** In this paper, the ceramic of  $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$  (BTNC) systems was studied as the main object, in order to research the effect of the system dielectric properties by adding  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO). It was found that, in the range from  $20\text{ }^\circ\text{C}$  to  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , the dielectric constant of BT system, which was doped 3.0% CCTO, reached 2 600 or more, and the temperature stability was  $\Delta C/C \leq 4.7\%$ ; in the range from  $20\text{ }^\circ\text{C}$  to  $125\text{ }^\circ\text{C}$ , the dielectric constant of BTNC system, which was doped 2.0% CCTO, reached 2 700 or more, and the temperature stability was  $\Delta C/C \leq 10\%$ ; which was doped 4.0% CCTO, reached 2 200 or more, and the temperature stability was  $\Delta C/C \leq 5\%$ .

**Key words:** barium titanate; temperature stability; dielectric constant; ceramic capacitors

### 0 引言

铁电陶瓷又称为 II 类低频电容器陶瓷,这类

电容器多用于滤波、旁路和耦合等电子电路中,一般要求有极大的电容量,因此要求用介电常数很高的瓷料来制备.以  $\text{BaTiO}_3$  (BT) 陶瓷为代表的铁电

\* 收稿日期:2012-03-23

基金项目:国家自然科学基金(51072106, 51102159);教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-11-1042);陕西科技大学学科带头人培养计划项目及研究生创新基金

作者简介:罗旭(1989-),男,山西省河津市人,在读硕士研究生,研究方向:电子陶瓷材料

体具有较高的介电常数,是制造铁电陶瓷电容器的基础材料,也是目前国内外应用最广泛的电子陶瓷材料之一<sup>[1]</sup>. 现今 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的研究方向主要有提高介电常数和提高温度稳定性两方面. 研究通过对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷掺杂改性达到美国电子工业协会 (EIA) 标准 Z5E、Z7E 等陶瓷电容器的要求<sup>[2,3]</sup>.

BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷温度稳定性的提高采用 Nb-Co 共掺杂的方式. BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷 Nb-Co 共掺杂后会形成一种“壳-芯”结构<sup>[4-8]</sup>, 这种结构晶粒中包括连续变化的杂质梯度区, 等价阳离子的 BaTiO<sub>3</sub> 顺电壳及未反应的 BaTiO<sub>3</sub> 铁电芯, 对改善容量温度特性非常重要<sup>[9-12]</sup>.

CCTO 为巨介电常数材料, 目前多数报道认为 CCTO 陶瓷由相对绝缘和导体化的部分组成, 从而容易形成内部阻挡层电容器结构, 当经过一个特定温度后产生结构的畸变使立方晶格对称性下降, 使 CCTO 具有巨介电常数<sup>[13,14]</sup>. 为了提高 BNTC 陶瓷系统的室温介电常数, 本研究在 BNTC 系统中掺杂一定浓度的 CCTO, 研究 CCTO 掺杂对该系统陶瓷介电性能的影响.

### 1 实验

以 BaTiO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CuO、CaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 粉体为原料, 采用传统氧化物混合工艺, 首先在 950 °C 下预烧 12 h 合成纯相的 CCTO 粉体. 向 BTNC (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 掺杂总量为 1.0at%, Nb/Co 为 3) 系统中掺杂不同量 (1.0、2.0、3.0、4.0、5.0at%) 的 CCTO. 用行星式球磨机球磨 4 h, 造粒, 干压成型, 制成直径为 12.6 mm、厚度为 1.5 mm 的圆片型样品. 按照一定的升温制度在 1 130 °C 下保温 3 h 烧结. 将样品表面抛磨加工, 被银并在 650 °C 下烧银制成银电极.

采用日本理学 D/max2 2200PC 自动 X 射线衍射仪 (XRD) 对晶体结构及物相组成进行分析; 采用 Agilent E4980A 电容测量分选仪对样品的介电性能进行测试. 测试电压为 1 V, 频率为 1 kHz.

### 2 结果与讨论

预合成 CCTO 粉体的 XRD 图谱如图 1 所示. 从图 1 中可以看出预合成的粉体各个特征峰与 CCTO 特征峰非常吻合, 证明合成了纯相的 CCTO 晶相.

#### 2.1 CCTO 掺杂对 BT 基陶瓷介温特性的影响

图 2 为不同量 CCTO 掺杂的 BT 基陶瓷在 20

~140 °C 范围内的介温曲线. 随着 CCTO 掺杂量的增加, 系统的介电常数呈下降趋势. 在 120~130 °C 之间曲线出现峰值, 即居里温度  $T_c$ . 随着 CCTO 掺杂量的增多,  $T_c$  向高温方向移动, 并且出现压峰效应.

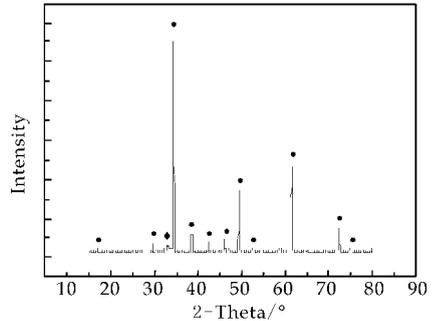


图 1 预合成 CCTO 粉体的 XRD 图谱

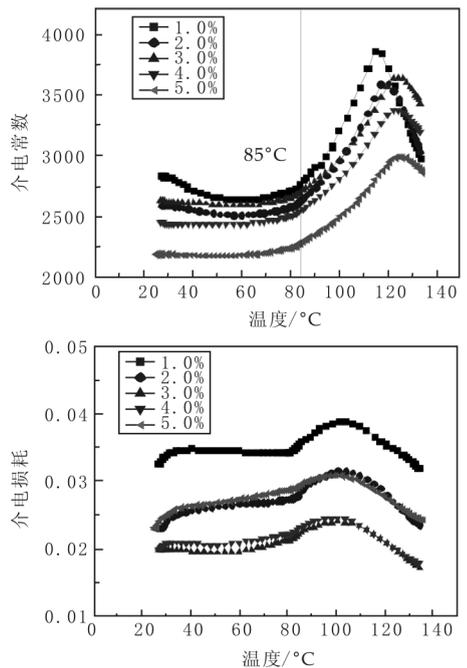


图 2 CCTO 掺杂 BT 基陶瓷的介温曲线及温度-损耗曲线

在 20~85 °C 温度范围内, 当 CCTO 掺杂量为 3.0% 时, 体系平均介电常数 > 2 600, 温度稳定性  $\Delta C/C \leq 4.7\%$ , 介电损耗  $\tan\delta \leq 0.024$ .

CCTO 的加入提高了 BT 系统的介电常数, 但随着 CCTO 掺杂量的增大, 系统的介电常数降低. 这是因为 CCTO 在 BT 中并不是以其原有结构存在, 其中有一部分已经分解为 CaO、CuO 和 TiO<sub>2</sub>. 图 2 中所表现的压峰和移峰的现象, 即是由于体系中出现了 CaO 和 CuO 所导致的.

#### 2.2 CCTO 掺杂对 BTNC 基陶瓷介温特性的影响

图 3 为不同量 CCTO 掺杂的 BTNC 基陶瓷在

20~140 °C 范围内的介温曲线. 随着 CCTO 的掺杂量增多体系的介电常数先增后减, 当掺杂量为 2.0% 时达到最大 (> 2 800); 且随着 CCTO 的掺杂量增加, 体系的温度稳定性得到改善, 当 CCTO 掺杂量为 4.0% 时, 在 20~125 °C 范围温度稳定性  $\Delta C/C \leq 7.5\%$ .

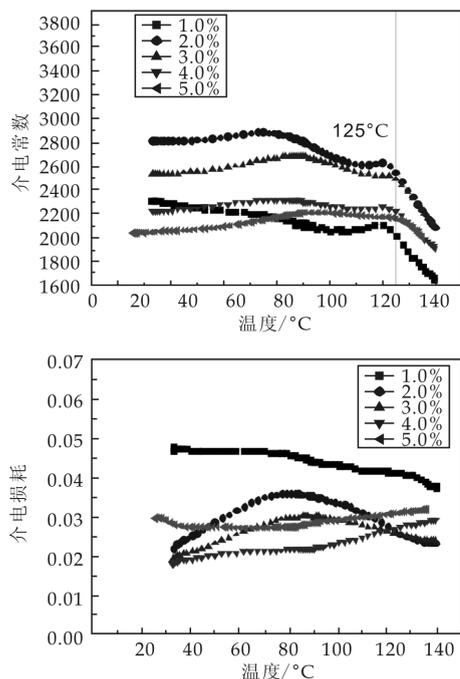


图3 CCTO 掺杂 BTNC 基陶瓷的介温曲线及温度-损耗曲线

笔者认为在 CCTO 掺杂量小于 2.0% 时, CCTO 以本身的结构进入到体系中, 起到提高介电常数的作用. 而当 CCTO 掺杂量大于 2.0% 后, CCTO 在陶瓷系统中分解为 CaO、CuO 和 TiO<sub>2</sub>, 而 CaO、CuO 的引入使 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷系统的介电常数降低, 并进一步改善了温度稳定性.

### 3 结束语

(1) 在 20~85 °C 温度范围内, BT 系统中 CCTO 掺杂量为 3.0% 时, 体系介电常数 > 2 600, 温度稳定性  $\Delta C/C \leq 4.7\%$ , 介电损耗  $\tan\delta \leq 0.024$ .

(2) 在 20~125 °C 温度范围内, BTNC 系统中 CCTO 掺杂量为 2.0% 时, 体系的介电常数 > 2 700, 温度稳定性  $\Delta C/C \leq 10\%$ , 介电损耗  $\tan\delta \leq 0.038$ .

(3) 在 20~125 °C 温度范围内, BTNC 系统中 CCTO 掺杂量为 4.0% 时, 体系的介电常数 > 2 200, 温度稳定性  $\Delta C/C \leq 4.7\%$ , 介电损耗  $\tan\delta \leq 0.026$ .

### 参考文献

- [1] 蒲永平, 杨公安, 王瑾菲, 等. 高介高稳定性 BaTiO<sub>3</sub> 基铁电陶瓷研究进展[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(11): 1-3.
- [2] Sea-Fue Wang. Dielectric properties of fine-grained barium titanate based X7R materials[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(10): 2 677-2 682.
- [3] K. J. Park, C. H. Kim, Y. J. Yoon, et al. Doping behaviors of dysprosium, yttrium and holmium in BaTiO<sub>3</sub> ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(2): 1 735-1 741.
- [4] 蒲永平, 杨公安, 王瑾菲, 等. BaTiO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷介电性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(4): 1 029-1 032.
- [5] 王悦辉, 庄志强. Nb、Co、La 掺杂对 BaTiO<sub>3</sub> 介电陶瓷性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(1): 29-31.
- [6] 刘波, 庄志强, 王歆. 铌钴镧掺杂对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷结构与介电性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(4): 36-38.
- [7] 黄新友, 陈志刚, 李军, 等. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入量对 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 基电容器陶瓷介电性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(3): 623-627.
- [8] Hsing-I. Hsiang, Li-Then Mei, Yi-Jih Chun. Dielectric properties and microstructure of Nb-Co Co-doped BaTiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 24(3): 1-4.
- [9] Hennings D, Schreinemaher B S. Temperature stable dielectric materials in the system BaTiO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1994, 14(2): 463-468.
- [10] Chang H K, Kum J P, Yeo J Y, et al. Role of yttrium and magnesium in the formation of core-shell structure of BaTiO<sub>3</sub> grains in MLCC[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(3): 1 213-1 219.
- [11] Armstrong T R, Buchanan R C. Influence of Core-Shell grains on the internal stress state and permittivity response of zirconia-modified barium titanate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(5): 1 268-1 273.
- [12] Armstrong T R, Buchanan R C. Influence of Core-Shell grains on the internal stress state and permittivity response of zirconia-modified barium titanate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(5): 1 268-1 273.
- [13] 李含, 邹正光, 吴一, 等. CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 高介电材料的研究现状与发展趋势[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(1): 121-126.
- [14] 吴裕功, 王蜻, 张慧利, 等. CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 巨介电氧化物陶瓷的制备与性能[J]. 材料导报, 2007, 21(12): 118-120.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0044-03

# 数学模拟在玻璃熔窑的应用研究

陈国平, 李 慧, 冯敏鸽

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**采用 FLUENT 软件,对两座玻璃熔窑熔池玻璃液的三维温度场,进行数学模拟计算,并对数学模拟结果与实际熔池池底的侵蚀程度进行比较分析.模拟研究表明:窑炉规模和出料口位置,对熔池池底的温度会产生较大影响.该结果与实际运行效果一致,且池底温度越高,侵蚀越大.因此,数学模拟法可优化玻璃熔窑设计并指导实际运行操作.

**关键词:** FLUENT; 玻璃熔窑; 池底; 优化

**中图分类号:** TQ171.6

**文献标识码:** A

## Mathematical simulation of glass melting furnace in applied research

CHEN Guo-ping, LI Hui, FENG Min-ge

(College of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science &amp; Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Used FLUENT software to finalize the mathematical simulation in order to get three-dimensional temperature field on two glass melting furnace and to do the comparative analysis between fluent simulation results and actual erosion of furnace pool bottom. From simulation research can show: the size of furnace and the outlet location of liquid glass have some influence on the temperature of furnace pool bottom, the conclusion is consistent with the actual condition, and the higher temperature have bigger erosion to furnace pool bottom. Therefore mathematical simulation method can optimize the design of glass melting furnace and to guide the actual operation.

**Key words:** FLUENT; glass melting furnace; pool bottom; optimization

### 0 引言

玻璃的质量与玻璃熔窑运行时,高温玻璃液的熔化质量有很大的关系,因此玻璃生产企业十分关注玻璃液流动的运行规律,希望在窑炉结构设计和实际运行中予以掌握,实现生产的有效控制.但由于在玻璃熔窑运行中,玻璃液温度较高、炉体结构严密,导致玻璃液体的各项参数测试较为困难,因

此全面掌握高温条件下玻璃液流的运行规律,至今仍然是难度较大的课题<sup>[1]</sup>.

通常,人们研究玻璃液流的方法有现场实测法、物理模拟法和数学模拟法等三种.其中,数学模拟法将燃烧理论、具体实验和窑炉设计等三者结合起来,通过计算结果与实验数据的对比,不但对基本现象和过程的认识有所深化,而且能合理地设计

\* 收稿日期:2012-02-08

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2007E11)

作者简介:陈国平(1963—),男,湖北省英山县人,教授,研究方向:玻璃窑炉技术

玻璃熔窑,相对于实测法和物理模拟法,它具有方便快捷、成本低廉等优点,减少了实际工作的盲目性和工作量,节约了人力物力资源,最大程度地提高了玻璃行业的经济效益.近年来,玻璃熔窑数值模拟技术得到迅速发展,其中的三维数值模拟克服了二维数值模拟的不足,能够更加全面地掌握玻璃液流动规律,优化窑炉结构和操作工艺,受到了极大的关注<sup>[2,3]</sup>.

近年来,国内利用三维数值模拟方法,模拟了一些玻璃熔窑的流动与温度场<sup>[4-6]</sup>,但应用于玻璃生产实际过程却并不多,这在很大程度上与数模软件的使用难度较大有关.而采用技术成熟的 FLU-ENT 流体动力学分析软件,进行玻璃熔窑的数学模拟难度不大,更便于在企业中推广应用.通过对企业实际窑炉的运行效果进行对比分析,该方法可为改进熔窑设计、提高操作水平指明方向.

## 1 玻璃熔窑的数值模拟过程

### 1.1 窑炉结构

以 A、B 两座燃油玻璃熔窑为对象进行数值模拟.熔窑主要技术指标和主要尺寸见表 1.

表 1 玻璃熔窑主要技术指标和尺寸

窑炉日 编号	熔化 产量 t/d	熔化池 面积 /m <sup>2</sup>	熔化池 长度 /m	熔化池 宽度 /m	熔化池 深度 /m	出料口 数量 /个
A	13	22	6.0	3.65	1.04	3
B	7.6	12	4.6	2.73	1.04	2

这两座熔窑的结构示意图见图 1.熔窑在熔池上分为熔化部和澄清部,澄清部为上抬式,较熔化部浅.加料口设置于熔池的单侧.出料口在澄清部池墙的液面以下中部设置,流出的玻璃液无表面浮渣,底部高粘度玻璃液,玻璃成分和温度较为均匀,质量较好.两座熔窑的结构不同点是:A 窑出料口数量为 3 个,B 窑出料口为 2 个.

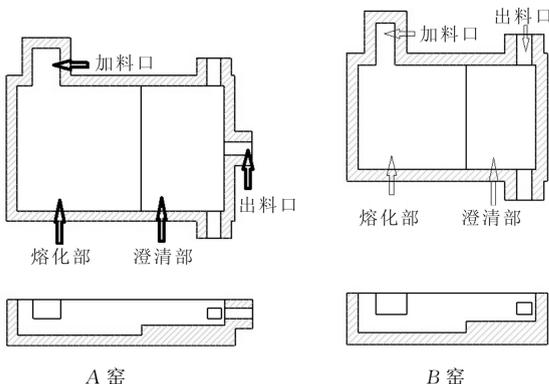


图 1 两座玻璃熔窑熔池结构示意图

## 1.2 数学模型

### 1.2.1 模型假设和控制方程

玻璃熔窑模型主要包括玻璃液传热与流动模型、配合料熔化模型和火焰空间模型.本文主要研究玻璃液传热与流动模型.由于窑池玻璃液的传热与流动极其复杂,为简化分析,需对模型作如下假设:玻璃液为均匀的牛顿型不可压缩流体;忽略配合料化学反应和反应生成的气泡对流动和传热的影响,把玻璃熔体看作是均质的流体;玻璃液传热与流动处于稳定状态,流速较慢,流动形式为层流;玻璃液表面为水平;玻璃液密度、粘度和导热系数均为温度的线性函数;玻璃液的比热  $C_p$  和膨胀系数  $\beta$  随温度变化不大,近似为常数<sup>[7,8]</sup>.

建立数学模型时,需要求解的方程主要包括连续性方程(质量守恒方程)、动量方程和能量方程.

连续性方程为:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

动量方程为:

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) &= \rho F_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \\ \rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) &= \rho F_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \\ \rho \left( \frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) &= \rho F_z \frac{\partial \rho}{\partial z} + \mu \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

能量方程为:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + u \frac{\partial t}{\partial x} + v \frac{\partial t}{\partial y} + w \frac{\partial t}{\partial z} = \alpha \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

式中  $\alpha = \lambda / \rho C_p$ , 为热扩散率.  $u$ 、 $v$ 、 $w$  为流体沿  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向的速度分量.

### 1.2.2 边界条件

玻璃液的模型是将玻璃液表面设置成传热固壁,玻璃液面考虑熔化及重力的影响.玻璃配合料在熔窑中各个物性参数的变化(密度、粘度、导热系数等随温度的变化),根据经验的公式,写成 UDF 函数导入到模型中.具体的物性参数变化如下:

通过池底和池壁向环境散发的热量为

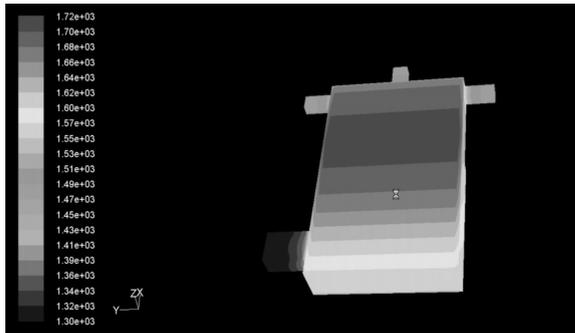
$$Q_w = K_1 (T_{out} - T_{air}) \quad (4)$$

式中  $K_1$  为池壁外侧换热系数,  $W/(m^2 K)$ ;  $T_{out}$  为外壁温度,  $K$ ;  $T_{air}$  为环境温度,  $K$ .

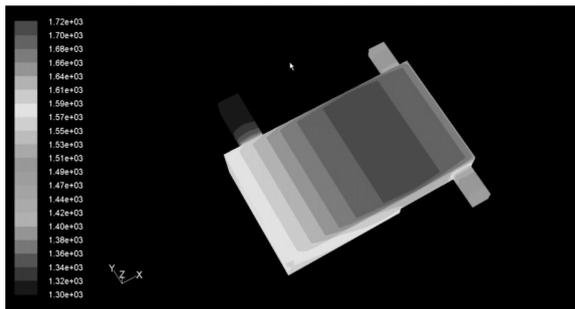
加料口和出料口的边界条件,根据出料量给定.玻璃液流动模型采用 SIMPLE 算法迭代计算求解.网格划分  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  方向的步长均为 0.1 m,辐射模型为 DO 模型.在此条件下,计算玻璃熔窑池内玻璃液温度分布.并得出不同出料口数量对玻璃液温度分布的影响.

## 2 结果与探讨

利用 FLUENT 流体分析软件,对玻璃熔窑进行模拟.通过模拟计算,两座熔窑熔化池三维液面和池底温度分布图如图 2 和图 3 所示.图 4 为沿池窑纵向中心线方向截面的温度分布图.

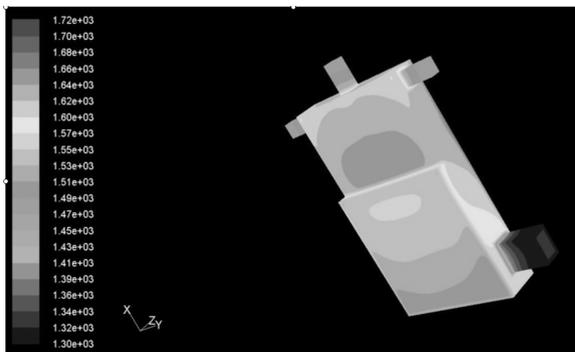


A 窑

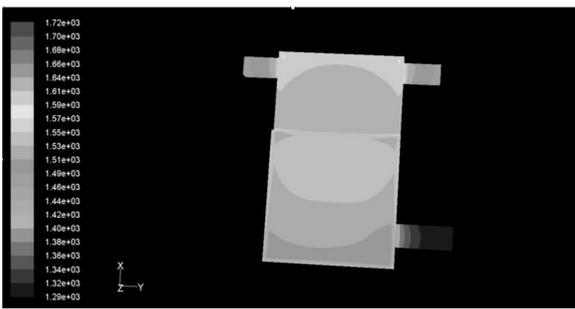


B 窑

图 2 熔窑三维液面部分的温度分布图

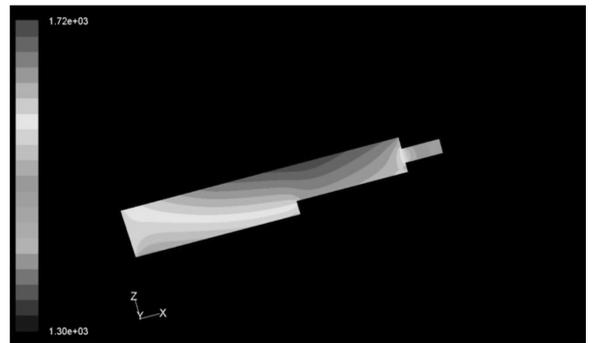


A 窑

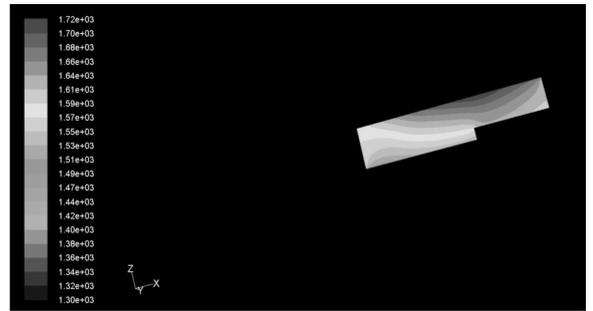


B 窑

图 3 熔窑三维池底部分的温度分布图



A 窑



B 窑

图 4 池窑纵向中心线方向的温度分布图

从模拟的温度分布图结果可知(图 3),A 窑熔化部池底温度在 1 160~1 220 °C 之间,澄清部介于池底温度在 1 260~1 350 °C 之间,而且中间的高温 1 350 °C 的范围较大,占澄清部上抬部分约 30%;B 窑熔化部池底温度在 1 160~1 220 °C 之间,澄清部介于池底温度在 1 200~1 280 °C 之间,高温部分 1 280 °C 占 80%。A 窑池底温度比 B 窑约高 70 °C。因此 A 窑池底玻璃液温度较高,粘度小,流动速度较大,池底耐火材料的侵蚀速度会加快。

从实际两窑冷修清理池底得知,B 窑澄清部池底侵蚀较轻,仅有池底铺面砖有部分侵蚀;而 A 窑澄清部池底侵蚀严重,其池底结构的耐侵蚀层和池底支撑砖已被侵蚀大半,侵蚀较大部位与数学模拟的池底高温区十分吻合。

A 窑侵蚀较大的主要原因是,A 窑日出料量较 B 窑增加 71%,且在池窑纵向中心线增加了一个出料量较大的出料口,这种变化使得 A 窑在澄清部池底的中心部位温度提高许多,高温区范围亦增大,接近池底的玻璃液粘度减少,流动性加快,增加了对池底耐火材料的磨损,同时,也使沉积于池底的金属物(如含铅金属)因温度高而成为熔融态,向下钻蚀程度加大,综合效果使得池底侵蚀加快。

鉴于上述原因,设计上应改进玻璃熔窑澄清部的结构,在出料量较大时,应减少或取消澄清部抬高的结构,并尽量避免在纵向中心线位置设置出料

(下转第 50 页)



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0047-04

# HA-ZrO<sub>2</sub> 生物复合材料的制备

 王莉丽<sup>1</sup>, 赵童刚<sup>1</sup>, 丁旭<sup>2</sup>, 门永<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710021; 2. 西部金属材料有限公司, 陕西西安 710201)

**摘要:** 首先以 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 为主要原料利用湿化学方法合成了结晶良好的羟基磷灰石粉体(HA), 在该粉体中分别引入 15%、20% 和 25 wt% 的 *m*-ZrO<sub>2</sub> 粉体, 经成型后分别在 900 °C、1 000 °C、1 100 °C 和 1 200 °C 温度下煅烧 1 h, 详细研究 ZrO<sub>2</sub> 含量和烧结温度对该复合材料物相及体积密度的影响规律. 结果表明: 随着烧成温度的升高, 该复合材料的体积密度呈上升趋势, 当温度为 1 000 °C 时达到最大值, 当温度进一步升高时, 体积密度下降. 而复合材料中的 HA 相随温度的升高而不断降低, 当温度超过 1 000 °C 时该趋势更加明显. 随 ZrO<sub>2</sub> 的引入材料体积密度有一定提高, 但当 ZrO<sub>2</sub> 含量超过 20% 时, 其体积密度有所降低, 当 ZrO<sub>2</sub> 含量为 20% 时, 杂质含量最低.

**关键词:** 羟基磷灰石; 氧化锆; 烧结温度; 复合材料

**中图分类号:** TB 332

**文献标识码:** A

## Synthesis of HA-ZrO<sub>2</sub> biological composite

 WANG Li-li<sup>1</sup>, ZHAO Tong-gang<sup>1</sup>, DING Xu<sup>2</sup>, MEN Yong<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science &amp; Technology, Xi'an 710021, China; 2. Western Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

**Abstract:** Hydroxyapatite was synthesized using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> as raw materials by wet chemical method. The as-prepared HA powders were mixed with 15%, 20%, 25 wt% *m*-ZrO<sub>2</sub>, respectively, and sintered at 900 °C, 1 000 °C, 1 100 °C and 1 200 °C for 1 h, respectively. The main phases and rules of phases changing with the content of *m*-ZrO<sub>2</sub> and sintered temperature was investigated by XRD. The results show that when the temperature is high, HA decompose to β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and CaO, the *m*-ZrO<sub>2</sub> is then partly converted into *t*-ZrO<sub>2</sub> by partial consumption of CaO which in turn resulted in a mixture of β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and HA further. The CaO produced reacts further with *m*-ZrO<sub>2</sub> generating a mixture of *t*-ZrO<sub>2</sub> and CaZrO<sub>3</sub> in different proportions. These various phases formed interfere with the sinterability of the composites leading to a overall reduced density as compared to that of pure HA. As a result, when the sintered temperature is about 1 000 °C and the content of *m*-ZrO<sub>2</sub> reaching 20 wt%, superior properties of composites was obtained.

**Key words:** hydroxyapatite; zirconium; sintering temperature; composite materials

\* 收稿日期:2012-04-28

基金项目:西安市创新支撑计划(CXY1124(3));咸阳市科技计划项目(2011K09-23);陕西省教育厅自然科学专项(12JK0468);榆林市 2011 年产学研合作项目

作者简介:王莉丽(1974—),女,陕西省咸阳市人,讲师,研究方向:无机复合材料

## 0 引言

羟基磷灰石(HA)是一种生物性能非常好的生物医用陶瓷材料,但其机械强度却很差,限制了其应用.为了改善它的机械性能,可以向其添加生物惰性陶瓷  $ZrO_2$ ,随着  $ZrO_2$  含量的增加,其机械性能有了很大的改善,例如含 60% 以上  $ZrO_2$  时,材料的抗弯强度可达 600 MPa 以上,断裂韧性 KIC 可达到  $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{[1-3]}$ .但随着  $ZrO_2$  含量的增加,复合材料的生物活性却有所降低,这是因为一方面  $ZrO_2$  含量的增加必然引起 HA 含量的降低,势必使复合材料的生物性能降低;另一方面,随着  $ZrO_2$  含量的增加,复合材料的烧结温度必然提高,而 HA 在高温下会发生分解,这也会引起复合材料中 HA 含量的降低,从而削弱了该复合材料的生物性能<sup>[4-6]</sup>.因此,氧化锆增韧羟基磷灰石材料的研究,应根据临床的使用部位及使用要求,全面考虑复合材料的生物性能及机械性能,从而确定氧化锆的添加量及复合材料的烧结温度.本实验通过调整  $ZrO_2$  含量和复合材料的烧结温度来研究该复合材料的晶化特性,在保持获得生物性能和机械性能的最佳结合,以期找到最佳的  $ZrO_2$  添加量和烧成温度.

## 1 实验过程

### 1.1 HA 的制备

采用湿化学法,以  $H_3PO_4$  与  $Ca(OH)_2$  原料,通过氨水控制溶液的 pH 值在 10 以上,产生沉淀,经抽滤、干燥、研磨,在  $800^\circ\text{C}$  保温 2 h 制得 HA 粉体.

### 1.2 复合分体的制备

首先称取一定量的 HA 粉体,再按照  $ZrO_2$  15%、20% 和 25 wt% 的不同含量称取所需的  $ZrO_2$  粉体,将二者同时加入球磨罐中,按料、球、水为 1 : 2 : 1 比例混合球磨 30 min,其中速调为 60 r/min.

在  $120^\circ\text{C}$  干燥 4 h,干燥粉体中加入 10% 的水和 5% 的 PVA 胶进行造粒,在 35 MPa 的压力下压成  $2 \times 2 \times 5 \text{ cm}$  的试样,进行阴干.将阴干好的试样以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率分别在  $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$  下烧成,并保温 2 h,然后随炉冷却至室温.

### 1.3 复合材料的性能测试

采用 D/max-2550X 射线衍射仪(Cr 靶,电压  $40.0 \text{ kV}$ ,电流  $40.0 \text{ mA}$ )分析所制备复合材料的物相组成.采用 SD-200L 型体积密度分析了该材料的体积密度.

## 2 试验结果与讨论

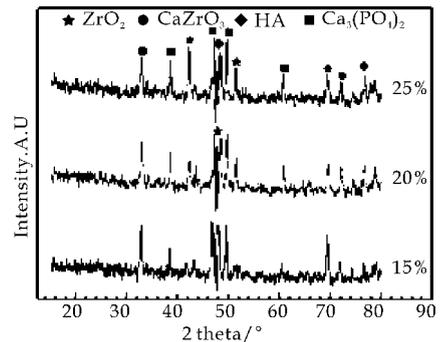


图 1  $1000^\circ\text{C}$  下不同  $ZrO_2$  含量的复合材料的 XRD 图谱

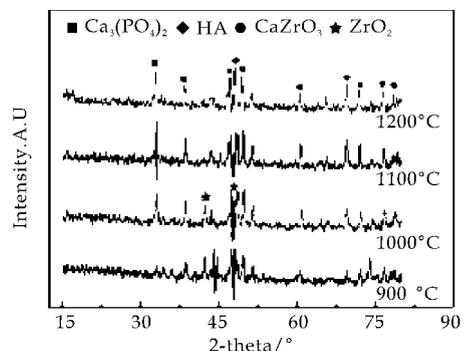


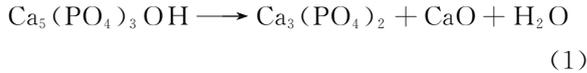
图 2  $ZrO_2$  含量为 20wt% 时不同烧成温度的复合材料的 XRD 图谱

### 2.1 复合材料的物相分析

图 1 为  $1000^\circ\text{C}$  下不同  $ZrO_2$  含量的复合材料的 XRD 图谱.可以看出,随  $ZrO_2$  含量的提高,复合材料中的 HA 含量有所降低.这是由于  $ZrO_2$  含量高时,其与 HA 分解产生的 CaO 发生反应,从而诱导了 HA 的进一步分解,所以  $ZrO_2$  含量不能过高,这将会影响复合材料的生物性能.而当  $ZrO_2$  含量低时,其不足以产生足够的相变应力,不能起到增韧的目的,所以  $ZrO_2$  含量为 20% 时,该复合材料的性能最佳.

由图 2 可以看出,在  $900^\circ\text{C}$  下,复合材料中  $Ca_3(PO_4)_2$  含量很低,随着温度的上升  $Ca_3(PO_4)_2$  逐渐增加,到  $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$  时,  $Ca_3(PO_4)_2$  含量已经接近甚至超过了 HA 的含量,这说明在高温下 HA 发生了分解,生成了  $Ca_3(PO_4)_2$ .其分解

反应方程式如下<sup>[13]</sup>:



同时,随着温度的上升,CaZrO<sub>3</sub> 的含量明显的增加了,这是由于复合材料中本身含有的 ZrO<sub>2</sub> 与 HA 分解产生的 CaO 发生了反应,生成 CaZrO<sub>3</sub>, 其反应方程式如下:



根据 CaO-ZrO<sub>2</sub> 相图分析,由于复合粉体的基体为 HA,因此分解生成的 CaO 量较多,过剩的超过固溶范围的 CaO 便可以与 ZrO<sub>2</sub> 形成 CaZrO<sub>3</sub>. CaZrO<sub>3</sub> 是不利的相,其含量的上升必然引起 HA 含量的减少,从而影响复合材料的生物性能.

## 2.2 复合材料物相相对含量分析

图 3 为不同烧成温度对该复合材料各物相相对含量的影响.可以看出,随着烧成温度的提高,HA 的相对含量呈下降的趋势,而 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 与 CaZrO<sub>3</sub> 的相对含量呈上升的趋势,这进一步印证了上面所得的结论,随着温度的上升 HA 的分解更严重了,高温下,HA 会分解产生 CaO 和 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.在整个温度变化过程中,Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 相对含量与 HA 相对含量呈此消彼长的规律,这也很好的说明了复合材料中的 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 是由 HA 分解而来的,同时 CaZrO<sub>3</sub> 的含量随着温度的上升而增加,这是由于复合材料中添加的 ZrO<sub>2</sub> 与 HA 分解产生的 CaO 反应所引起的,CaZrO<sub>3</sub> 的出现会影响该生物复合材料的性能,所以,在制备该复合材料时,烧成温度不能高于 1 000 °C.

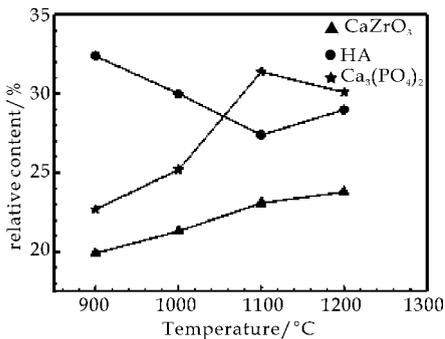


图 3 不同烧成温度对该复合材料各物相相对含量的影响

## 2.3 复合材料的体积密度

图 4 为不同烧成温度和不同 ZrO<sub>2</sub> 含量与该复合材料体积密度的关系.可以看出,烧成温度为 1 000 °C, ZrO<sub>2</sub> 含量为 20% 时,复合材料的体积密度值较高一些,说明该条件下,复合材料的致密度

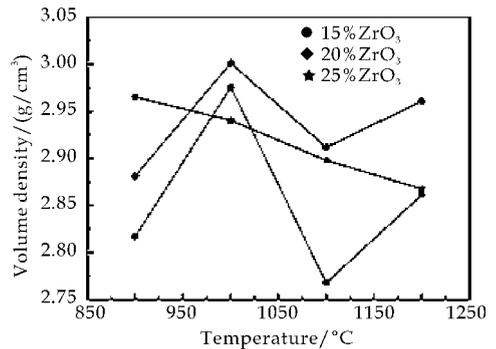


图 4 不同烧成温度和不同 ZrO<sub>2</sub> 含量与该复合材料体积密度的关系

较好,所以该条件为制备复合材料的最佳条件.温度对复合材料体积密度的影响主要是通过改变复合材料中的物相来实现的.从图中可以看出,1 000 °C 以后,复合材料的体积密度呈下降趋势,这主要是由于在该温度 ZrO<sub>2</sub> 发生了晶型转变引起的. ZrO<sub>2</sub> 有 3 种同素异形结构,单斜结构(*m*-相)、四方结构(*t*-相)、立方结构(*c*-相).他们在不同温度下可以相互转化.整个过程相变的速率是很快的,即使升温或降温速度很快也无法阻止,为了防止 ZrO<sub>2</sub> 在试验过程中产生不需要的晶型,在反应前,往 ZrO<sub>2</sub> 中添加少量的 CaO 作为稳定剂,在高温下 CaO 可以和 ZrO<sub>2</sub> 形成置换式固溶体,降低了 *t* 到 *m* 的转变温度.单斜相与四方相的转变温度为 950 °C,室温下 ZrO<sub>2</sub> 以 *m* 相存在,在升温过程中,*m* 相向 *t* 相转变,并伴随有一定的体积收缩<sup>[7,8]</sup>.到 1 000 °C 左右时,*m* 相大部分转换为 *t* 相,所以在该温度时,复合材料的体积密度趋于最大值.随着温度继续升高,*t* 相接着向 *c* 相转化,*c* 相是我们不需要的相.添加 CaO 可以使高温下亚稳态的 *t*-ZrO<sub>2</sub> 在冷却过程中保持下来,这些亚稳的 *t*-ZrO<sub>2</sub> 在裂纹尖端的应力场下发生相变,产生体积膨胀,从而对裂纹产生压应力,阻碍裂纹的扩展,从而对复合材料起到增韧的目的<sup>[9-12]</sup>.

由图可知,在 ZrO<sub>2</sub> 含量为 20% 时复合材料的体积密度最好,这是由于 ZrO<sub>2</sub> 含量高时,其在高温下由于 HA 得分解产生部分 CaO,使得多的 ZrO<sub>2</sub> 与 CaO 发生反应产生 CaZrO<sub>3</sub>,从而影响了复合材料的体积密度. CaZrO<sub>3</sub> 的出现将会影响复合材料的性能,所以,在制备该复合材料过程中, ZrO<sub>2</sub> 含量应要受到控制.

## 3 结论

(1)随着烧成温度的升高,该复合材料的体积

密度呈上升趋势,当温度为 1 000℃时达到最大值,当温度进一步升高时,体积密度下降.复合材料中的 HA 相随温度的升高而不断降低,当温度超过 1 000℃时该趋势明显.

(2)随 ZrO<sub>2</sub> 的引入材料体积密度有一定提高,但当 ZrO<sub>2</sub> 含量超过 20%时,其体积密度有所降低,当 ZrO<sub>2</sub> 含量为 20%时,杂质含量最低.

### 参考文献

[1] 于方丽,周永强,张卫珂,等.羟基磷灰石生物材料的研究现状、制备及发展前景[J].陶瓷,2006,(2):7-8.  
 [2] 余丽萍,凌 军,刘志忠,等.羟基磷灰石的湿化学法合成[J].陶瓷科学与艺术,2005,(1):4-6.  
 [3] 温立哲,成晓玲,黄慧慧,等.水热法制备纳米 HA / 二氧化锆复合粉体[J].硅酸盐通报,2008,27(2):399.  
 [4] 张 敏,汪宏斌,全仁夫,等.羟基磷灰石-二氧化锆生物复合材料的制备及其生物相容性[J].复合材料学报,2006,

23(2):116-117.  
 [5] 王国营,高景龙.氧化锆复合生物陶瓷用于人体硬组织修复的研究进展[J].中国美容医学,2007,16(8):1 161-1 163.  
 [6] 李 静,黄 慧,张富强,等.口腔种植用羟基磷灰石-氧化锆复合陶瓷的机械性能测试[J].上海交通大学学报(医学版),2006,45(6):34-36.  
 [7] 要玉宏,刘江南,王正品,等.材料力学性能的微型杯突试验评述[M].理化检测-物理分册,2004,40(1):29-30.  
 [8] 郑昌琼,冉均国.新型无机材料[M].北京:科学出版社,2003:308-315,530-588.  
 [9] 张然曾,献 英.羟基磷灰石生物陶瓷材料的研究概况[J].生物骨科材料与临床研究,2005,2(2):43-47.  
 [10] 孟令科,朱晓丽.溶胶-凝胶法制备羟基磷灰石及其过程的控制[J].材料导报,2002,16(11):75-77.  
 [11] 王 铭,杨瑞华.沥青混合料毛体积密度测定方法研究[J].华东公路,2008,6:71-74.  
 [12] 郑昌琼,冉均国.新型无机材料[M].北京:科学出版社,2003:308-315,530-588.

(上接第 46 页)

口,以减少对池底耐火材料的侵蚀,从而延长熔窑寿命.

### 3 结论

采用数学模拟与实际现场对比的方式,可为玻璃熔窑的设计提供帮助.玻璃熔窑的澄清部上抬结构在采用纵向出料口时,会使池底温度升高,加速池底耐火材料的侵蚀,减少窑炉的使用寿命,因此设计上应避免这种结构带来的影响.

数学模拟方法作为一种辅助设计、优化工艺的手段而应用于玻璃生产,已被许多国内外玻璃企业所重视.虽然在一些领域的应用取得了成效,但仍然不是十分理想.只有结合各个企业自身的生产经验与体会,反复充分验证,才能取得最佳应用效果,为企业优化设计和工艺操作提供帮助.

### 参考文献

[1] 苍利民,魏永强,阎 韬,等.超白玻璃熔窑内玻璃液流动和传热的三维数值模拟[J].玻璃,2011,38(2):3-6.  
 [2] 朱红钧,林元华,谢龙汉. FLUENT 流体分析及仿真实用教程[M].北京:人民邮电出版社,2010:4.  
 [3] Abbassi, KH. KHoshmanesh. Numerical simulation and

experimental analysis of Industrial glass smelting furnace [J]. Applied Thermal Engineering,2008,(28):450-459.  
 [4] 沈锦林,朱建飞.玻璃池窑内配合料及玻璃液流的三维数值模拟[J].浙江大学学报(工学版),1999,33(4):398-403.  
 [5] 沈锦林,颜 晖.卡脖开度变化对玻璃池窑液流温度场和速度场的影响[J].材料科学与工程学报,2005,23(3):331-334.  
 [6] 姜 宏,宋力昕,韩新生.玻璃熔窑三维数学模拟的应用及鼓泡模型分析[J].武汉理工大学学报,2002,24(2):29-33.  
 [7] 马 晶,龚跃球,朱 坤,等.浮法玻璃熔窑三维数学模拟研究[J].硅酸盐通报,2002,24(6):21-26.  
 [8] 冯敏鸽,陈国平,李 慧,等.浮法玻璃熔窑火焰空间的数值模拟[J].武汉理工大学学报,2011,33(5):33-36.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0051-03

# PTA 和 CHDM 改性聚丁二酸 丁二醇酯的性能比较研究

张敏<sup>1</sup>, 赵研<sup>1</sup>, 惠媛媛<sup>1</sup>, 张若琳<sup>1</sup>, 邱建辉<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 日本秋田县立大学, 秋田 015-0055)

**摘要:**将含有苯环的对苯二甲酸(PTA)和六元环的1,4-环己烷二甲醇(1,4-CHDM)引入PBS分子主链中,得到PBS-co-PTA和PBS-co-CHDM的无规共聚物。<sup>1</sup>H-NMR鉴定了共聚物为预期产物,并对共聚物的热性能、结晶性和力学性能进行了对比研究。结果表明:PTA和1,4-CHDM改性后共聚物的结晶度变化截然不同,随着PTA含量的增加,PBS-co-PTA的结晶度、结晶尺寸逐渐增大,同时 $T_g$ 逐渐降低;而随1,4-CHDM含量的增加,PBS-co-CHDM的结晶度和结晶尺寸却减小, $T_g$ 逐渐上升。当1,4-CHDM增至30%时,其断裂伸长率可达到PBS的3倍,证明了共聚物PBS-co-CHDM比PBS-co-PTA具有更好的柔韧性。

**关键词:**聚丁二酸丁二醇酯; 苯环结构; 六元环结构; 结晶尺寸; 柔韧性

中图分类号:TQ317.3

文献标识码:A

## Performance comparison of poly(butylene succinate) modified by PTA and CHDM

ZHANG Min<sup>1</sup>, ZHAO Yan<sup>1</sup>, HUI Yuan-yuan<sup>1</sup>, ZHANG Ruo-lin<sup>1</sup>, QIU Jian-hui<sup>2</sup>

(1. Key laboratory of Auxiliary Chemistry &amp; Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science &amp; Technology, Xi'an 710021, China; 2. Akita Prefecture University, Akita 015-0055, Japan)

**Abstract:** PBS-co-PTA and PBS-co-CHDM random copolymers are obtained, taking terephthalic acid (PTA) containing benzene ring and 1,4-Cyclohexanedimethanol (1,4-CHDM) with six-membered ring into PBS main chain. The product copolymers are identified to be expected by <sup>1</sup>H-NMR, and molecular weight, thermal properties, mechanical performance and degradations of them are also compared. The results show that PTA and 1,4-CHDM modified copolymers present different crystallinities; with increasing contents of PTA, crystallinity and crystal size of PBS-co-PTA increase, while  $T_g$  gradually reduces; and along with the increase of 1,4-CHDM, crystallinity and crystal size of PBS-co-CHDM decrease, but  $T_g$  gradually increases. When the content of 1,4-CHDM is to 30%, the elongation at break of PBS-co-CHDM is three times that of PBS, which proves PBS-co-CHDM has better flexibility than PBS-co-PTA.

**Key words:** poly(butylene-succinate) (PBS); benzene ring structure; six-membered ring structure; crystal size; flexibility

\* 收稿日期:2012-05-04

基金项目:陕西省教育厅产业化培育项目(2010JC01);陕西科技大学科研创新团队(TD10-01)

作者简介:张敏(1958-),女,甘肃省兰州市人,教授,博士生导师,研究方向:可生物降解高分子材料的降解和机理

0 引言

在当今的高分子领域中,可生物降解材料尤其是脂肪族聚酯成为了世界的研究热点<sup>[1,2]</sup>.聚丁二酸丁二醇酯(PBS)因良好的综合性能而备受关注<sup>[3-5]</sup>.但其较高的结晶性和脆性大的缺陷限制了在更加广泛的领域应用<sup>[6-8]</sup>.采用脂肪族与芳香族聚酯,如聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)进行共聚,可以得到力学性能显著提高且降解性能可控的优良材料.因此通过改变共聚物的化学结构,制备新型的高性能材料是改善聚合物综合性能最有效的方法.

本研究选用平面结构的对苯二甲酸(PTA)和立体构型的1,4-环己烷二甲醇(1,4-CHDM)引入到PBS分子主链中,以此来改变PBS的空间结构和结晶度,得到综合性能较为优良的共聚物,并研究比较了它们的各项性能,为今后的研究提供更加可靠的基础数据和理论依据.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

琥珀酸(SA)、1,4-丁二醇(BDO)、对苯二甲酸(PTA)、1,4-CHDM、钛酸丁酯[Ti(OBu)<sub>4</sub>]、三氯甲烷、甲醇均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司.

1.2 共聚物的合成

将SA、BDO、PTA、(或1,4-CHDM)、Ti(OBu)<sub>4</sub>按一定摩尔比放入三口烧瓶中,N<sub>2</sub>保护下升温、脱水,当脱水达到理论值后,控制真空度低于6.67 Pa,继续升温至230℃,进行3 h缩聚反应.产物用适量氯仿溶解,用无水乙醇洗涤,待共聚物以白色絮状物析出后,过滤,于60℃下真空干燥,就得到如图1所示的共聚物.

1.3 结构表征与性能测试方法

<sup>1</sup>H分析采用核磁共振仪AVANCF 300 MHz(Bruker),氘代氯仿为溶剂.M<sub>n</sub>测定采用凝胶渗透色谱仪EC2006型(大连依利特分析仪器有限公司),三氯甲烷为流动相,流速0.8 mL/min,柱温40℃,聚苯乙烯为标样.TGA分析采用Q600(美国TA公司),氮气保护,温度范围20~600℃,升温速率10℃/min.DSC分析采用Q1000(美国TA

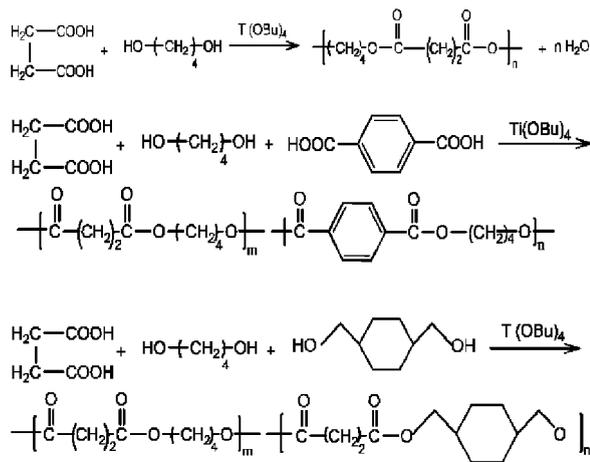


图1 PBS、PBS-co-PTA、PBS-co-CHDM的合成路线

公司),氮气保护,升温速率10℃/min,室温加热至200℃.WXR D测试采用DPMAX22200PC(日本理学株式会社),电压为40 KV,电流为40 mA,铜靶K $\alpha$ ,室温,以6°/min的扫描速率从5°到50°,步长0.02°.力学性能采用XWW-20万能试验机(承德市金建检测仪器有限公司),按照GB/T1040-92标准制作测试材料.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的结构表征

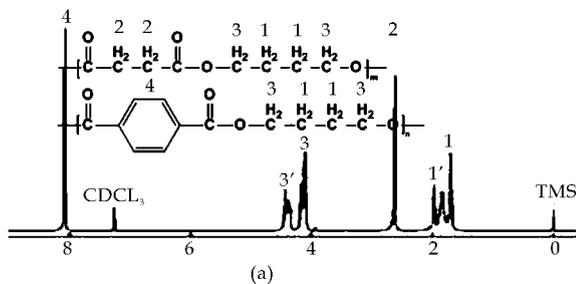


图2 共聚物PBS-co-PTA的<sup>1</sup>H-NMR谱图

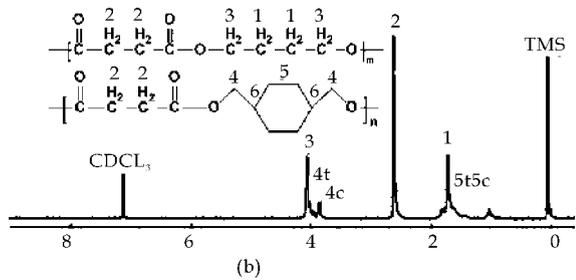


图3 共聚物PBS-co-CHAM的<sup>1</sup>H-NMR谱图

图2和3是PBS-co-PTA和PBS-co-CHDM的<sup>1</sup>H-NMR谱图,(a)图中 $\delta$ 1.71、 $\delta$ 2.63、 $\delta$ 4.12分别是BDO、SA上H的质子峰, $\delta$ 8.1的4峰为BT

单元苯环上 H 的质子峰。(b)图中  $\delta$ 4.11、 $\delta$ 3.92 是 1,4-CHDM 中靠近酯键的两个  $-\text{CH}^2-$ 上 H 的质子峰。 $^1\text{H-NMR}$ 表征了共聚物的结构,并结合方程组计算得知,所得共聚物为预期产物。

2.2 共聚物的相对分子质量及热性能

表 1 PBS-co-PTA 的  $M_n$  及其热性能

投料比 n(SA): n(PTA)	反应温 度/ $^{\circ}\text{C}$	$M_n$ ( $10^{-4}$ )	$M_w$ ( $10^{-4}$ )	$M_w/M_n$	$T_m$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_g$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_d(-2\%)$ $^{\circ}\text{C}$
100/0	230	10.65	17.85	1.67	114	-34.2	329
95/5	230	10.64	19.47	1.83	100	-37.5	313
90/10	230	8.56	15.92	1.86	102	-37.1	310
80/20	230	9.21	17.41	1.89	97	-39.0	312
70/30	230	9.62	18.47	1.92	89	-40.6	296

表 2 PBS-co-PTA 的  $M_n$  及其热性能

投料比 n(BDO): n(CHDM)	反应温 度/ $^{\circ}\text{C}$	$M_n$ ( $10^{-4}$ )	$M_w$ ( $10^{-4}$ )	$M_w/M_n$	$T_m$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_g$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_d(-2\%)$ $^{\circ}\text{C}$
100/0	230	10.65	17.85	1.67	114	-34.2	329
95/5	230	10.46	19.77	1.89	107.9	-31.6	313
90/10	230	9.20	17.66	1.92	101.1	-30.8	306
80/20	230	10.09	18.84	1.87	92	-28.7	316
70/30	230	7.97	15.46	1.94	-	-22.1	329

注: $M_n$  为相对数均分子质量, $M_w$  相对重均分子质量, $T_m$  为熔点, $T_g$  为玻璃化转变温度, $T_d$  为热分解温度。

表 1、2 表示了 PBS 及共聚物 PBS-co-PTA、PBS-co-CHDM 的  $M_n$  及其热性能参数。由表可知,随着 PTA 的增加,共聚物 PBS-co-PTA 的  $T_m$ 、 $T_g$  和  $T_d$ (失重 2%)都有所降低;而 PBS-co-CHDM 的  $T_m$ ,随 1,4-CHDM 的增加而减小,当摩尔比为 70/30 时,共聚物没有  $T_m$ ,说明形成了无定形共聚物,同时随着 1,4-CHDM 的增加,PBS-co-CHDM 的  $T_g$  由 PBS 的 -34.2 上升到 -22.1。分别采用 PTA 和 1,4-CHDM 改性,PBS 的热性能的变化趋势有所不同,尤其是两种系列共聚物的  $T_m$  变化趋势是完全相反的。这是因为 PTA 结构单元是平面结构,在分子链重新排列的过程中,其本身规则有序的构型促进了共聚物的分子链规整性,而具有立体结构的 1,4-CHDM 产生的空间效应阻碍共聚物的有序排列,影响了主链结构的对称性,使  $T_g$  升高。

2.3 共聚物的结晶性能

PBS-co-PTA 和 PBS-co-CHDM 的 WXR D 分析如图 4 和 5 所示。随着 PTA 的增加,共聚物 PBS-co-PTA 的晶体形态没有发生变化,这是由于 PBS 和 PBT 具有不同的结晶结构,二者在其组分

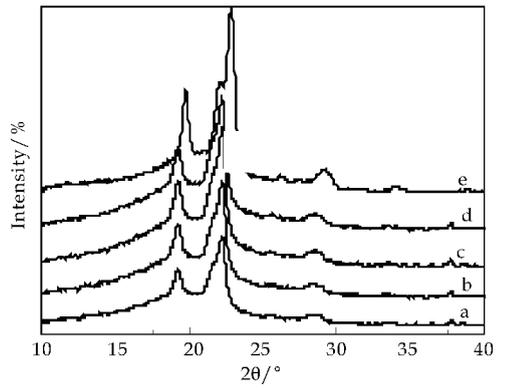


图 4 PBS 和 PBS-co-PTA 的 WXR D

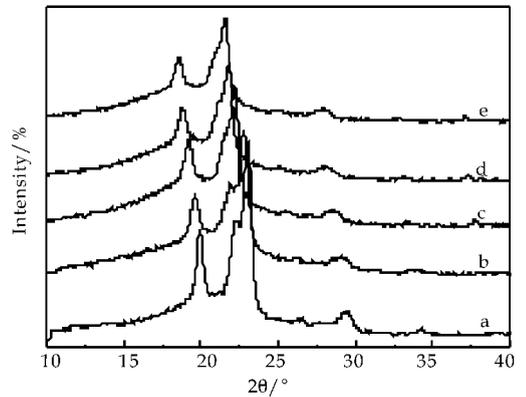


图 5 PBS 和 PBS-co-CHDM 的 WXR D

注:图 4 和图 5 中 n(SA)/n(PTA)和 n(BDO)/n(CHDM):(a) 100:0;(b)95:5;(c)90:10;(d)80:20;(e)70:30。

占优势时才能形成自己的结晶区,BT 作为非晶区存在于 PBS 的结晶结构中。但 PBS-co-PTA 的衍射峰面积逐渐增大,且衍射峰向  $2\theta$  变大的方向移动,说明结晶度和结晶尺寸均是增大的;但是,随着 1,4-CHDM 的增加,PBS-co-CHDM 的结晶度和结晶尺寸却是逐渐减小的。由此说明,在结晶形成的过程中,平面结构的 PTA 单元由于分子的规整性,促进了球晶的加速形成,使得共聚物 PBS-co-PTA 较纯 PBS 具有更高的结晶度;而具有立体构型的 1,4-CHDM,在共聚物晶体结构的排列中起到了阻碍作用,因而,使得结晶性降低。

2.4 共聚物的力学性能

表 3 PBS-co-PTA 共聚物的力学性能

投料比 n(SA): n(PTA)	弹性模量 /Mpa	屈服强度 /Mpa	断裂强度 /Mpa	断裂伸长率 /%
100/0	342.4	27.1	37.0	368.6
95/5	143.9	23.7	19.5	731.5
90/10	138.9	26.9	20.7	742.8
80/20	75.8	27.8	21.1	618.5
70/30	21.6	15.8	19.9	610.7

(下转第 57 页)



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0054-04

# 丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱的合成及抑菌活性

刘玉婷, 田智杰, 尹大伟

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

**摘要:**以二乙酰基二茂铁为原料,合成了二乙酰基二茂铁二胍脒,继而将其与丙酮反应合成了目标产物丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱. 中间体及目标产物的结构经 IR、<sup>1</sup>H NMR及元素分析得以确证. 通过体外抑菌活性研究结果表明,目标产物对大肠杆菌(*E. Coli*),金黄色葡萄球菌(*S. Aureus*),枯草杆菌(*B. Subtilis*)均有较好的抑菌活性.

**关键词:**二乙酰基二茂铁; Schiff 碱; 合成; 抑菌活性

中图分类号:O621.25

文献标识码:A

## Synthesis and antibacterial activities of acetone diacetylferrocene dihydrazone Schiff base

LIU Yu-ting, TIAN Zhi-jie, YIN Da-wei

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

**Abstract:** Diacetylferrocene dihydrazone was synthesized by diacetylferrocene and hydrazine; then acetone diacetylferrocene dihydrazone schiff base was obtained by acetone and diacetylferrocene dihydrazone. The structures of intermediate and the product were confirmed by IR, <sup>1</sup>H NMR and elemental analysis. Initial activity evaluation of intermediate and the product indicated that the product had better antibacterial activity to *E. Coli*, *S. Aureus* and *B. Subtilis*.

**Key words:** diacetylferrocene; schiff base; synthesis; antibacterial activity

### 0 引言

Schiff 碱是指由含有羰基和氨基的有机化合物缩合成含亚胺基(-CH=N-或-CR=N-)的一类化合物. 近年来含二茂铁 Schiff 碱及其金属配合物的研究开始活跃,人们对这类化合物的合成、表征、结构测定、热力学和动力学性质及抗癌、抗炎、杀菌活性等进行了大量的富有成效的研究<sup>[1-4]</sup>.

由于其结构特征,在很多领域,特别是在药学上的应用尤为引人注目. 这类化合物具有抗癌、抗病毒和抗菌的生物活性,显示出了其药用前景. 而且含二茂铁的二亚胺具有两个氮配位原子,是一类重要的过渡金属配体<sup>[5-8]</sup>. 因此合成及研究二茂铁的二亚胺具有十分重要的意义. 本文我们通过二乙酰基二茂铁与水合胍反应得到二乙酰基二茂铁二胍脒,继而将其与丙酮缩合合成了新型的含二茂铁基的

\* 收稿日期:2012-04-12

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目(2009JZ002)

作者简介:刘玉婷(1963-),女,陕西省富平县人,博士,教授,研究方向:有机合成

Schiff 碱,并通过 IR、 $^1\text{H}$  NMR 及元素分析对其结构进行了确证。

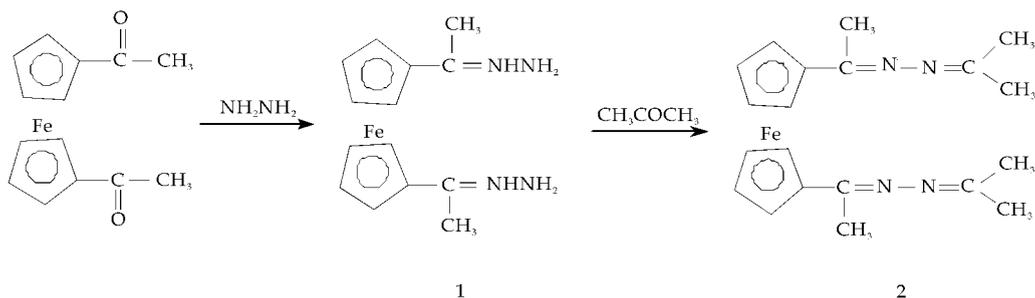


图 1 丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱的合成路线

## 1 实验部分

### 1.1 合成路线

合成路线如图 1。

### 1.2 仪器及试剂

熔点采用上海精密科学仪器有限公司 X-4 显微熔点仪;IR 谱用德国 BRUKER 公司 VECTOR-22 傅立叶红外光谱仪(KBr 压片)测定; $^1\text{H}$  NMR 谱用德国 BRUKER 公司 ADVANCE III 400 MHz 核磁共振仪(以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂,以 TMS 为内标)测定;元素分析用德国 Elemerator 公司 Vario EL III 有机元素分析仪测定。所有试剂均为市售分析纯或化学纯,使用前均按文献方法<sup>[9]</sup>处理。二乙酰基二茂铁按文献<sup>[10]</sup>方法制备,产率 89%, m. p. 126 ~ 127 °C(文献值<sup>[10]</sup> 127.5 ~ 128.5 °C)。

### 1.3 合成

#### 1.3.1 二乙酰基二茂铁二胍脒(1)的合成

在带有回流冷凝管(接有干燥管)、滴液漏斗的三口烧瓶中,加入 0.27 g(1 mmol)二乙酰基二茂铁、20 mL 乙醇及 0.5 mL 浓盐酸,油浴加热,在回流温度下,缓慢滴加含 2 mL 水合肼的 17 mL 无水乙醇溶液。用薄层色谱监测反应。反应结束后,减压蒸馏除去大部分溶剂,然后用  $2 \times 20$  mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取,合并萃取液,减压蒸馏得桔红色固体 0.24 g,产率:80.00%, m. p. 130 ~ 132 °C。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3 355, 3 208.1, 3 085.9, 1 643.3, 1 482.1, 1 126.8, 1 034.6, 833.9;  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.21 ~ 4.70(m, 8H, FcH), 1.97(s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 5.09(s, 4H,  $-\text{NH}_2$ ) 元素分析  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{FeN}_4$ , 实测值(理论值)/%: C 56.45(56.39); H6.13(6.08); N18.68(18.79)。

#### 1.3.2 丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱(2)的合成

在带有回流冷凝管(接有干燥管)、滴液漏斗的

三口烧瓶中,依次加入 0.30 g 二乙酰基二茂铁二胍脒、2 mL 丙酮以及 20 mL 无水乙醇,油浴加热回流。用薄层色谱监测反应。待反应结束后,趁热滤掉不溶物,滤液减压蒸馏得粘稠状物质。用  $V_{\text{石油醚}} : V_{\text{石醚}} = 1 : 3$  为溶剂进行重结晶,得红色固体 0.24 g,产率:63.16%, m. p. 142 ~ 143 °C。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3 102.6, 1 668.1, 1 114.5, 1 035.9, 830.6, 475.3;  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.29 ~ 4.98(m, 8H, FcH), 1.93(s, 6H,  $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 0.85, 1.24(s, 12H,  $-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) 元素分析  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{FeN}_4$ , 实测值(理论值)/%: C 63.62(63.50); H7.02(6.93); N14.72(14.81)。

### 1.4 抑菌活性测试

采用平板菌落计数法测定目标产物 Schiff 碱不同浓度的溶液对大肠杆菌(*E. Coli*),金黄色葡萄球菌(*S. Aureus*),枯草杆菌(*B. Subtilis*)的抑菌百分率。以  $V(\text{无菌生理盐水}) : V(\text{DMSO}) = 3 : 2$  为溶剂,分别配制 Schiff 碱浓度为 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的培养液及相应的 1/2, 1/3, 1/4 倍的稀释溶液进行试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二乙酰基二茂铁二胍脒的合成研究

#### 2.1.1 反应物的摩尔比对合成的影响

在反应中加入催化剂浓盐酸 0.5 mL,反应采用油浴并且油浴的温度保持在 85 °C,无水乙醇加入 20 mL,只改变二乙酰基二茂铁和水合肼的摩尔配比,研究反应摩尔比对实验产率的影响,结果见表 1。

表 1 反应物摩尔比对产率的影响

摩尔比	1:2	1:2.5	1:3	1:3.5	1:4
产率/%	61	71	80	88	81.5

由表 1 可以看出,随着反应物摩尔比的增加,

产率增加,但增加到一定比例后产率反而下降,所以最适宜反应物摩尔比为 1 : 3.5.

2.1.2 反应时间对合成的影响

以物料双乙酰基二茂铁:水合肼的摩尔比为 1 : 3.5 进行投料,加入催化剂浓盐酸为 0.5 mL,反应采用油浴并且油浴的温度保持在 85 °C,无水乙醇加入 20 mL,研究了反应时间对实验产率的影响,结果见表 2.

表 2 反应时间对实验产率的影响

反应时间/h	6	7	8	9	10
产率/%	67	78	88	82	75

由表 2 可以看出,当反应时间在 8 h 时产率最高.

2.2 丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱的波谱特征

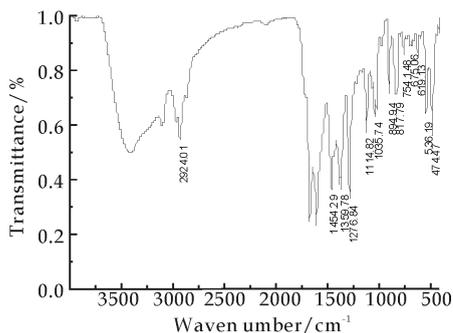


图 2 丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱(3a)红外光谱图

丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱的 IR 谱图见图 2. 由 IR 数据可知,丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱在 1 668.1 cm<sup>-1</sup>处为 C=N 的伸缩振动吸收峰,与二乙酰基二茂铁二胍脒(1 643.3 cm<sup>-1</sup>)相比发生了位移,以及在 3 355.4 cm<sup>-1</sup>, 3 208.1 cm<sup>-1</sup>为 -NH<sub>2</sub> 的对称伸缩振动吸

收峰消失了,说明生成了新 Schiff 碱. 3 050 cm<sup>-1</sup>, 1 110 cm<sup>-1</sup>, 830 cm<sup>-1</sup>, 480 cm<sup>-1</sup>左右分别为二茂铁的 μC-H, δC-H, πC-H, gFc-C 的特征吸收峰,与双乙酰基二茂铁的特征吸收峰没有太多差别,说明反应没有发生在二茂铁上.

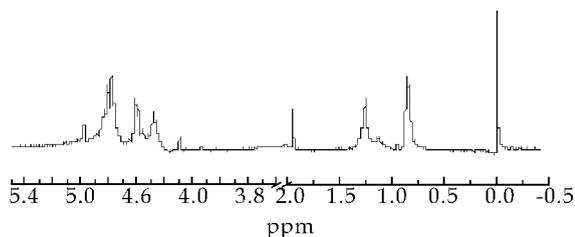


图 3 丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱<sup>1</sup>H NMR 图

丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱<sup>1</sup>H NMR 谱图见图 3,通过<sup>1</sup>H NMR 数据分析表明,在 4.29~4.98 ppm 处丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱出现了双取代环戊二烯基的 8 个质子化学位移,1.90~1.93 ppm 处出现的是 C=N 基团上甲基上的质子位移,而二乙酰基二茂铁二胍脒中 5.09 ppm 处出现的 -NH<sub>2</sub> 质子位移在目标产物中都消失了,以及目标产物在 0.85 ppm, 1.24 ppm 中出现了 -N=C(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 质子位移,说明二乙酰基二茂铁二胍脒已经反应生成了目标产物.

2.3 抑菌活性

二乙酰基二茂铁二胍脒及其丙酮 Schiff 碱对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和枯草杆菌的抑菌活性实验结果见表 3.

表 3 化合物的抑菌活性(抑菌百分率,%)

菌种	<i>E. Coli</i>				<i>S. Aureus</i>				<i>B. Subtilis</i>				
	浓度/(μg/L)	500	250	167	125	500	250	167	125	500	250	167	125
化合物 1		35.8	27.3	14.9	0.00	37.8	30.3	16.5	0.00	38.1	31.0	15.8	0.00
化合物 2		100	93.2	85.7	73.6	100	94.2	86.4	75.4	100	93.8	86.8	75.9

从表 3 可知,二乙酰基二茂铁二胍脒及其丙酮 Schiff 碱均有明显的抑菌活性,与二乙酰基二茂铁二胍脒相比,丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱的抑菌活性更高.

3 结论

本文以二乙酰基二茂铁和水合肼反应,得到二乙酰基二茂铁二胍脒,再将其与丙酮反应,得到目

标产物丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱. 讨论了合成二乙酰基二茂铁二胍脒的最佳条件(二乙酰基二茂铁与水合肼的摩尔比为 1 : 3.5;反应温度 85 °C,反应时间 8 h,产率可达 88%)及目标产物的波谱特征. 初步抑菌活性试验表明,丙酮缩二乙酰基二茂铁二胍脒 Schiff 碱对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌及枯草杆菌都有较好的抑菌活性.

## 参考文献

- [1] Ramon Bosque, Concepcion Lopez, Joaquim Sales. Substituent effects on the electrochemical behaviour of iron (II) in Schiff bases derived from ferrocene and their cyclopalladated compounds[J]. *Inorg Chim Acta*, 1996, 244: 141-145.
- [2] Zareen Akhter, Asifa Nigar, Muhammad Y. Razzaq, et al. Synthesis and physico-analytical studies of some novel ferrocenyl schiff base derivatives[J]. *J Organomet Chem*, 2007, 692: 3 542-3 546.
- [3] M. D. Jones, M. F. Mahon. Synthesis of Rh(I) diamine complexes and their exploitation for asymmetric hydrogen transfer processes[J]. *J Organomet Chem*, 2008, 693: 2 377-2 382.
- [4] E. Bullita, U. Casellato, F. Ossola, et al. Synthesis, X-ray structural determination and Mossbauer characterization of Schiff bases bearing ferrocene groups, their reduced

analogues and related complexes[J]. *Inorg Chim Acta*, 1999, 287: 117-133.

- [5] 李文先,刘英平,郑玉山,等. 二茂铁甲醛双缩三乙四胺西佛碱与过渡金属配合物的合成表征及抑菌活性研究[J]. *内蒙古大学学报(自然科学版)*, 1998, 29(2): 192-195.
- [6] 李文先,郑玉山. 二茂铁甲醛双缩二乙三胺西佛碱与过渡金属配合物的合成及抑菌活性的研究[J]. *内蒙古大学学报(自然科学版)*, 1996, 27(6): 797-800.
- [7] 李文先,刘英平,孙元洪,等. 二茂铁甲醛缩胺基硫脲西佛碱与铜、钴配合物的合成表征及抑菌活性的研究[J]. *内蒙古大学学报(自然科学版)*, 1998, 29(3): 376-380.
- [8] 尹 瑜. 含二茂铁基新型 Schiff 碱配体及其过度金属配合物的合成、表征及抑菌活性研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [9] Armarego W L E, Chai C L L. Purification of laboratory chemistry fifth edition[M]. US: Elsevier Science, 2003.
- [10] 张洪云,陈东立,贾汉东,等. 提纯单、双乙酰基二茂铁的新方法[J]. *化学世界*, 1991, (2): 63-64.

(上接第 53 页)

表 4 PBS-co-CHDM 共聚物的力学性能

投料比 n(BDO) : n(CHDM)	弹性模量 /Mpa	屈服强度 /Mpa	断裂强度 /Mpa	断裂伸长率 /%
100 : 0	342.4	27.1	37.0	368.6
95 : 5	250.7	20.8	45.4	690.7
90 : 10	241.1	17.7	30.3	570.4
80 : 20	134.3	8.1	31.1	793.1
70 : 30	2.36	1.9	23.1	1 232

表 3 和表 4 为共聚物的力学性能参数. 结果表明: 共聚物 PBS-co-PBT 的弹性模量随 PTA 的增加而减小, 而断裂伸长率是先增加后减少, 相比 PBS 均聚物, 经过改性后的每种比例的 PBS-co-PTA 柔韧性都较好. 表 4 显示, 随着 1,4-CHDM 的增大, PBS-co-CHDM 的弹性模数、屈服应力和压缩应力基本都是逐步减小的, 但是当 1,4-CHDM 的摩尔量增至 30% 时, 其断裂伸长率可达到 PBS 的 3 倍, 说明共聚物 PBS-co-CHDM 比 PBS-co-PTA 具有更好的柔韧性.

## 3 结束语

(1) 采用苯环结构的 PTA 改性 PBS, 随着 PTA 的增加, PBS-co-PTA 的结晶度是增大的,  $T_g$  逐渐降低.

(2) 采用六元环的 1,4-CHDM 改性 PBS, 随着 1,4-CHDM 的增加, PBS-co-CHDM 的结晶度是降低的,  $T_g$  却逐渐上升.

(3) PBS-co-CHDM 中 1,4-CHDM 增至 30% 时, 其断裂伸长率可达到 PBS 的 3 倍, 说明共聚物 PBS-co-CHDM 比 PBS-co-PBT 具有更好的柔韧性.

## 参考文献

- [1] 孙桂香, 罗 勇, 陆平晔. 生物降解 PBS 聚酯的改性研究进展[J]. *高分子通报*, 2011, (2): 102-106.
- [2] Tadashi Yokohara, Masayuki Yamaguchi. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44: 677-685.
- [3] 张 敏, 黄继涛, 崔春娜, 等. PBS/PHB 聚酯材料的生物降解性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(7): 43-46.
- [4] Patrick Frohberga, Markus Pietzschb, Joachim Ulricha. Effect of crystalline substances in biodegradable films[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, 37 (1): 468-473.
- [5] Akihiro Oishi, Min Zhang, Kazuo Nakayama, et al. Synthesis of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate) including diglycollate moiety[J]. *Polymer Journal*, 2006, 38(7): 710-715.
- [6] 段久芳, 郭宝华. 新型丁基聚丁二酸丁二醇酯的制备[J]. *现代化工*, 2009, 29(5): 50-51.
- [7] 张 敏, 丁芳芳, 余栋才. 秸秆纤维对 PBS 复合材料的性能影响研究[J]. *塑料工业*, 2009, 37(12): 40-43.
- [8] CHEN Guo-qiang. Introduction of bacterial plastics PHA, PLA, PBS, PE, PTT, and PPP[M]. Beijing: Natural Functions and Applications, 2010.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0058-03

# 纳米 ZnO 粒子的溶胶凝胶制备及抗菌活性研究

 胡亚微<sup>1</sup>, 贺惠蓉<sup>1</sup>, 张弘弛<sup>1</sup>, 马养民<sup>1</sup>, 顾鑫<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 太仓中化环保化工有限公司, 江苏 太仓 215433)

**摘要:**采用溶胶凝胶法制备了纳米 ZnO 粒子, 通过 XRD、SEM 对所制备粉体颗粒的物相组成以及表面形貌进行表征, 并且通过 K-B 纸片扩散法研究了抗菌性能, 并对比了紫外光照前后的抗菌性能. 结果表明, 所制备的 ZnO 纳米粒子粒径约为 200 nm 左右, 显示优良的抗菌活性, 未经紫外光照对大肠杆菌(*Escherichia coli*)和金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)的抑菌圈达到 18~22 mm, 并对其机理做了初步探讨.

**关键词:**溶胶凝胶法; 纳米氧化锌粒子; 抗菌活性

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

## Fabrication and antibacterial activity of ZnO nano particles through Sol-gel method

 HU Ya-wei<sup>1</sup>, HE Hui-rong<sup>1</sup>, ZHANG Hong-chi<sup>1</sup>, MA Yang-min<sup>1</sup>, GU Xin<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry &amp; Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science &amp; Technology, Xi'an 710021, China; 2. Sinochem Environmental Protection Chemicals (Taicang) Co., Ltd., Taicang 215433, China)

**Abstract:** ZnO nano particles were fabricated through sol-gel method. The phase, the crystallographic structure and the surface topography of the ZnO were characterized by XRD and SEM. The antibacterial activities of the ZnO particles before and after ultraviolet irradiation were performed by the K-B disk diffusion method. The results show that the ZnO nano particles prepared with sizes about 200 nm display great antibacterial activity, which show strong antibacterial activity with inhibition zone diameter of 18 to 22 mm against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* without ultraviolet irradiation. The mechanism of ZnO antibacterial activity is discussed.

**Key words:** Sol-gel method; ZnO nano particles; antibacterial activity

### 0 引言

近年来,随着人们对卫生环境的要求日益提高,抗菌材料受到了广泛的关注. 抗菌材料是指本身具有杀灭或抑制微生物功能的一类新型功能材料,而抗菌材料可分为无机抗菌剂、有机抗菌剂两大类. 常用的无机抗菌剂大部分是利用银、铜、锌等金属本身所具有抗菌能力的材料,通过物理吸附或

离子交换等方法,将银、铜、锌等金属(或其离子)固定在沸石、硅胶等多孔材料的表面制成抗菌剂,然后将其加入到制品中获得具有抗菌性的材料<sup>[1-3]</sup>. 而 TiO<sub>2</sub>、ZnO、ZnS 等则属于另一类新型的无机抗菌剂——即光催化型无机抗菌剂,这一类半导体氧化物需要在光照条件下,吸光后产生大量的活性基团来抑制细菌的生长和繁殖. 无机抗菌材料在纺织品、卫生洁具等方面均有很重要的应用,但是目前

\* 收稿日期:2012-04-11

基金项目 陕西省自然科学基金项目(2011JQ2009);陕西省教育厅项目(11JK0561);高等学校博士学科点专项科研基金新教师类自助课题(20116125120004);陕西科技大学博士科研启动基金(BJ10-22)

作者简介:胡亚微(1980—),女,陕西省西安市人,博士,讲师,研究方向:无机非金属材料

国内外文献报道的这一系列抗菌材料一般采用共沉淀法或浸渍法制备,且均需经过紫外光照才能发挥其抗菌性能,因而其应用也受到限制<sup>[4-6]</sup>。为了突破这一材料应用的局限,提高这类无机材料的抗菌性能,本文采用溶胶凝胶法制备了 ZnO 纳米粒子,不需经过紫外光照即可显示优良的抗菌性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

(1)制备 ZnO 化学试剂为: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (AR,天津市天力化学试剂有限公司);无水乙醇 (AR,天津市河东区红岩试剂厂);聚乙烯吡咯烷酮 (PVP,AR,天津市科密欧化学试剂厂)。

(2)指示菌株及来源:革兰氏阳性菌:金色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis* (Ehrenberg) Cohn);革兰氏阴性菌:大肠杆菌 (*Escherichia coli*)、绿脓杆菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)。以上菌种由陕西科技大学生命学院微生物实验室提供。

(3)培养基:细菌指示菌培养基为牛肉膏蛋白胨培养基,主要成分为:蛋白胨 10 g,牛肉膏 5 g,氯化钠 5 g,琼脂 10 g,蒸馏水 1 000 mL,调 pH 值至 7.2~7.4,灭菌条件为 121 °C、30 min。

(4)菌悬液使用试剂:磷酸盐缓冲液 [PBS, 0.03 mol · L<sup>-1</sup>, pH (7.2~7.4)];磷酸氢二钠 (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 无水) 2.83 g,磷酸二氢钾 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 1.85 g,非离子表面活性剂吐温-80 1.0 g、蒸馏水 1 000 mL,调 pH 值至 7.2~7.4。

(5)样品表征:ZnO 粉末的物相组成和晶型结构采用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-3c 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) (铜靶,电压 40 kV,电流 35 mA,扫描范围:30°~75°) 进行表征;薄膜的表面形貌通过日本 JOEL 公司生产的 JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜 (SEM,加速电压 15 kV,电流 10 μA) 进行观察。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 ZnO 的制备

取 0.1 g PVP 溶于 8 mL 无水乙醇中,室温条件下采用磁力搅拌器搅拌 1 h,得到溶液 a。称取 2.98 g 六水合硝酸锌 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 溶于 2 mL 去离子水中,待其完全溶解,缓慢加入到溶液 a 中,室温搅拌 8~10 h,得到溶胶 b。于 120 °C 烘箱干燥后,放入马弗炉中以 16 °C · min<sup>-1</sup> 的升温速度升至 500 °C,并保温 2 h,自然冷却后取出、研磨,

得到 ZnO 粉体。

#### 1.2.2 抗菌实验

(1)菌悬液的制备。无菌条件,取冷冻保藏的各测试菌种各接种于营养琼脂斜面培养基上,于恒温培养箱中,在 37 °C 下培养 18~24 h 后作为活化的供测试用的菌种。用灭菌的竹签将活化的菌种,加入已灭菌的 PBS 缓冲液的锥形瓶中,振荡使细菌悬浮均匀,制成菌悬液,菌悬液浓度约为 10<sup>7</sup> cfu · mL<sup>-1</sup>。

(2)供试样品的制备。取一定量 ZnO 粉体颗粒,在无菌条件下超声分散于无水乙醇中,将已灭菌滤纸片浸入到样品的悬浮液中,静置。无水乙醇完全挥发后,在滤纸片上自然沉积得到供抗菌试验的 ZnO 样品。

(3)抗菌性能测试。取配置好的菌悬液 0.1 mL,用灭菌涂布器反复在已凝固的平面培养基表面推移,使表面菌悬液均匀分布。用镊子轻取制备的 ZnO 样品,置于上述处理过的平面培养基上,在 37 °C 恒温箱中培养 18~24 h 后,观察 ZnO 的抗菌效果,测量其抑菌圈的直径。为了保证实验的可重复性,每个样品在相同的条件下做 3 个平行实验。

## 2 结果与讨论

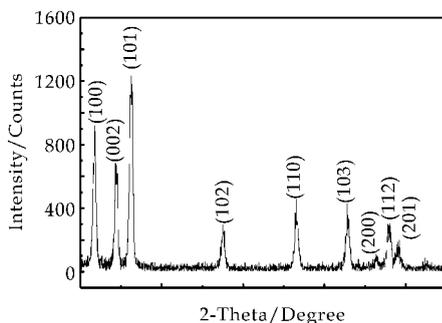


图 1 ZnO 粉末的 XRD 图

### 2.1 XRD 分析

图 1 为所得 ZnO 粉末的 XRD 图谱。由图看出,所得 ZnO 粉末的 XRD 谱图中的峰位与六方晶系纤锌矿结构的 ZnO (结构索引卡片 No. 65-3411) 相吻合,分别对应 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201) 晶面。谱图中没有任何杂质衍射峰出现,且衍射峰尖锐,说明所得产物为纯的纤锌矿 ZnO 结构。

### 2.2 SEM 分析

图 2 为所得 ZnO 粉末放大 30 000 倍和 5 000 倍的 SEM 照片。30 000 倍的电镜观察发现,经过 500 °C 热处理后的 ZnO 粉末颗粒大小基本均匀,

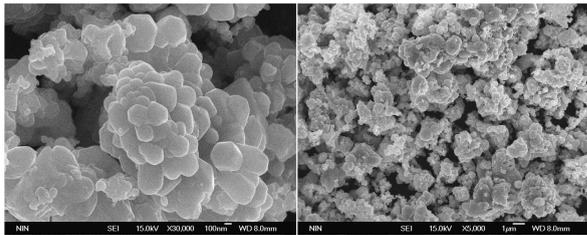


图 2 ZnO 粉末的 SEM 图

粒径约为 200 nm 左右. 而从低倍的电镜照片可以看出, ZnO 纳米颗粒有明显的团聚现象, 团聚颗粒大小约 1~3 μm.

2.3 抗菌活性分析

经溶胶凝胶法制备 ZnO 纳米粒子抗菌实验照片如图 3, 并将抗菌性能结果列于表 1. 从表中看出, ZnO 纳米粒子具有很好的抗菌活性, 且对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌均有抗菌效果. 据文献报道, 这一类物质在没有掺杂或复合时对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌基本上无抗菌活性[7]. 而紫外光照前后对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的透明抑菌圈可达到 13~17 mm[8]. 在本文中, 通过对比紫外光照前后的 ZnO 纳米粒子的抗菌活性, 看出样品在未经紫外光照射时的抗菌活性比文献值有所提高, 对大肠杆菌的抑菌圈最大可达到 21.5 mm, 且未经过紫外光照的样品的抗菌活性比紫外光照后样品有明显的增强, 表明 ZnO 在可见光照下即可表现

优良的抗菌活性, 提高了 ZnO 作为抗菌材料的应用性.

表 1 ZnO 纳米粒子抗菌性能结果

	抑菌圈/mm	
	未经紫外光照	紫外光照后
大肠杆菌	21.5	18.7
绿脓杆菌	15.4	13.9
枯草芽孢杆菌	19.6	12.0
金色葡萄球菌	17.5	16.8

ZnO 性质稳定, 不同于溶出型无机抗菌剂通过离子随水扩散与微生物接触发生杀菌作用, 但其在光照条件下产生的活性氧类物质已经被证实是一种抗菌物质[9-11]. Sawai 等人发现 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是 ZnO 产生抗菌性能的主要活性物质[12-14], 且 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产量对抗菌性能有重要的影响. 有文献报道, ZnO 体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产生, 主要是由于纳米结构的晶格失配合悬空键引起的表面化学吸附, 经过多步骤的中间过渡亚稳态结构[15], 释放出高活性物质(或基团). 可能的产生机理如下[16]:

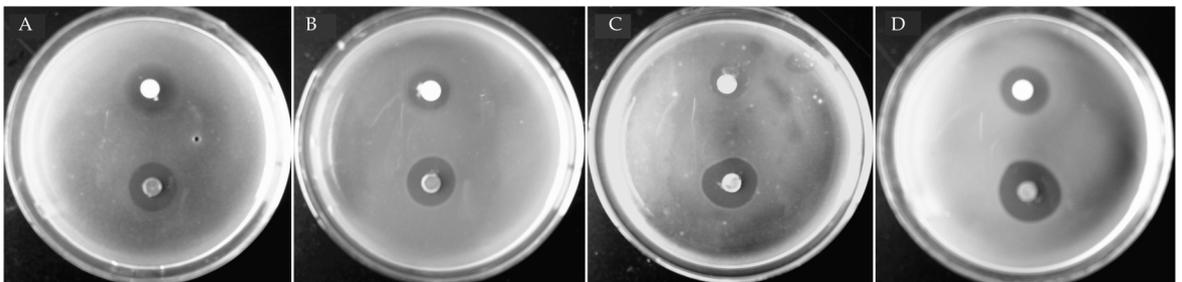
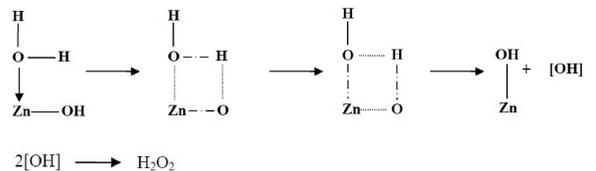


图 3 紫外光照前后的 ZnO 样品对 4 种细菌的抗菌实验照片

培养皿上方样品为经过紫外光照射 3 h 后的 ZnO 样品, 下方为未经过紫外光照的样品

(A: 大肠杆菌 B: 枯草芽孢杆菌 C: 绿脓杆菌 D: 金黄色葡萄球菌)

针对紫外光照前后抗菌活性的不同, 可能是羟基自由基等活性物质在光照下加速产生, 而活性物质之间往往存在相互转化或干扰, 导致 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产量变化[16].

3 结论

采用溶胶凝胶法制备了 ZnO 纳米粒子, 粒径约为 200 nm, 所制备的 ZnO 纳米粒子在抗菌性能测试中显示出特殊的抗菌性. 传统方法制备的 ZnO 粉体颗粒需经过紫外光照才能发挥其抗菌性

能, 而本实验中采用溶胶凝胶法制备的 ZnO 纳米粒子, 不需紫外光照射就具有较强的抗菌性能(未经过紫外光照的样品对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抗菌圈均达到 19 mm 以上), 提高了 ZnO 作为抗菌材料的应用范围.

参考文献

[1] 周晓谦, 周文淮. 纳米二氧化钛的光催化特性及应用进展[J]. 辽宁化工, 2002, 31(10): 448-451.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0061-04

# 双层聚吡咯/普鲁士蓝复合膜的制备与性能研究

宋诗稳<sup>1,2</sup>, 甄延忠<sup>1</sup>, 于浩<sup>2\*</sup>, 张军<sup>2</sup>

(1. 延安大学 能源与环境工程学院, 陕西 延安 716000; 2. 延安大学 化学与化工学院, 陕西 延安 716000)

**摘要:**采用层层电沉积方法制备了双层聚吡咯/普鲁士蓝复合膜修饰复合陶瓷碳电极(D-Ppy/PB/CCE),采用循环伏安法和计时安培法研究了修饰电极对过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)的电催化性能,并优化了制备修饰电极的实验条件.结果表明,第一层Ppy膜提高了PB在电极表面的分散性;第二层Ppy膜的存在极大地提高了修饰电极的化学及电化学稳定性.该修饰电极对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的还原有良好的电催化活性,安培法检测H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的线性范围为 $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-3}$  mol/L,检出限为 $6.5 \times 10^{-7}$  mol/L,灵敏度为 $3\,593.2 \mu\text{A}/(\text{mmol/L})\text{cm}^2$ .

**关键词:**普鲁士蓝;聚吡咯;电催化活性;膜修饰电极;电沉积

中图分类号:O657.1

文献标识码:A

## Preparation and properties of double Ppy/PB composite film

SONG Shi-wen<sup>1,2</sup>, ZHEN Yan-zhong<sup>1</sup>, YU Hao<sup>2\*</sup>, ZHANG Jun<sup>2</sup>

(1. Coll. of Energy and Environment Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China; 2. Coll. of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

**Abstract:** A modified electrode based on double polypyrrole intercalative Prussian blue film was developed. The D-Ppy/PB complex was prepared via a three-step potential cycling method with two Ppy films as the first and third layer and PB film in the middle, and was used to modify composite ceramic electrode (CCE). The electrocatalytic performance of D-Ppy/PB/CCE was investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry, and the experimental conditions for the preparation of D-Ppy/PB/CCE were optimized. The results showed that the first layer of Ppy film was convenient for the preparation of uniform PB with good adhesion. Additionally, the second layer of Ppy film was capable of improving the stability of the electrode. The D-Ppy/PB/CCE exhibited high electrocatalytic activity towards the reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the range of  $2.0 \times 10^{-6}$  to  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/L with a detection limit of  $6.5 \times 10^{-7}$  mol/L, and the sensitivity was  $3\,593.2 \mu\text{A}/(\text{mmol/L})\text{cm}^2$ .

**Key words:** Prussian blue; polypyrrole; electrocatalytic activity; film modified electrode; electrodeposition

## 0 引言

多核金属铁氰化物(MHCF)是一类重要的微

溶金属混合价态化合物,利用MHCF极强的电催化活性以提高测定方法的灵敏度和选择性引起了电化学工作者的兴趣<sup>[1-7]</sup>.从同时含有目标金属离

\* 收稿日期:2012-04-12

基金项目:陕西省教育厅自然科学基金(09JK829);延安大学自然科学基金专项基金(YD2011-24)

作者简介:宋诗稳(1984—),女,辽宁省抚顺市人,助理实验师,研究方向:分析化学

子、铁氰化钾及支持电解质阳离子的混合溶液中,利用电化学方法在线电沉积是制备 MHCF 修饰电极最常用的方法.但其生成速率较快易团聚,故采用上述方法难以得到均匀致密的 MHCF 膜,这直接影响了电极的稳定性及电催化活性.自从 Diza<sup>[8]</sup>采用电化学方法制备出导电聚吡咯(Ppy)膜以来,Ppy 修饰电极引起了人们的广泛关注<sup>[9-12]</sup>,利用 Ppy 可以导电的特点,可通过化学衍生等手段引入活性基团,调控聚合物分子与 MHCF 间的相互作用,以提高 MHCF 在电极表面的分散性以及修饰电极的稳定性<sup>[13]</sup>.

本文以 Ppy/CCE 为基础电极,采用循环伏安法制备了 Ppy/PB 复合膜,为进一步改善修饰电极的稳定性,采用聚合物涂层保护法,在复合膜表面沉积了第二层 Ppy 膜,制得了双层-Ppy/PB 修饰的复合陶瓷碳电极,并研究了该修饰电极对  $H_2O_2$  的电催化活性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

LK98BII 型电化学工作站(天津市兰力科公司).采用三电极系统电化学池,以修饰电极为工作电极,铂丝电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极.文中电位值均是相对于饱和甘汞电极的电位.甲基三甲氧基硅烷(MTMOS,杭州硅宝化工),吡咯(国药集团化学试剂公司),使用前在氮气保护下连续两次蒸馏提纯,置于冰箱中避光保存.其余试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水.

### 1.2 电极的制备

#### 1.2.1 单层-Ppy/PB/CCE 的制备

裸 CCE 的制备参考 Lev 等人工作<sup>[14]</sup>.将处理好的 CCE 浸入  $1.5 \times 10^{-2}$  mol/L Py+0.10 mol/L KCl (pH=1.0) 中,以 50 mV/s 的扫速,在 -0.3~0.8 V 范围内循环 8 圈,清洗电极后于  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L  $FeCl_3$ + $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L  $K_3Fe(CN)_6$ +0.10 mol/L KCl (pH=1.0) 中,在 0.8~-0.2 V 范围内,以 50 mV/s 的扫速循环 4 圈沉积 PB,电极记为 S-Ppy/PB/CCE.

#### 1.2.2 双层-Ppy/PB/CCE 的制备

将 S-Ppy/PB/CCE 置于  $1.5 \times 10^{-2}$  mol/L Py+0.10 mol/L KCl (pH=1.0) 中,以 50 mV/s 扫速于 -0.3~0.8 V 范围内循环 2 圈,电极记为 D-Ppy/PB/CCE.

### 1.3 实验方法

动力学计时安培实验:以修饰电极为工作电极,控制工作电位为一定值,向连续搅拌的溶液中每隔一定时间加入一定量  $H_2O_2$ ,记录  $i-t$  曲线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 D-Ppy/PB/CCE 的电化学沉积

采用循环伏安法在 CCE 表面沉积了 Ppy 膜.当电位超过 0.8 V 后,氧化峰电流明显增大,这来源于 Py 单体在电极表面的氧化聚合,沉积后电极表面生成一层均匀致密的蓝色薄膜.图 1(A)为 Ppy/CCE 表面沉积 PB 的 CV 曲线.图中 0.3 V 处的氧化还原峰来源于  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  电对在电极表面的氧化还原,0.15 V 处的氧化还原峰来源于 PB 电对的氧化还原.随着扫描圈数的增加,PB 氧化还原峰逐渐增大,当循环圈数达到 4 圈时,0.15 V 处氧化还原峰电流增加缓慢,故选择 PB 沉积圈数为 4 圈.为了提高修饰电极的稳定性,在 S-Ppy/PB/CCE 表面沉积了第二层 Ppy 膜(如图 1B 所示).当第二层 Ppy 膜沉积圈数过多时,电极导电性降低且背景电流增大,故选择第二层 Ppy 膜的沉积圈数为 2 圈.

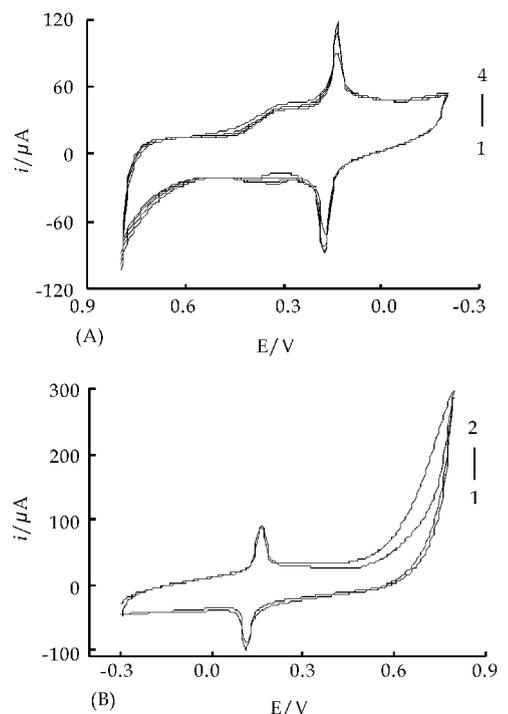


图 1 D-Ppy/PB/CCE 的沉积图

由图 2 可以看出,在 0.10 mol/L KCl 中,当扫速为 5 mV/s 时,修饰电极在 CV 曲线上出现一对氧化还原峰(式量电位 0.15 V),阴、阳极峰电流比值约为 1,表明该电极反应为一准可逆过程.根据

Laviron 理论<sup>[15]</sup>, 在一定扫速范围内  $\Delta E_p(E_p-E^0)$  与  $\ln v$  呈线性关系, 求得电子转移系数( $\alpha$ )和电极反应速率常数( $k_s$ )分别为 0.42 与  $9.44 \text{ s}^{-1}$ .

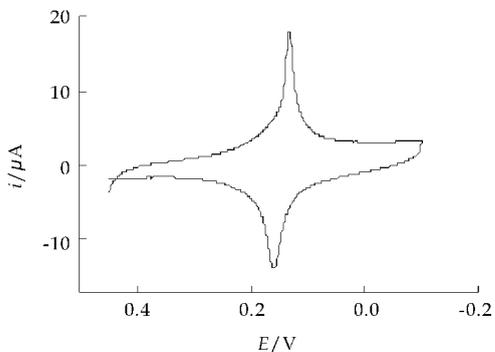


图 2 D-Ppy/PB/CCE 的循环伏安图

### 2.2 计时安培实验

采用计时安培法测定了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的扩散系数及异相催化反应的速率常数<sup>[16,17]</sup> (如图 3 所示). 由图可知, 当  $t^{-1/2}$  在 0.5~1.0 范围内时,  $i-t^{-1/2}$  呈线性关系, 以这些线性关系的斜率对  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度作图所得直线斜率为 18.19, 则扩散系数为  $2.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . 另外, 由计时安培实验估测了电子递质与底物间催化反应的异相催化反应速率常数.  $i_{\text{cat}}/i_{\text{L}}-t^{1/2}$  曲线斜率与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度平方根作图所得直线斜率为 69.93 ( $t^{1/2}: 1.4 \sim 2.0$ ), 则异相催化反应速率常数为  $1.56 \times 10^3 \text{ L/mol s}$ .

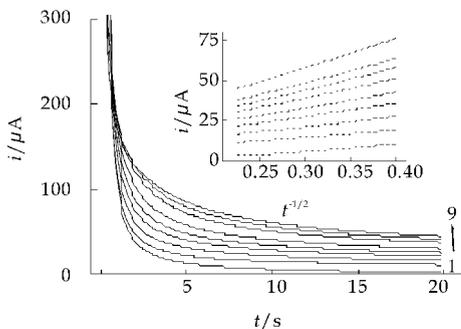


图 3 D-Ppy/PB/CCE 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  中的计时安培曲线

$c(\text{H}_2\text{O}_2) 1 \sim 9: 0.00, 1.96, 2.91, 3.85, 4.76, 5.66, 6.54, 7.41, 8.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $E: 0.45 \sim 0.10 \text{ V}$

### 2.3 线性范围及检出限

在优化的实验条件下, 动力学安培法电流响应与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度在  $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  ( $r = 0.9977$ ) 范围内呈线性关系, 检出限为  $6.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ , 灵敏度为  $3593.2 \mu\text{A}/(\text{mmol/L}) \text{ cm}^2$ , 响应时间小于 5 s (如图 4B 所示). 采用动力学安培实验研究了第二层 Ppy 对修饰电极稳定性

的影响, 由图可知, 在 D-Ppy/PB/CCE 上 (如图 4b 所示), 修饰电极检测  $\text{H}_2\text{O}_2$  的灵敏度略有降低, 稳定性却得到了极大提高.

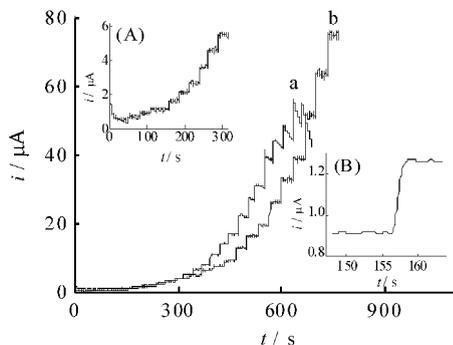


图 4 修饰电极的安培响应

工作电位:  $-0.05 \text{ V}$ , 底液:  $0.10 \text{ mol/L PBS H}_2\text{O}_2$  加入量:  $2.0 \times 10^{-5}, 5.0 \times 10^{-5}, 1.0 \times 10^{-4}, 2.0 \times 10^{-4}, 5.0 \times 10^{-4}, 1.0 \times 10^{-3}, 2.0 \times 10^{-3} \text{ mmol}$  各 3 次

### 2.4 修饰电极的稳定性和重现性

在优化的实验条件下, 对  $0.1 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  连续平行测定 10 次的相对标准偏差为 6.4%. 电极于室温下放置 30 d 后重新进行测试, 其对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的响应电流几乎不变, 表明该修饰电极对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的测定具有较好的稳定性和重现性.

### 3 结束语

采用循环伏安法制备了 D-Ppy/PB/CCE 修饰电极, 研究了该电极的电催化性能. 结果表明: 第一层 Ppy 膜的存在可调控聚合物分子与 PB 间的作用, 从而提高 PB 在电极表面的分散性. 第二层 Ppy 膜的涂层保护作用极大地提高了修饰电极的化学及电化学稳定性. 该修饰电极具有响应时间短、价格低廉和表面容易更新等特点, 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的还原表现出良好的电催化活性, 在生物电化学传感器制作方面具有潜在的应用价值.

### 参考文献

[1] Arduini F., Cassisi A., Amine A., et al. Electrocatalytic oxidation of thiocholine at chemically modified cobalt hexacyanoferrate screen-printed electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 626(1): 66-74.  
 [2] Abbaspour A., Khajehzadeh A., Ghaffarinejad A.. Electro-catalytic oxidation and determination of hydrazine on nickel hexacyanoferrate nanoparticles-modified carbon ceramic electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 631(1): 52-57.  
 [3] Sheng Q. L., Luo K., Zheng J. B., et al. Enzymatically

- induced formation of neodymium hexacyanoferrate nanoparticles on the glucose oxidase/chitosan modified glass carbon electrode for the detection of glucose[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, 24(3): 429-434.
- [4] Liu Y., Chu Z. Y., Zhang Y. N., et al. Amperometric glucose biosensor with high sensitivity based on self-assembled Prussian blue modified electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(28): 7 490-7 494.
- [5] 胡 荣, 双雅琼, 李 伟, 等. 普鲁士蓝/多壁碳纳米管修饰电极测定维生素 C[J]. *分析试验室*, 2009, 28(7): 61-64.
- [6] Yang M. H., Jiang J. H., Lu Y. S., et al. Functional histidine/nickel hexacyanoferrate nanotube assembly for biosensor applications[J]. *Biomaterials*, 2007, 28(23): 3 408-3 417.
- [7] 余淑娟, 张云怀, 肖 鹏, 等. 基于纳米铁氧化镍修饰二氧化钛纳米管阵列电极的非酶葡萄糖传感器[J]. *分析化学*, 2012, 40(2): 313-316.
- [8] Diaz A. F., Kanzawa K. K., Gardini G. P. Conducting poly-N-alkylpyrrole polymer films[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1982, 133(2): 233-239.
- [9] 鲁理平, 王 飞, 康天放, 等. 过氧化聚吡咯修饰金电极研究全氟化合物对核糖核酸的损伤[J]. *分析化学*, 2011, 39(3): 392-396.
- [10] 刘利兵, 庞月红, 钱 和, 等. 毛细管电泳-多壁碳纳米管/聚吡咯/磷酸修饰电极电化学检测饮用水中的溴酸根[J]. *分析科学学报*, 2011, 27(4): 479-482.
- [11] Tian Y., Wang J. X., Wang Z. Solid phase extraction and amperometric determination of nitrite with polypyrrole nanowire modified electrodes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 104(1): 23-28.
- [12] Daizaf A. F., Castllo J. I. A polymer electrode with variable conductivity: polypyrrole[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1980, 14(9): 397-398.
- [13] Zou X. Q., Shen Y., Peng Z. Q. Preparation of a phosphor-polyoxomolybdate  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  doped polypyrrole modified electrode and its catalytic properties[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 566(1): 63-71.
- [14] Tsionsky M., Gun G., Glezer V., et al. Sol-gel-derived ceramic-carbon composite electrodes: introduction and scope of applications[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(10): 1 747-1 753.
- [15] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1979, 101(1): 19-28.
- [16] Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods, fundamentals and applications* [M]. 2nd Edition, New York: Wiley, 2001: 163.
- [17] Pournaghi-azar M. H., Sabzi R. Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyano-nitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine[J]. *Journal of Electro-analytical Chemistry*, 2003, 543(2): 115-125.

(上接第 60 页)

- [2] 陈仪本, 欧阳友生, 黄小荣. *工业杀菌剂* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [3] Barringer E A, Bowen H K. Formation, packing and sintering of monodisperse  $TiO_2$  Powders[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, 65(3): 199-201.
- [4] 黄岳元, 米 钰, 郭人民, 等.  $TiO_2/Ag$  抗菌材料[J]. *西北大学学报*, 2003, 33(5): 566-568.
- [5] 杨 毅, 邓国栋, 尹 强, 等. 纳米  $TiO_2/SiO_2$  复合食品抗菌材料[J]. *精细化工*, 2001, 18(12): 703-706.
- [6] 季君晖, 史维明. *抗菌材料* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] 李艳琼, 余 巍, 张俊敏, 等.  $Ag/TiO_2$  纳米复合材料的结构及抗菌性能研究[J]. *贵金属*, 2011, 4(32): 24-28.
- [8] 鞠剑峰, 李澄俊, 徐 铭. 纳米  $Ag/TiO_2$  复合材料的抗菌性能[J]. *精细化工*, 2005, 22(1): 59-61.
- [9] 朱文君.  $ZnO$  抗菌性能及机理研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2010.
- [10] 罗菊仙, 赵中一. 半导体多相光催化氧化技术在环境保护中的应用研究进展[J]. *中国地质大学学报*, 2000, 25(5): 536-541.
- [11] Sawai J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders ( $ZnO$ ,  $MgO$  and  $CaO$ ) by conductimetric assay[J]. *J. Microbiol. Methods*, 2003, 54: 177-182.
- [12] Sawai J, Igarashi H, Hashimoto A, et al. Evaluation of growth inhibitory effect of ceramics powder slurry on bacteria by conductance method[J]. *J. Chem. Eng. Japan*, 1995, 25: 288-293.
- [13] Sawai J, Kawada E, Kanou F, et al. Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity[J]. *J. Chem. Eng. Japan*, 1996, 29: 627-633.
- [14] Sawai J, Kojima H, Igarashi H, et al. Escherichia coli damage by ceramic powder slurries[J]. *J. Chem. Eng. Japan*, 1997, 30: 1 034-1 039.
- [15] 黄开辉, 万惠霖. *催化原理* [M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [16] 朱文君, 徐晓玲, 周祚万. 不同形貌  $ZnO$  悬浮液中  $H_2O_2$  的定量检测[J]. *功能材料*, 2010, 11(41): 1 970-1 973.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0065-05

# 低渗透双重介质油藏试井解释模型

张艳玉, 李卫东, 崔国亮, 李素芹

(中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266555)

**摘要:**低渗透油藏不仅渗透率低,储层存在一定的应力敏感性,而且原油在地层中的流动不满足达西定律,其渗流必须克服一定的启动压力梯度才能流动.针对这些特点,引入渗透率模数表示介质变形对渗透率的影响,考虑原油的非达西流动,建立了低渗透双重介质油藏试井解释模型,采用数值方法进行求解,绘制压力和压力导数双对数曲线.结果表明:低渗透双重介质油藏的压力和压力导数双对数曲线不存在0.5水平直线段,而是呈现为上翘的曲线,并且对后期压力响应影响起主要作用的是裂缝的启动压力梯度和渗透率模数.

**关键词:**低渗透油藏;启动压力梯度;渗透率模数;试井;双重介质

**中图分类号:**TE348

**文献标识码:**A

## Well test interpretation model for dual media low permeability reservoir

ZHANG Yan-yu, LI Wei-dong, CUI Guo-liang, LI Su-qin

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

**Abstract:** There exists not only low permeability and certain stress sensitivity in low-permeability reservoirs, but the oil flow in the formation does not obey Darcy's law, which means it must overcome a start-up pressure gradient to flow. In this paper, a well test interpretation model considering the non-Darcy flow of oil for dual media low-permeability reservoir was established, in which the permeability modulus was introduced to demonstrate the influence of medium deformation on permeability. Then the model was solved with numerical method and the log-log curves of pressure and pressure derivative were plotted. The results showed there were no 0.5 horizontal line in the log-log curves of pressure and pressure derivative but ended with upturned curve. In addition, the start-up pressure gradient and permeability modulus of fracture play a major role in the pressure response in the later period.

**Key words:** low-permeability reservoir; start-up pressure gradient; permeability modulus; well test; dual media

### 0 引言

天然裂缝性油藏分布广泛,为油气的主要储层.由于其具有明显的双重介质特征,所以可以用

双重介质模型来描述裂缝性油藏的渗流特征<sup>[1-5]</sup>.低渗透油藏中原油流动不满足达西定律,并且大量实验证明,低渗透油藏渗透率随净压力的增加呈指数递减规律,所以引入渗透率模数来计算渗透率.

\* 收稿日期:2012-04-11

作者简介:张艳玉(1963—),女,江苏省丰县人,教授,博士生导师,研究方向:油藏工程及相关领域

基于上述特征,综合考虑井筒储存和表皮系数建立了低渗透双重介质油藏试井解释模型<sup>[6-11]</sup>,并采用数值方法进行求解<sup>[12]</sup>,绘制了压力和压力导数曲线,并进行参数敏感性分析。

### 1 模型的建立和求解

#### 1.1 物理模型

低渗透双重介质油藏由裂缝和基岩两种连续介质组成,流体通过裂缝系统和基岩系统同时流向井筒,同时,基岩系统向裂缝系统发生拟稳态窜流。考虑如下假设条件:

- (1)低渗透双重介质油藏中一口井以定产量生产;
- (2)油井生产前,地层压力分布均匀,基岩和裂缝具有相同的初始压力;
- (3)流体单相弱可压缩,在地层中的流动为等温流动,流体流动满足低速非达西定律,具有启动压力梯度;
- (4)考虑井筒储存和表皮系数的影响,忽略重力和毛管力的影响;
- (5)每种介质的孔隙度与另外一种介质的压力变动相独立。

#### 1.2 数学模型

符合低渗情况的非达西运动方程为:

$$\begin{cases} v_r = \frac{K_r}{\mu} \left( \frac{\partial P_r}{\partial r} - G_r \right) & |\nabla P_r| \geq G_r \\ v_r = 0 & 0 \leq |\nabla P_r| < G_r \end{cases} \quad (1)$$

式中:  $v_r$  为渗流速度, m/s;  $K_r$  是低渗透介质的渗透率,  $\mu\text{m}^2$ ;  $\mu$  为流体的粘度,  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ;  $G_r$  为启动压力梯度,  $\text{MPa}/\text{m}$ 。

状态方程:  $\gamma_r = \frac{1}{K_r} \frac{dK_r}{dP_r}$ , 即  $K_r = K_{ri} e^{\gamma_r(P_r - P_{ri})}$  其中,  $\gamma_r$  表示渗透率模数。

由运动方程、状态方程和连续性方程,得到低渗透双重介质油藏无因次试井解释数学模型如下:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 P_{fD}}{\partial r_D^2} - \gamma_{fD} \left( \frac{\partial P_{fD}}{\partial r_D} \right)^2 + \left( \frac{1}{r_D} - G_{fD} e^{-\gamma_{fD} P_{fD}} \right) \frac{\partial P_{fD}}{\partial r_D} + \frac{G_{fD} e^{-\gamma_{fD} P_{fD}}}{r_D} \\ + \frac{\lambda_{mf} e^{-2\gamma_{fD} P_{fD}} e^{\gamma_{fD} P_{fD}}}{K_{fD} C_D e^{2\gamma_{fD} P_{fD}}} (P_{mD} - P_{fD}) = \frac{1}{K_{fD} C_D e^{2\gamma_{fD} P_{fD}}} e^{\gamma_{fD} P_{fD}} \omega_f \frac{\partial P_{fD}}{\partial T_D} \\ \frac{\partial^2 P_{mD}}{\partial r_D^2} - \gamma_{mD} \left( \frac{\partial P_{mD}}{\partial r_D} \right)^2 + \left( \frac{1}{r_D} - G_{mD} e^{-\gamma_{mD} P_{mD}} \right) \frac{\partial P_{mD}}{\partial r_D} + \frac{G_{mD} e^{-\gamma_{mD} P_{mD}}}{r_D} \\ + \frac{\lambda_{mf} e^{-2\gamma_{mD} P_{mD}} (P_{mD} - P_{fD})}{K_{mD} C_D e^{2\gamma_{mD} P_{mD}}} = \frac{1}{K_{mD} C_D e^{2\gamma_{mD} P_{mD}}} e^{\gamma_{mD} P_{mD}} (1 - \omega_f) \frac{\partial P_{mD}}{\partial T_D} \end{aligned}$$

初始条件:  $P_{fD}(r_D, T_D=0) = P_{mD}(r_D, T_D=0) = 0$   
内边界条件:

$$\left[ K'_f e^{-\gamma_{fD} P_{fD}} \left( \frac{\partial P_{fD}}{\partial r_D} + G_{fD} e^{-\gamma_{fD} P_{fD}} \right) \right]_{r_D=1}$$

$$+ K'_m e^{-\gamma_{mD} P_{mD}} \left( \frac{\partial P_{mD}}{\partial r_D} + G_{mD} e^{-\gamma_{mD} P_{mD}} \right) \Big|_{r_D=1} = -1 + \frac{dP_{wD}}{dT_D}$$

外边界条件:  $P_{fD}(\infty, T_D) = P_{mD}(\infty, T_D) = 0$

式中:  $P_{fD}$ 、 $P_{mD}$  分别为裂缝和基质的无因次压力;  $P_{wD}$  为无因次井筒压力;  $G_{fD}$ 、 $G_{mD}$  分别为裂缝和基质的启动压力梯度;  $\lambda_{mf}$  为基质和裂缝之间的窜流系数;  $S_f$ 、 $S_m$  为裂缝和基质的表皮系数;  $\omega_f$  为弹性储容比;  $\gamma_{fD}$ 、 $\gamma_{mD}$  为裂缝和基质的渗透率模数;  $C_D$  为无因次井筒储存系数;  $r_D$  为无因次半径;  $T_D = t_D/C_D$  为无因次时间;  $K_{fr} = K_f/(K_f + K_m)$ ,  $K_{mr} = K_m/(K_f + K_m)$  为渗透率比。

#### 1.3 模型求解

在时间方向上,为精确反映早期段井筒储存效应的影响,采用指数递增时间,取

$$T_n = 0.01 \times 10^{0.025(n-1)}$$

模型中的偏微分方程为二阶非线性方程,难以求出解析解,只能采用数值方法求解<sup>[12]</sup>。对偏微分方程组进行全隐式差分离散,在空间方向上,对第  $m$  个点采用向前差商;在时间方向上,对第  $n$  个点采用向后差商,二阶导数采用二阶中心差商。采用 Broyden 秩 1 方法求解偏微分方程组的解,工作量较小,程序运行速度较快。

## 2 典型曲线特征和参数敏感性分析

### 2.1 典型曲线特征

低渗透双重介质油藏的压力特征分为 3 个阶段:早期径向流、基岩向裂缝的窜流阶段,晚期径向流。由于受到低速非达西效应和油藏应力敏感性的影响,在压力导数和时间的双对数图上,曲线不会出现 0.5 水平直线段,而是呈现为上翘的曲线。

纯井筒储存阶段结束后,启动压力梯度和渗透率模数均会使曲线出现上翘,油藏压力下降速度加快,但启动压力梯度的影响远远大于渗透率模数的影响。渗透率模数使得曲线在渗透率模数为 0 的曲线基础上近似平行上移,“凹子”的大小不变,而启动压力梯度不仅会使“凹子”上移,而且会使得“凹子”变浅。

### 2.2 渗透率比的影响

图 2 是只考虑基岩启动压力梯度,其他参数不变,渗透率比变化时的压力和压力导数双对数图。从图中可以看出,随着渗透率比的增大,曲线的中后期有所上翘,但上翘的幅度不大,后期偏离 0.5

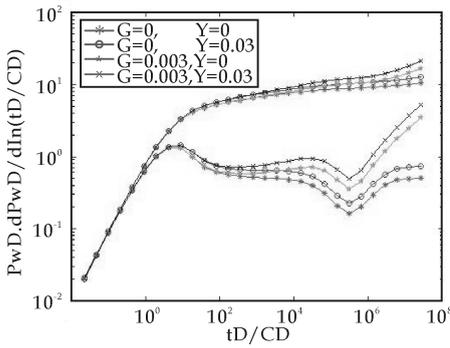


图 1 典型压力和压力导数双对数图

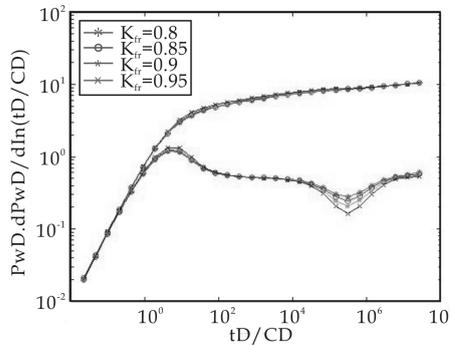


图 2 只考虑基岩启动压力梯度时渗透率比的影响  
水平线的幅度也不大。

图 3 是只考虑裂缝启动压力梯度,其他参数不变,渗透率比变化时的压力和压力导数双对数图。从图中可以看出,随着渗透率比的增大,后期压力和压力导数曲线明显上翘,上翘幅度比只考虑基岩启动压力梯度时的大。

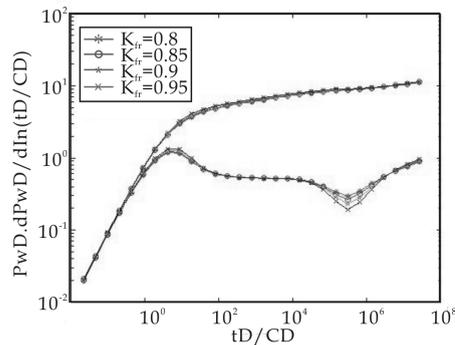


图 3 只考虑裂缝启动压力梯度时渗透率比的影响

### 2.3 启动压力梯度的影响

图 4 是只考虑基岩启动压力梯度变化时的压力和压力导数曲线图。从图中可以看出,随着基岩启动压力梯度的增大,压力和压力导数曲线在后期出现上翘,但是上翘的幅度并不大。

图 5 是只考虑裂缝启动压力梯度变化时的压力和压力导数曲线图。从图中可以看出,随着裂缝启动压力梯度的增大,压力和压力导数曲线在中后

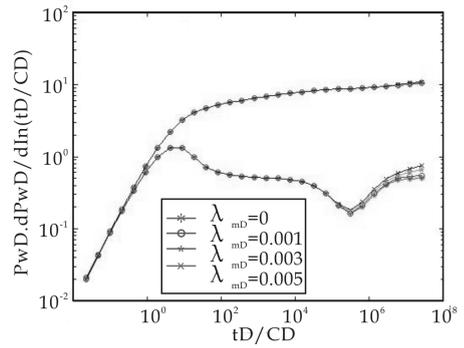


图 4 只考虑基岩启动压力梯度的影响

期出现明显上翘,并且启动压力梯度越大,上翘的幅度越大,上翘也越早。

图 6 是同时考虑基岩和裂缝启动压力梯度变化时的压力和压力导数曲线图。从图中可以看出,当基岩和裂缝启动压力梯度的增大幅度相同时,曲线的形状和图 5 非常相近。

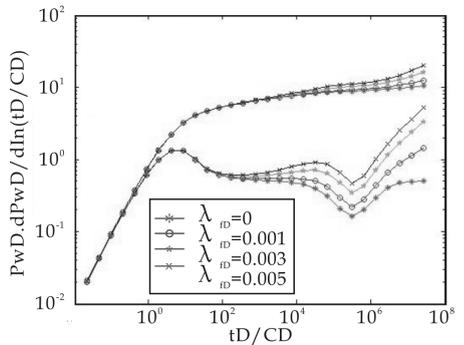


图 5 只考虑裂缝启动压力梯度的影响

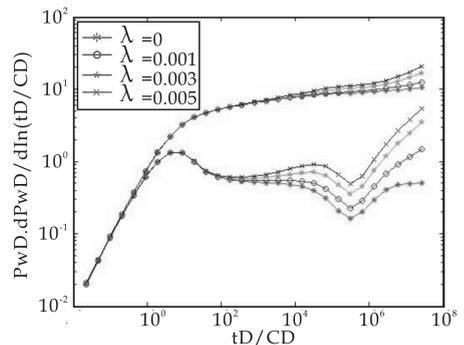


图 6 同时考虑基岩和裂缝启动压力梯度的影响

### 2.4 渗透率模数的影响

图 7 是不考虑基岩和裂缝的启动压力梯度的情况下,只考虑基岩渗透率模数变化的压力和压力导数曲线图。从图中可以看出,随着基岩渗透率模数的增大,压力和压力导数曲线的变化非常不明显。

图 8 是不考虑基岩和裂缝的启动压力梯度的情况下,只考虑裂缝渗透率模数变化的压力和压力

导数曲线图。从图中可以看出,随着裂缝渗透率模数的增大,压力和压力导数曲线在中后期出现明显上翘,并且裂缝渗透率模数越大,上翘程度越大,压降速度增加。

图 9 是不考虑基岩和裂缝的启动压力梯度的情况下,同时考虑基岩和裂缝渗透率模数变化时的压力和压力导数曲线图。从图中可以看出,当基岩和裂缝启动压力梯度的增大幅度相同时,曲线的形状和图 8 非常相近。

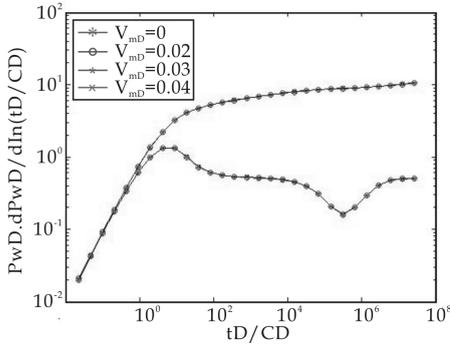


图 7 只考虑基岩渗透率模数的影响

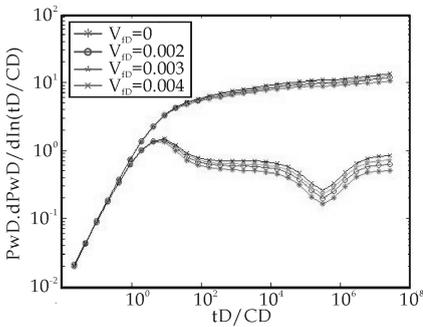


图 8 只考虑裂缝渗透率模数的影响

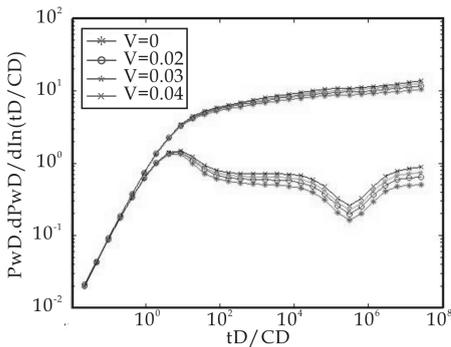


图 9 同时考虑基岩和裂缝渗透率模数的影响

通过以上 8 幅图(图 2~9)的变化可以看出,在双重介质油藏试井模型情况下,由于裂缝系统的渗透率占很大的比重,因而对后期压力响应的影响起主要作用的是裂缝系统启动压力梯度和渗透率模数的影响,而基岩系统启动压力梯度和渗透率模数的变化对压力响应并不是特别敏感。

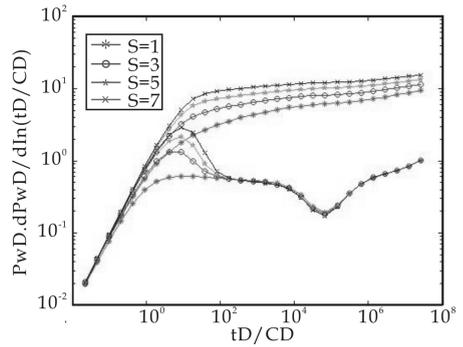


图 10 表皮系数影响的压力和压力导数双对数图

### 2.5 表皮系数的影响

从图 10 中可以看出:表皮系数影响压力导数曲线“驼峰”的高低,表皮系数越大,峰值越高,井污染越严重。在曲线中后期,压力导数曲线互相重合,井底压力下降速度相同。

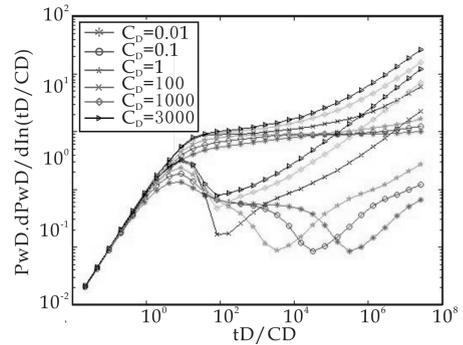


图 11 井筒储存系数的影响

### 2.6 井筒储存系数的影响

在基岩向裂缝的窜流段,存在两种不同的情况:当无因次井筒储存系数较小时(图 11 中为  $C_D < 1$ ),其影响持续不到基岩向裂缝的窜流期时,不会影响压力导数曲线“凹子”的大小,但是随着  $C_D$  的增加,“凹子”平行左移;但当  $C_D$  取值较大( $C_D > 1$ )时,会影响压力导数曲线“凹子”的宽度和深度,且  $C_D$  越大,“凹子”越浅,当  $C_D \geq 3000$  时,“凹子”消失,压力和压力导数曲线呈现出均质低渗透油藏试井曲线特征。

### 2.7 弹性储能比的影响

弹性储能比越小,“凹子”的宽度和深度越大,窜流过渡持续的时间越长; $\omega$  越大,与此相反。 $\omega$  越接近于 1,低渗透双重孔隙介质油藏的压力动态特征越接近于均质地渗透油藏的压力动态特征。在图中,当  $\omega = 0.95$  时,压力导数曲线的“凹子”消失,呈现均质低渗透油藏试井曲线特征。在后期,所有压力和压力导数曲线重合在一起,井底压降速度相同。

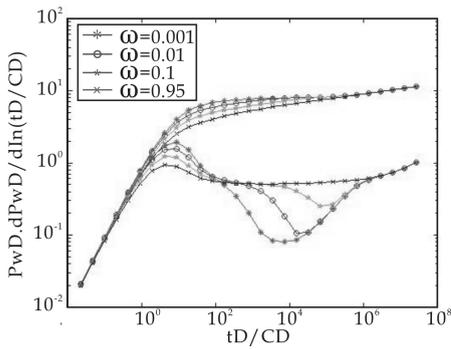


图12 弹性储能比的影响

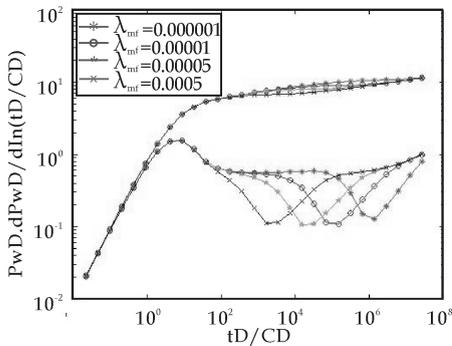


图13 窜流系数的影响

## 2.8 窜流系数的影响

在压力导数曲线上,窜流系数决定过渡段“凹子”的位置,随着窜流系数的增加,“凹子”向左下方移动,过渡段的时间提前,“凹子”的形状、大小不变.当窜流系数大到一定程度(图中为0.0005),则井筒储存效应结束之后,直接到达基岩向裂缝的窜流阶段.在流动后期,所有的压力和压力导数曲线均重合到一起,井底压力下降幅度和速度相同.

## 3 结束语

(1)启动压力梯度和渗透率模数均会使双重介质油藏中后期的压力和压力导数曲线出现上翘.渗透率模数使曲线在渗透率模数为0的基础上出现上移,“凹子”的大小不变;而启动压力梯度使曲线上翘的程度远大于渗透率模数使曲线上翘的程度,且会影响“凹子”的大小和位置.

(2)在双重介质油藏试井模型情况下,由于裂缝系统的渗透率占很大的比重,因而对后期压力响应的影响起主要作用的是裂缝系统的启动压力梯度和渗透率模数,而基岩系统的启动压力梯度和渗透率模数的变化对压力响应并不是特别敏感.

(3)表皮系数影响压力导数曲线“驼峰”的高低,表皮系数越大,峰值越高,井污染越严重;随着井筒储存系数的增加,“凹子”平行左移.

(4)弹性储能比越小,“凹子”的宽度和深度越大,窜流过渡持续的时间越长;窜流系数越大,过渡段出现的时间越早.

## 参考文献

- [1] 闫庆来,何秋轩. 低渗透储层中油水渗流规律的研究[M]. 低渗透油气藏开发技术. 北京:石油工业出版社, 1993.
- [2] 尹洪军,何应付. 变形介质油藏渗流规律和压力特征分析[J]. 水动力学进展与研究[A辑], 2002, 17(5): 538-546.
- [3] 同登科,张海英. 变形介双重质分形油藏渗流流动分析[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2003, 27(4): 76-79.
- [4] 同登科,刘敏鸽. 双重介质分形油藏线性流动分析[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2003, 27(2): 59-62.
- [5] 同登科,姜东梅,陈钦雷. 变形双重介质油藏动态特征[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2001, 25(5): 53-56.
- [6] 程时清,李跃刚. 低速非达西渗流试井模型的数值解及其应用[J]. 天然气工业, 1995, 16(3): 27-30.
- [7] 程时清,李功权. 双重介质油气藏低速非达西渗流试井有效井径数学模型及典型曲线[J]. 天然气工业, 1997, 17(2): 35-37.
- [8] 何国良,向开理. 变形介双重质分形油藏渗流渗流数学模型[J]. 西南石油学院学报, 2002, 24(4): 24-27.
- [9] 同登科,姜东梅,陈钦雷. 变形双重介质油藏开发特征[J]. 应用力学学报, 2002, 19(2): 56-60.
- [10] 宋付权,刘慈群. 变形介质油藏试井分析方法[J]. 油气井测试, 1998.
- [11] 曹绪龙,同登科,王瑞和. 考虑二次梯度项影响的非线性不稳定渗流问题的精确解[J]. 应用力学和数学, 2004, 25(1): 93-99.
- [12] 陆金甫,关治. 偏微分方程数值解法[M]. 北京:清华大学出版社, 1987.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0070-03

# 阿胶泡腾片对小鼠免疫功能的影响

毛跟年, 宋怡敏, 毛瑞娟, 邵静可

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**研究了阿胶泡腾片对小鼠免疫功能的影响, 采用免疫器官重量法探讨了阿胶泡腾片对小鼠免疫器官发育的影响; 通过碳廓清试验研究了阿胶泡腾片对小鼠巨噬细胞吞噬功能的影响; 采用迟发型变态反应试验考察了阿胶泡腾片对小鼠细胞免疫功能的影响. 结果表明, 阿胶泡腾片能增加小鼠脾脏、胸腺指数; 高剂量阿胶泡腾片能显著增加小鼠碳廓清指数, 与空白对照组相比差异极显著; 阿胶泡腾片能明显增加小鼠足肿胀度, 与空白对照组相比有显著差异. 表明阿胶泡腾片能增强小鼠非特异性免疫和细胞免疫功能.

**关键词:**阿胶泡腾片; 小鼠; 免疫器官指数; 碳廓清试验; 迟发型变态反应

中图分类号: S859.7

文献标识码: A

## Effect of E-jiao effervescent tablets on immune function in mice

MAO Gen-nian, SONG Yi-min, MAO Rui-juan, SHAO Jing-ke

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

**Abstract:** The effect of *Colla Corri Asini* effervescent tablets on immune function was studied. The development of immune organs with E-jiao effervescent tablets was discussed by immune organ weight method. The test of carbon clearance was applied to determine the effect of *Colla Corri Asini* effervescent tablets on macrophage phagocytic function. The effect of *Colla Corri Asini* effervescent tablets on cellular immune function was inspected through the test of delayed hypersensitivity. The result showed that the *Colla Corri Asini* effervescent tablets could increase spleen index and thymus index of mice. The high dose of E-jiao effervescent tablets could obviously enhance the clearance of carbon particle in mice, which had a very significant difference compared with the blank control group. It also could enhance the DTH of mice obviously, which had a significant difference compared with the blank control group. These results indicated that *Colla Corri Asini* effervescent tablets could enhance the non-specific immunity and cellular immunity in mice.

**Key words:** E-jiao effervescent tablets; mouse; immunity organ indexes; carbon clearance test; delayed type hypersensitivity test

## 0 引言

阿胶(*Colla Corri Asini*)又名驴皮胶、付致

胶,其与人参、鹿茸并称“中药三宝”,始载于《神农本草经》<sup>[1]</sup>,是马科动物驴(*Equus asinus* L.)的皮经去毛后熬制而成的板状胶块制剂,主要成分为胶

\* 收稿日期:2012-03-02

作者简介:毛跟年(1962—),男,陕西省泾阳县人,教授,研究方向:药物新材料研究与开发

原蛋白<sup>[2]</sup>. 阿胶具有很好的补血作用, 中医用来治疗血虚萎黄、眩晕心悸、虚风内动和吐血尿血等症<sup>[3]</sup>. 现代药理研究表明, 阿胶对血液、造血系统及免疫系统等方面均有明显作用, 具有增强记忆、抗疲劳、耐缺氧等作用<sup>[4]</sup>. 阿胶泡腾片是将原料阿胶块粉碎过筛后, 再经过特殊工艺加工而成的片剂. 目前还没有阿胶泡腾片药效研究的相关资料. 本文通过动物实验研究了阿胶泡腾片对小鼠免疫功能的影响, 以便为临床应用提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 受试样品

阿胶泡腾片, 陕西科技大学生命学院生药实验室提供; 原料阿胶块, 山东东阿阿胶股份有限公司提供.

#### 1.1.2 试剂

无水乙醇、氯化钠、碳酸钠等均为分析纯试剂.

#### 1.1.3 40 mL/L、200 mL/L 鸡血红细胞混悬液

将加有抗凝剂的鸡血, 经 2 000 r/min 离心 10 min, 弃去上清液, 沉淀的红细胞用生理盐水轻轻吹打, 经 2 000 r/min 离心 10 min, 反复洗涤 3 次后, 再用生理盐水分别配制成 40 mL/L、200 mL/L 鸡红细胞混悬液.

#### 1.1.4 实验动物

昆明种小鼠, 体重 18~22 g, 西安交通大学医学院动物中心提供, 合格证号: SCXF(陕)2007-001.

#### 1.1.5 仪器设备

TDL-40B 型电子天平, 上海精密科学仪器有限公司生产; 752 型紫外分光光度计, 上海光谱仪器有限公司生产; 游标卡尺.

## 1.2 方法

### 1.2.1 小鼠给药剂量的确定

根据阿胶泡腾片中阿胶含量、成人每日推荐的阿胶使用量, 以及人与动物给药剂量的换算关系, 确定出小鼠阿胶泡腾片的等效剂量作为中等剂量, 再以此为基础确定出低剂量和高剂量. 研究确定的阿胶泡腾片对低、中、高剂量组小鼠的每日灌胃量分别为 1.85 g/kg 体重、3.70 g/kg 体重和 7.40 g/kg 体重, 给药体积 0.1 mL/10 g 体重.

### 1.2.2 免疫器官重量法<sup>[5]</sup>

取小鼠 60 只, 雌雄各半, 随机分成 5 组, 空白对照组、阳性对照组、阿胶泡腾片低剂量组、中剂量

组及高剂量组, 每组 12 只. 阿胶泡腾片低剂量组、中剂量组及高剂量组小鼠分别灌胃 1.85 g/kg、3.70 g/kg、7.40 g/kg 体重阿胶泡腾片, 给药体积 0.01 mL/g 体重; 阳性对照组灌胃等体积 7.40 g/kg 体重原料阿胶块; 空白组小鼠灌胃等体积蒸馏水. 各组小鼠每天清晨空腹灌胃 1 次, 连续 14 d. 末次灌胃 24 h 后, 称量各组小鼠体重, 然后将小鼠脱臼处死, 摘取脾脏、胸腺, 称重, 计算胸腺指数和脾脏指数.

### 1.2.3 小鼠碳廓清试验<sup>[6]</sup>

小鼠分组、给药剂量、给药方法及时间同“免疫器官重量法”. 末次灌胃 2 h 后, 各组小鼠均尾静脉注射 0.01 mL/g 体重用生理盐水稀释 5 倍的墨汁, 立即计时, 于注射墨汁后 2 min、15 min 时经尾静脉采血 0.05 mL, 移入到含 2 mL 0.1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的试管中, 混匀后测定吸光度, 计算碳廓清指数 K(carbon expurgation).

$$K = \frac{\text{Lg}A_1 - \text{Lg}A_2}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

其中  $A_1$  为 2 min 时所采血样的吸光值;  $A_2$  为 15 min 时所采血样的吸光值;  $t_1$  为 2 min;  $t_2$  为 15 min.

### 1.2.4 小鼠迟发型变态反应试验<sup>[7]</sup>

小鼠分组、给药剂量、给药方法及时间同“免疫器官重量法”. 在灌胃至第 6 d 时, 各组小鼠均腹腔注射 0.01 mL/g 体重 40 mL/L 鸡血红细胞混悬液, 进行致敏. 在灌胃第 10 d, 各组小鼠于左后足跖部皮下均注射 0.01 mL/g 体重 200 mL/L 鸡血红细胞混悬液, 进行攻击. 同时, 于攻击前及攻击后 24 h 测量各组小鼠左后足跖同一部位厚度, 以足跖增厚程度表示迟发型变态反应值(delayed type hypersensitivity, DTH).

### 1.2.5 数据处理

实验结果用平均值 ± 标准差( $\bar{X} \pm SD$ )表示, 各组间数据用 t 检验进行分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 阿胶泡腾片对小鼠免疫器官指数的影响

各组小鼠称重后处死, 摘取脾脏及胸腺, 用生理盐水清洗干净并用滤纸擦干表面水分后, 称重, 计算小鼠胸腺指数和脾脏指数. 结果如表 1 所示.

由表 1 可知, 灌胃不同剂量阿胶泡腾片和原料阿胶后, 各试验组小鼠和阳性对照组小鼠免疫器官指数均有所增加. 与空白对照组小鼠相比, 各试验组小鼠和阳性对照组小鼠脾脏指数均有极显著差

异( $P < 0.01$ ). 阿胶泡腾片中剂量组、高剂量组及阳性对照组小鼠胸腺指数与空白对照组小鼠相比均存在显著性差异( $P < 0.05$ ), 但阿胶泡腾片低剂量组小鼠胸腺指数与空白组小鼠相比未见显著差异( $P > 0.05$ ). 与阳性对照组相比, 阿胶泡腾片各剂量组小鼠免疫器官指数均无显著差异( $P > 0.05$ ). 表明所选用的阿胶泡腾片各剂量在增加小鼠免疫器官指数方面均能产生与原料阿胶相似的效果.

表 1 小鼠免疫器官指数测定结果

组别	脾脏指数	胸腺指数
	/mg · g	/mg · g
空白对照组	4.32 ± 1.19	5.44 ± 1.62
阳性对照组	14.11 ± 3.48 <sup>A</sup>	8.58 ± 3.47 <sup>B</sup>
阿胶泡腾片低剂量组	13.19 ± 2.81 <sup>Ac</sup>	6.70 ± 3.37 <sup>Cc</sup>
阿胶泡腾片中剂量组	13.38 ± 1.35 <sup>Ac</sup>	7.29 ± 2.46 <sup>Bc</sup>
阿胶泡腾片高剂量组	14.08 ± 3.08 <sup>Ac</sup>	8.32 ± 2.99 <sup>Bc</sup>

注:与空白对照组相比,<sup>A</sup>.  $P < 0.01$ ,<sup>B</sup>.  $P < 0.05$ ,<sup>C</sup>.  $P > 0.05$ ,与阳性对照组相比,<sup>c</sup>.  $P > 0.05$ .

2.2 阿胶泡腾片对小鼠碳廓清指数的影响

用紫外-可见分光光度计在波长 680 nm 处测定各小鼠血样的吸光度值, 计算小鼠碳廓清指数. 结果如表 2 所示.

表 2 小鼠碳廓清指数测定结果

组别	碳廓清指数
空白对照组	0.019 5 ± 0.004 5
阳性对照组	0.030 3 ± 0.015 5 <sup>A</sup>
阿胶泡腾片低剂量组	0.019 8 ± 0.013 0 <sup>Cb</sup>
阿胶泡腾片中剂量组	0.020 6 ± 0.016 4 <sup>Cc</sup>
阿胶泡腾片高剂量组	0.029 8 ± 0.002 4 <sup>Ac</sup>

注:与空白对照组相比,<sup>A</sup>.  $P < 0.01$ ,<sup>C</sup>.  $P > 0.05$ ,与阳性对照组相比,<sup>b</sup>.  $P < 0.05$ ,<sup>c</sup>.  $P > 0.05$ .

由表 2 可见, 灌胃原料阿胶及不同剂量阿胶泡腾片后, 小鼠碳廓清指数均有不同程度增加. 与空白对照组相比, 阿胶泡腾片高剂量组及阳性对照组小鼠碳廓清指数具有极显著差异( $P < 0.01$ ), 但阿胶泡腾片低剂量组及中剂量组小鼠碳廓清指数的差异并不显著( $P > 0.05$ ). 与阳性对照组相比, 阿胶泡腾片低剂量组碳廓清指数有显著差异( $P < 0.05$ ), 阿胶泡腾片中剂量组及高剂量碳廓清指数均无显著差异( $P > 0.05$ ). 表明中剂量和高剂量阿胶泡腾片在提高小鼠碳廓清指数方面具有与原料阿胶相似的效果.

2.3 阿胶泡腾片对小鼠足肿胀度的影响

按照上述方法试验后, 用游标卡尺测定小鼠足跖厚度, 计算 DTH 值. 结果如表 3 所示.

表 3 小鼠 DTH 值测定结果

组别	足肿胀度/mm
空白对照组	0.717 ± 0.146
阳性对照组	0.931 ± 0.102 <sup>A</sup>
阿胶泡腾片低剂量组	0.839 ± 0.135 <sup>Bc</sup>
阿胶泡腾片中剂量组	0.876 ± 0.168 <sup>Bc</sup>
阿胶泡腾片高剂量组	0.945 ± 0.098 <sup>Ac</sup>

注:与空白对照组相比,<sup>A</sup>.  $P < 0.01$ ,<sup>B</sup>.  $P < 0.05$ ,与阳性对照组相比,<sup>c</sup>.  $P > 0.05$ .

由表 3 可见, 灌胃阿胶泡腾片和原料阿胶后, 阿胶泡腾片各剂量组小鼠和阳性对照组小鼠 DTH 值均有不同程度增加. 与空白对照组相比, 阿胶泡腾片低剂量组、中剂量组小鼠 DTH 值均具有显著差异( $P < 0.05$ ), 而阿胶泡腾片高剂量及阳性对照组 DTH 值均存在极显著差异( $P < 0.01$ ). 与阳性对照组相比, 阿胶泡腾片各剂量组小鼠 DTH 值均未见显著差异( $P > 0.05$ ). 表明所选用的阿胶泡腾片各剂量在提高小鼠足肿胀度方面均能产生与原料阿胶相似的效果.

3 结束语

阿胶为传统经典中药, 在我国应用历史已超过 2 500 多年. 阿胶中主要成分是胶原蛋白. 现代中医学认为, 阿胶具有补血、抗疲劳、提高机体免疫功能等多种功效. 阿胶泡腾片是以传统阿胶块为主要原料, 经过现代特殊工艺技术研制而成的一种新剂型. 为了明确阿胶泡腾片对机体免疫功能影响, 本文以小鼠为实验动物, 以成人每日推荐阿胶使用量为基础, 根据阿胶泡腾片中阿胶实际含量, 换算出小鼠等效剂量作为中等剂量, 再扩大到两倍或缩小到两倍分别作为高剂量及低剂量. 本文所选用的阳性对照药为原料阿胶块, 阳性对照药的剂量与阿胶泡腾片高剂量的等效剂量相同.

胸腺为中枢免疫器官, 脾脏为外周免疫器官. 脾脏指数和胸腺指数与机体免疫功能有直接关系, 机体免疫功能在一定程度上会随免疫器官指数上升而增强. 对小鼠灌胃阿胶泡腾片后, 小鼠胸腺指数和脾脏指数均有所增加, 表明阿胶泡腾片能够不同程度促进小鼠中枢和外周免疫器官发育, 提高机体免疫功能, 与原料阿胶具有相似的效果.

巨噬细胞吞噬能力可以反映机体的非特异性 (下转第 76 页)



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0073-04

# 贯叶连翘中黄酮类化合物的提取及含量测定

宋宏新, 杨芳

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**研究了以超声波辅助有机试剂提取法从贯叶连翘中提取黄酮类化合物的条件,探讨了提取试剂的浓度、提取时间、提取次数以及料液比等因素对提取黄酮类化合物的影响,并通过正交试验进行了优化.实验表明:提取的最佳条件是将贯叶连翘药材粉末以60%乙醇,料液比1:30,提取2次,每次45 min,以该条件提取所得贯叶连翘药材中黄酮类化合物的得率是7.03%.

**关键词:**贯叶连翘;黄酮类化合物;芦丁;提取

**中图分类号:**R284.2

**文献标识码:**A

## Extraction of flavonoids from *hypericum perforatum* L. and content determination

SONG Hong-xin, YANG Fang

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

**Abstract:** The article researched the extraction of flavonoids from *hypericum perforatum* L., and explored influence to extracting yields by consistency of solvent, the time of extraction, and the extracting time. The optimum extraction process was selected through the orthogonal design. The experiment shows that the optimal result of extraction is crude drug was infused by 60% alcohol, liquid ratio 1:30, twice in extraction, and each extraction last 45 minutes, and the content of flavonoids from *hypericum perforatum* L. is 7.03%.

**Key words:** *hypericum perforatum* L.; flavonoids; rutin; extraction

### 0 引言

贯叶连翘 *Hypericum perforatum* L. 为藤黄科金丝桃属植物,多年生草本,全草入药,别名有千层楼、小叶金丝桃等,在西方国家又名“St John's wort”.在我国主要分布在陕西、贵州、四川、甘肃、江苏等地<sup>[1]</sup>.大量临床研究已经证实贯叶连翘对中、轻度抑郁症有效,且副作用较传统的化学抗抑郁药物轻微,其有效成分有抗病毒,抗癌抗肿瘤以及治疗肝炎,白血病等多种药理作用<sup>[2]</sup>.传统中医

认为,贯叶连翘具有清心明目、调经活血、止血生肌的功效,现代药理研究表明,贯叶连翘具有抗抑郁、抗病毒、抗菌、镇痛等作用<sup>[3]</sup>,近来的研究表明黄酮类成分是贯叶连翘中具有抗抑郁作用的成分之一<sup>[4]</sup>.贯叶连翘已列入美国、前苏联、波兰、罗马尼亚、瑞士等国药典<sup>[5]</sup>.本实验以黄酮类化合物的得率为指标,分别考察了提取溶剂的浓度、提取时间、提取次数、料液比对提取率的影响,以芦丁为对照品通过比色法测定贯叶连翘提取液中总黄酮含量对该方法进行了考察.

\* 收稿日期:2012-03-05

作者简介:宋宏新(1959—),男,陕西省咸阳市人,教授,研究方向:生物大分子分离制备

## 1 材料与仪器

752 型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司),KQ-250DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

贯叶连翘药材(购自西安市药材市场,经西北农林科技大学陈彦生研究员鉴定);芦丁标准品(购自中国药品生物制品药检所,批号为 0080-9705);甲醇、乙醇、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{NaOH}$  均为分析纯,水为蒸馏水。

## 2 方法与结果

### 2.1 总黄酮含量的测定

贯叶连翘提取液中总黄酮的含量采用分光光度法在硼酸- $\text{NaNO}_2$ - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{NaOH}$  显色系统作用下于 510 nm 下测定<sup>[6]</sup>。标准品溶液以精密称取干燥恒重的芦丁标准品 1.50 mg,用 80% 的乙醇配制 100 mL,即得 15  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准贮备液。

精密吸取芦丁标准液 0 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL 于 25 mL 容量瓶中,加显色剂后于可见分光光度计 510 nm 下测吸光度。以吸光度(A)为纵坐标,标准液的浓度( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )为横坐标绘制标准曲线。用最小二乘法进行回归,得芦丁的回归方程为  $A = 0.011C + 0.0031$ ,  $R^2 = 0.9992$ ,芦丁在 0.015-0.075 mg/mL 浓度范围内线性关系良好。

称取一定量的贯叶连翘干燥药材粉末,加入溶剂,超声提取,所得提取液吸取一定量于容量瓶中,分别加 1% 的硼酸、5% 的  $\text{NaNO}_2$ 、10% 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、1 mol/L 的  $\text{NaOH}$  等显色剂后,于 510 nm 下测定各提取液的吸光度值,带入回归方程,计算得黄酮类化合物的含量,即每克贯叶连翘干燥药材中提取出的黄酮类化合物的质量,计算公式为:

每克干药材中黄酮类化合物的含量 =  $(C \times V \times f) / w$ ,其中,C 是被测溶液的浓度,V 是定容后的体积,f 是稀释倍数,w 为贯叶连翘干燥药材的质量。

### 2.2 贯叶连翘中黄酮类化合物的提取

取贯叶连翘药材粉碎过 80 目筛,加入溶剂,超声提取。

#### 2.2.1 单因素实验

##### (1) 超声时间对得率的影响

称取 2.5 g 药材粉末 4 份,以料液比 1:10,加

入 80% 的乙醇,在 45℃ 下超声提取 3 次,每次的超声时间分别是 30 min、45 min、60 min、75 min,抽滤后收集滤液并用乙醇定容至 100 mL 容量瓶中,吸取 0.5 mL 提取液于 25 mL 容量瓶中,按照 2.1 的方法测吸光度,得黄酮类化合物得率与提取时间的关系(见图 1)。

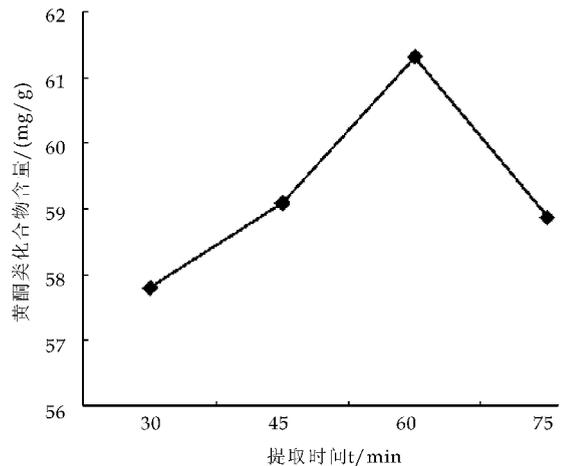


图 1 得率与提取时间的关系

从图中数据分析可知,在提取试剂、超声温度、试剂浓度、提取次数以及料液比等条件相同的前提下,进行不同时间的超声辅助提取,所测定的提取液的吸光度有显著差异,而且当超声处理时间为 60 min 时,提取液中黄酮类化合物的含量最大。

##### (2) 溶剂浓度对得率的影响

称取 2.5 g 药材粉末 5 份,以料液比 1:10,分别加入 50%、60%、70%、80%、90% 的乙醇,在 45℃ 下超声提取 3 次,每次 45 min,抽滤后收集滤液,同上测定吸光度,得黄酮类化合物得率与溶剂浓度的关系(如图 2 所示)。

从图中数据分析可知,在提取试剂、超声温度、提取次数、时间以及料液比等条件相同的前提下,以不同浓度的乙醇为溶剂进行超声辅助提取,所测定的提取液的吸光度有显著差异,而且当乙醇的体积分数为 60% 时,提取液中黄酮类化合物的含量最大。

##### (3) 提取次数对得率的影响

称取 2.5 g 药材粉末 5 份,以料液比 1:10,加入 60% 的乙醇,在 45℃ 下超声提取,分别提取 1 次、2 次、3 次、4 次、5 次,每次 45 min,抽滤后收集滤液,同上测定吸光度,得黄酮类化合物得率与提取次数的关系(如图 3 所示)。

从图中数据分析可知,在提取试剂、超声温度、试剂浓度、提取时间以及料液比等条件相同的前提下,超声辅助处理不同的次数,所测定的提取液的

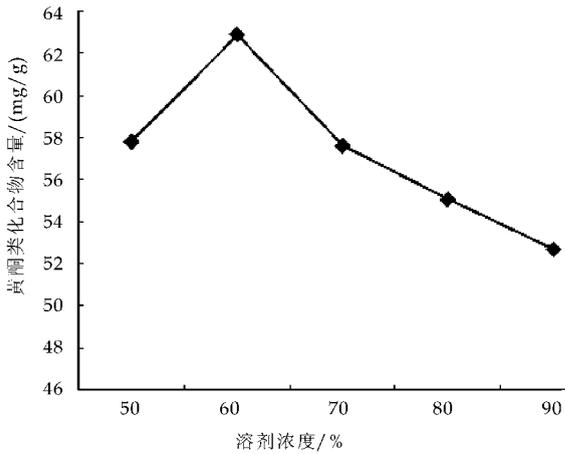


图2 得率与溶剂浓度的关系

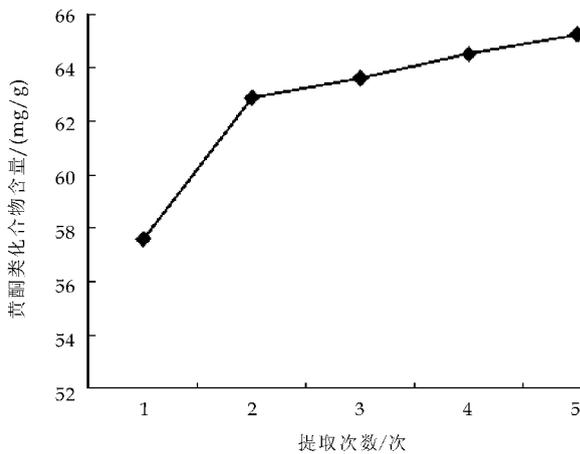


图3 得率与提取次数的关系

吸光度值随着次数的增加而变大,但是当提取次数达2次以上时,随提取次数的增加,吸光度值变化不大,考虑到实验成本及便捷性,选择超声辅助提取2次为最佳。

#### (4) 料液比对得率的影响

称取2.5 g药材粉末5份,加入60%的乙醇,在45℃下分别以料液比1:10,1:15,1:20,1:25,1:30进行超声提取2次,抽滤后收集滤液,得黄酮类化合物得率与料液比的关系(见图4)。

从图4中数据分析可知,在提取试剂、超声温度、试剂浓度、提取次数、时间等条件相同的前提下,以不同的料液比进行超声辅助提取,所测定的提取液的吸光度有显著差异,而且当料液比为1:20时,提取液中黄酮类化合物的含量最大。

#### 2.2.2 正交试验与结果

考虑溶剂浓度,提取时间,料液比,提取次数4个因素对提取贯叶连翘中黄酮类化合物的得率影响,设计四因素三水平 $L_9(3^4)$ 的正交试验,因素水平的设计见表1。

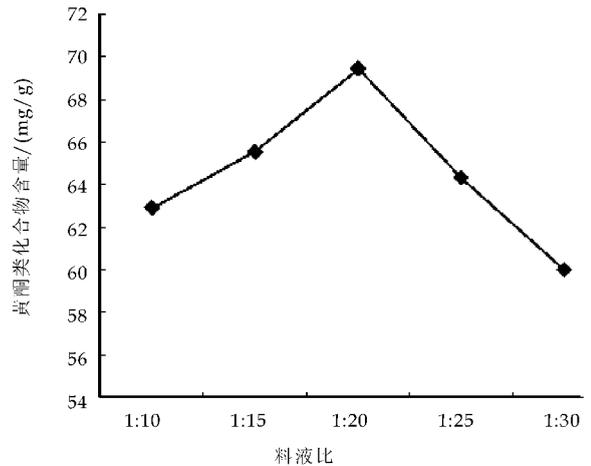


图4 得率与料液比的关系

表1 因素水平表

水平	溶剂浓度 (A)	提取时间 (B)	提取次数 (C)	料液比 (D)
1	50%	45 min	1	1:10
2	60%	60 min	2	1:20
3	70%	75 min	3	1:30

称取质量为1.0 g的贯叶连翘干燥药材粉末,分别按照表2中试验号对应的提取条件进行超声辅助提取,所得提取液于可见分光光度计510 nm下测定吸光值,并带入回归方程中计算黄酮类化合物的含量,结果见表2。

表2 正交试验表

试验号	溶剂浓度	提取时间	提取次数	料液比	黄酮含量/(mg/g)
1	1	1	1	1	58.79
2	1	2	2	2	64.52
3	1	3	3	3	58.71
4	2	1	2	3	69.43
5	2	2	3	1	62.62
6	2	3	1	3	63.15
7	3	1	3	2	60.62
8	3	2	1	3	61.09
9	3	3	2	1	59.73
$K_1$	60.68	62.95	61.01	60.38	
$K_2$	65.07	62.48	64.56	62.76	
$K_3$	60.48	60.53	60.65	63.08	
R	4.59	2.41	3.91	2.70	

从表2的实验结果中可以看出,以贯叶连翘中总黄酮的含量为指标,影响得率的因素顺序为 $A > C > D > B$ ,最佳的提取工艺是 $A_2B_2C_2D_3$ ,即贯叶连翘干燥药材粉末按照料液比1:30,以体积分数为60%的乙醇超声辅助提取两次,每次45 min,得到的黄酮类化合物含量最大,为70.028 mg/g。

### 3 讨论

超声波辅助提取是利用超声波具有空化效应、机械效应以及热效应,这些作用增大了介质分子的运动速度,提高了介质的穿透能力,促进药物有效成分溶解及扩散,缩短提取时间,提高药物有效成分的提取率,鉴于超声波提取的特殊优点,若将其广泛引入到贯叶连翘的黄酮类化合物提取工艺中来,必将极大地促进其药效成分提取的工业进程。

黄酮苷元易溶于甲醇、乙醇等有机溶剂,黄酮苷易溶于水,难溶于有机溶剂,因此可用水或者不同浓度的有机溶剂来提取.用不同浓度的甲醇、乙醇提取时,甲醇提取效果略高于乙醇,考虑到实验的安全性,本研究选用乙醇的水溶液为提取溶剂。

本研究建立的比色法测定贯叶连翘中黄酮类化合物的含量,方法简便,快捷,可操作性强.超声提取省时实用,提取率较高。

### 参考文献

[1] 国家中医药管理局《中华草本》编委会. 中华草本精选本,上册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1998:681-682.

[2] 李建梅,孔令东. 中医药治疗抑郁、焦虑症的研究进展[J]. 中国中药杂志,2001,26(12):805-807.

[3] Barnes J, Anderson LA, Phillipson JD. St John's wort(Hypericum perforatum L.): a review of its chemistry, pharmacology and clinical properties[J]. JPharm Pharmacol, 2001,53(5):583-583.

[4] CalapaiG, CrupiA, FirenzuoliF, etal. Effects of Hypericum perforatum L. on levels of 5-hydroxytryptamine, noradrenaline and dopamine in the cortex, diencephalon and brainstem of the rat[J]. Jpham Pharmacol, 1999, 51(6): 723-723.

[5] 张 玖,张卫民,戴艳玲,等. 贯叶连翘的研究和应用现状[J]. 中国野生植物资源,1998,17(4):7-7.

[6] 丁明玉,赵纪萍,李擎阳. 贯叶金丝桃提取物中总黄酮的测定方法[J]. 分析实验室,2001,20(6):45-47.



(上接第 72 页)

免疫功能.当颗粒状异物(如碳粒)静脉注射进入机体后,能迅速被巨噬细胞吞噬清除.此时,若将异物量恒定,测定异物在血液中被吞噬细胞消除的速率,就可以反映巨噬细胞的吞噬功能<sup>[8]</sup>.碳廓清试验结果显示,给小鼠灌胃中剂量和高剂量阿胶泡腾片后,小鼠碳廓清指数明显增加,提示使用与原料阿胶等效剂量或低于等效剂量的阿胶泡腾片,均能明显提高小鼠巨噬细胞吞噬能力,增强小鼠非特异性免疫功能。

T淋巴细胞在机体免疫应答以及移植排斥反应中起重要作用. T淋巴细胞在特异性免疫应答中介导细胞免疫,包括迟发型变态反应.鸡红细胞作为半抗原注射进入小鼠体内后,能与小鼠体内蛋白结合成完全抗原,即可以刺激 T淋巴细胞增殖分化产生效应性 T淋巴细胞.当一定浓度的鸡红细胞混悬液被重新注射到小鼠足跖部位时,即可诱发效应 T淋巴细胞产生局部迟发型变态反应,24~48 h内达到最高峰.迟发型变态反应试验结果显示,给小鼠灌胃阿胶泡腾片后,能不同程度的提高小鼠的 DTH 值.提示阿胶泡腾片能够激发小

鼠 T细胞介导细胞免疫应答,增强小鼠的细胞免疫功能。

### 参考文献

[1] 吴长虹,王若光. 阿胶的历史沿革,研究现状及相关思考[J]. 湖南中医药大学学报,2008,28(6):77-79.

[2] 刘文义,王莉丽. 阿胶补益成分分析方法的研究进展[J]. 齐鲁药事,2009,28(11):682-684.

[3] 毛跟年,郭 倩,瞿建波,等. 阿胶化学成分及药理作用研究进展[J]. 动物医学进展,2010,31(11):83-85.

[4] 常德有,杨 靖,董福慧. 阿胶对体外培养大鼠成骨细胞增殖、分化功能的影响[J]. 中国老年学志,2009,29(24):3230-3232.

[5] 徐燕萍,胡小庆,湛学军,等. 莜术对免疫抑制小鼠免疫功能的影响[J]. 山东医药,2012,52(4):51-53.

[6] 丁永芳,周玲玲,方秦惠. 紫七软肝颗粒对小鼠免疫功能的影响[J]. 中国中医药信息杂志,2003,10(5):20-21.

[7] 袁红波,赵 文,赵仁邦,等. 金丝大枣糖浆对小鼠免疫功能的影响[J]. 中国食品学报,2008,8(1):13-16.

[8] 杨 莲,段小花,李松梅,等. 普洱茶对免疫低下小鼠单核-巨噬细胞洗脱碳粒廓清功能的影响[J]. 云南中药杂志,2008,29(10):43-44.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0077-03

# 去氢表雄酮包合物的制备工艺研究

张 雯, 赵亚兰, 李彦军

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**为了改善 DHEA 水溶性差这一缺点,利用  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)对 DHEA 进行包合,采用饱和溶液法制备 DHEA- $\beta$ -CD 包合物.以包合率为指标考察加热温度、加热搅拌时间及摩尔比工艺条件.通过显微镜法、薄层色谱法及红外光谱法验证 DHEA- $\beta$ -环糊精包合物的生成.并对 DHEA 形成包合物后的溶解性进行考察.通过实验得知,饱和溶液法的最优化工艺条件为:加热温度为 50  $^{\circ}\text{C}$ ,加热搅拌时间为 2 h,DHEA 与  $\beta$ -环糊精的摩尔比为 1:2.形成 DHEA- $\beta$ -环糊精包合物后能够明显提高 DHEA 的溶解度,是未加入  $\beta$ -环糊精溶液中 DHEA 浓度的 2.01 倍.

**关键词:**DHEA;  $\beta$ -环糊精; 包合物

**中图分类号:**TQ463<sup>+</sup>.42

**文献标识码:**A

## Study on inclusion complex of dehydroepiandro sterone

ZHANG Wen, ZHAO Ya-lan, LI Yan-jun

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

**Abstract:** In order to improve the defect of DHEA such as poor water-solubility, the method which used  $\beta$ -cyclodextrin to include DHEA was used by saturated solution method. The inclusion rate of DHEA was used as a criterion, and the heating time, stirring time, mole ratio of DHEA and  $\beta$ -cyclodextrin were tested in the paper. The inclusion complex was identified by microscope test, TLC and IR. And the solubility of the inclusion complex was tested. The result showed the optimum conditions for preparing inclusion complex were: heating temperature 50  $^{\circ}\text{C}$ , stirring time 2 hours, mole ratio of DHE and  $\beta$ -cyclodextrin was 1:2. The solubility of the inclusion complex was 2.01 times to DHEA before included which demonstrated that inclusion complex could improve the solubility of DHEA uncommonly.

**Key words:** DHEA;  $\beta$ -cyclodextrin; inclusion complex

## 0 引言

去氢表雄甾酮(dehydroepiandro sterone, DHEA)是在人体肾上腺皮质中合成的 C19 肾上腺甾体类化合物,是制造多种甾体激素的中间体.特别是其结构类似物 7,15-双羟基-DHEA 可合成

多种甾体类激素,在医药工业中常作为重要的医药中间体.目前利用生物转化法对其进行合成,成为热点,但由于其水溶性较差使其在发酵液中的溶解度较低.本课题拟对其进行包合物的制备,提高其

\* 收稿日期:2012-02-08

基金项目:陕西科技大学自然科学基金项目(ZX08-12)

作者简介:张 雯(1982-),女,陕西省汉中市人,讲师,研究方向:生物制药

水溶性,为对其采用生物转化方法进行转化奠定基础.

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料

DHEA(分析纯,武汉合中医药生化公司), $\beta$ -环糊精(分析纯,上海山浦化工有限公司)

#### 1.1.2 仪器

OPTEC 光学显微镜,752 型紫外分光光度计,760CRT 双光束紫外可见分光光度计,傅立叶变换红外光谱仪(ATR-FT-IR, VECTOR-22, 德国 Bruker)

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 DHEA 包合物的制备

采用饱和水溶液法制备 DHEA 包合物<sup>[1]</sup>,分别考察时间、温度及摩尔比对包合率的影响.并由单因素实验结果设计正交实验,如表 1 所示.

#### 1.2.2 DHEA 包合物的鉴定

通过显微镜鉴定法、薄层色谱法、红外光谱法验证包合物的生成<sup>[2-4]</sup>.

#### 1.2.3 DHEA 包合物溶解度考察<sup>[4]</sup>

DHEA 包合物的前处理:称取适量的 DHEA 包合物加入无水乙醇之中,快速振摇,抽滤,干燥.

称取适量的 DHEA 及前处理好的 DHEA 包合物加入水中,搅拌一定时间,静置过滤,测滤液的吸光度.根据吸光度与浓度之间的标准曲线可求出 DHEA 浓度.通过浓度的比值即可求出溶解度提高的倍数.

## 2 结果与分析

### 2.1 影响因素及水平的确定

以包合率为指标,分别对温度、时间及摩尔比进行单因素考察,确定各因素考察水平,进一步进行正交试验,从而确定最佳工艺条件.各因素水平实验如表 1 所示.

表 1 影响因素及水平

影响因子	水平 1	水平 2	水平 3
温度(A)/ $^{\circ}\text{C}$	40	50	60
时间(B)/h	1	2	3
摩尔比(C)	1:1	1:2	1:3

### 2.2 正交试验确定最佳包合条件

按照上述所确定的影响因素及水平,进行  $L_9$

( $3^3$ )正交试验,以包合率为指标,确定最佳包合工艺.每次试验平行做 3 组,实验结果取平均值.试验结果如表 2 所示.

按照正交试验所确定的最佳工艺条件( $A_2B_2C_2$ )进行补充试验制备 DHEA 包合物,试验结果可得:包合率为 46.14%,高于正交试验中各次试验的包合率,试验结果与正交试验所得结论一致.

通过正交试验及补充试验结果可知,影响 DHEA 包合率的因素显著性顺序为:温度>时间>摩尔比.DHEA 包合物制备的最佳工艺条件为:包合温度 50  $^{\circ}\text{C}$ ,包合时间 2 h,摩尔比 1:2,包合率可达 46.14%.

由正交试验结果可知,摩尔比小时,包合率小,因为摩尔比小时, $\beta$ -环糊精的量少,其空腔数量少,因此包合的 DHEA 有限;增大环糊精的量,包合率上升,再提高摩尔比,包合率下降,因为环糊精的量偏多,表面吸附的 DHEA 的量也会增多.时间的延长有利于 DHEA 的包合,因此包合物包合率上升,时间再延长包合率基本保持不变;低温时包合率低,因为低温时饱和溶液中环糊精的溶解度低,影响包合.高温时包合率下降,分子热运动剧烈,包合物容易破包.

表 2  $L_9(3^3)$  正交试验结果

实验号	列号			合率 /%
	A	B	C	
1	40	1	1:1	16.6
2	40	2	1:2	20.5
3	40	3	1:3	17.5
4	50	1	1:2	28.2
5	50	2	1:3	32.2
6	50	3	1:1	30.7
7	60	1	1:3	20.6
8	60	2	1:1	25.3
9	60	3	1:2	28.9
$K_1$	18.200	21.800	24.200	
$K_2$	30.367	26.000	25.867	
$K_3$	24.933	25.700	23.433	
R	12.167	4.200	2.434	
Z	$A_2B_2C_2$			46.14

注:Z 代表最优条件

### 2.3 DHEA 包合物的显微镜鉴定结果

DHEA 包合物的显微镜鉴定结果如图 1~4 所示.由图可知,DHEA 为针状晶体, $\beta$ -CD 为大颗粒状,二者混合物为针状与颗粒状,包合物中观察到菱形晶体.经分析,这种菱形晶体为 DHEA- $\beta$ -环

糊精包合物。

### 2.4 DHEA 包合物的薄层色谱鉴定结果

DHEA 包合物的薄层色谱鉴定结果表明,在紫外灯下仅有 DHEA 组能观察到斑点,DHEA-β-环糊精包合物及 β-环糊精组并没有斑点出现,再一次证明 DHEA 已被 β-环糊精包合,形成包合物。

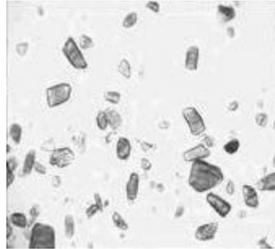
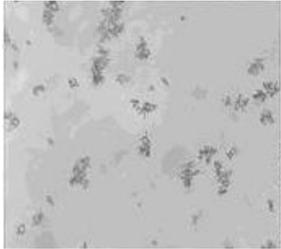


图 1 DHEA 显微照片

图 2 β-CD 显微照片

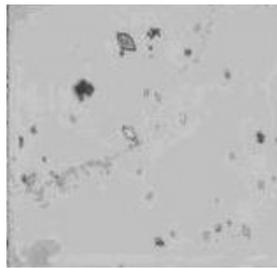
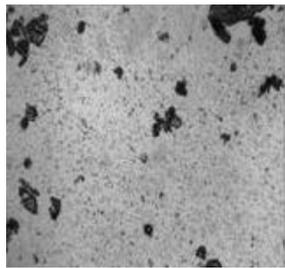


图 3 DHEA-β-CD 混合物 图 4 DHEA 包合物显微

### 2.5 DHEA 包合物的红外光谱鉴定结果

DHEA 包合物的红外光谱鉴定结果如图 5~7 所示.实验结果表明,DHEA 包合物与 DHEA 的 IR 谱图比较,包合物中 DHEA 的特征峰已完全消失或减弱,包合物与空白 β-环糊精图谱比较有类似之处,但同时存在很大不同.有一些新的特征峰出现,说明包合物中确实有不同于 β-环糊精的物质出现,但同时里面含有 β-环糊精,再一次证明 DHEA 已被 β-环糊精包合,形成包合物。

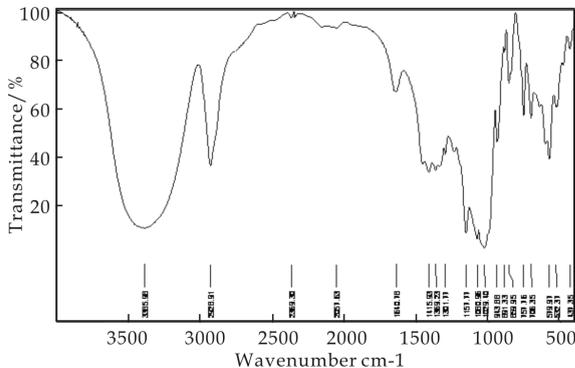


图 5 β-环糊精的 IR 谱图

### 2.6 溶解度考察结果

溶解度实验结果如表 3 所示,由表可知,形成

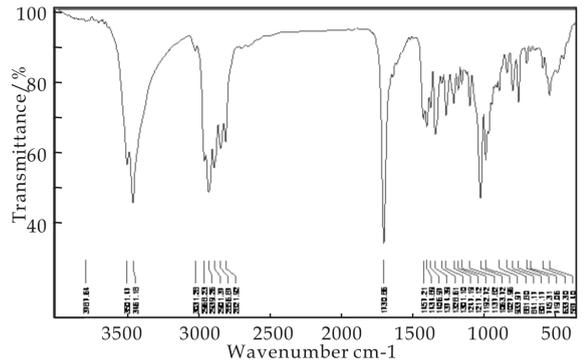


图 6 DHEA 的 IR 谱图

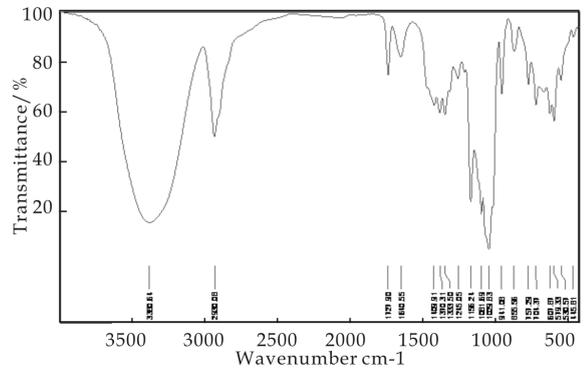


图 7 DHEA 包合物的 IR 谱图

DHEA-β-环糊精包合物后能够明显提 DHEA 的溶解度,是未加入 β-环糊精的溶液中 DHEA 的浓度的 2.01 倍。

表 3 溶解度分析

实验	包合物浓度 /(mg · L <sup>-1</sup> )	DHEA 浓度 /(mg · L <sup>-1</sup> )	溶解度增 加倍数
实验 1	221.33	194.66	1.14
实验 2	326.88	259.11	1.26
实验 3	178.00	142.44	1.25
实验 4	291.33	208.00	1.4
实验 5	314.67	184.67	1.7
实验 6	142.44	101.33	1.41
实验 7	257.30	170.04	1.51
实验 8	353.65	218.30	1.62
实验 9	315.59	187.85	1.68
最优条件	382.44	190.22	2.01

### 3 结束语

实验结果表明,饱和水溶液法制备包合物的影响因素显著性顺序为温度>时间>摩尔比,包合最优工艺为温度 50 °C,时间 2 h,摩尔比为 1 : 2,包合率为 46.14%。形成 DHEA-β-环糊精包合物后能够明显提 DHEA 的溶解度,是未加入 β-环糊精的溶液中 DHEA 的浓度的 2.01 倍。

(下转第 87 页)



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0080-03

# 一株具抗菌活性的恒山黄芪内生真菌的分离与鉴定

周 凤, 刘 瑞, 张弘弛, 张 睿  
(山西大同大学 农学与生命科学学院, 山西 大同 037009)

**摘要:**从药用植物恒山黄芪的根、茎、叶中分离出49株内生真菌,经抗菌活性检测,筛选出1株具有高活性广谱抗菌的菌株AR08,经形态特征和ITS序列鉴定菌株AR08为烟曲霉(*Aspergillus fumigatus*).其抗菌谱表明,它对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌及测试的植物病原真菌均具有很强的抗性.

**关键词:**黄芪;内生真菌;生物活性;分类鉴定  
**中图分类号:**R282.5 **文献标识码:**A

## Isolation and identification of an endophytic fungus from *Astragalus membranaceus*

ZHOU Feng, LIU Rui, ZHANG Hong-chi, ZHANG Rui  
(College of Agronomy & Life Science, Shanxi Datong University, Datong 037009, China)

**Abstract:** Forty-nine strains of endophytic fungi were isolated from the root, stem and leaf of *Astragalus membranaceus*, among them the strain AR08 had stronger antimicrobial activity and wider antimicrobial spectrum. The classification results showed that AR08 identified as *Aspergillus fumigatus*. It had strong resistance to  $G^+$  bacteria,  $G^-$  bacteria and plant pathogenic fungi.

**Key words:** *Astragalus membranaceus*; endophytic fungi; bioactivity; isolation and identification

### 0 引言

内生真菌(endophytic fungi)泛指某些特殊的真菌,它生活史的一定阶段或全部阶段寄生于健康植物的组织和器官内部,而被感染的宿主植物不表现出外在病症<sup>[1]</sup>,可通过组织学方法从经过严格表面消毒的植物组织中分离.由于内生真菌与宿主植物具有长期的互惠共存共生关系,所以这些真菌代谢产物类型多样,目前内生真菌被认为是筛选新型抗生素的重要资源<sup>[2-4]</sup>.

中国药典规定药用黄芪(*Astragalus mem-*

*branaceus*)为豆科植物蒙古黄芪或膜荚黄芪的干燥根<sup>[5]</sup>.恒山黄芪属于蒙古黄芪,又称为正北芪,是我国特有的地道黄芪,其品质和产量位居全国首位.目前药理研究表明,黄芪在心血管、免疫、抗癌、抗衰老以及在血液、肝脏、肾脏等方面有重要的药理作用<sup>[6]</sup>.为了从植物内生真菌中寻找具有生物活性的次生代谢产物,目前已从恒山黄芪中分离得到49株内生真菌并进行了初步筛选<sup>[7]</sup>,本文将对1株来自恒山黄芪根部的高活性内生真菌进行进一步研究,为全面开发与利用黄芪内生真菌资源提供依据.

\* 收稿日期:2012-04-21

基金项目 山西省科技攻关项目(20100311092-1);山西大同大学校级青年科学研究项目(2009Q1)

作者简介:周 凤(1964—),女,山西省侯马县人,副教授,研究方向:农业基础

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

#### 1.1.1 植物材料及来源

恒山黄芪全株植物(根、茎、叶)于2010年8月采自山西省北岳恒山阳坡,大约3年生植株,植物样品生长健康无外在病症。

#### 1.1.2 培养基

分离培养基为PDA固体培养基;细菌指示菌培养基为牛肉膏蛋白胨培养基;植物病原菌指示菌用PDA固体培养基。灭菌条件为121℃、30 min。

#### 1.1.3 指示菌株及来源

革兰氏阳性菌:金色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis* (Ehrenberg) Cohn);革兰氏阴性菌:大肠杆菌(*Escherichia coli*)、绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*)。植物病原菌选用番茄灰霉病菌(*Botrytis cinerea*)、白菜黑斑病菌(*Alternaria brassicae*)、辣椒疫霉病菌(*Phytophthora capsici*)、烟草赤星病菌(*Alternaria alternata*)、苹果腐烂病菌(*Valsa mali*)、西瓜枯萎病菌(*Fusarium oxysporum f. sp. niveum*)。以上菌种由西北农林科技大学资环学院微生物实验室提供。

### 1.2 方 法

#### 1.2.1 内生真菌的分离纯化

取健康黄芪叶,先用无菌水冲洗干净,晾干水分后,用已灭菌的剪刀将叶片剪成0.5 cm×0.5 cm小块。按下述步骤进行表面消毒:75%乙醇消毒30s,3%次氯酸钠消毒2 min,再用75%乙醇消毒1 min,无菌水冲洗2~3次。恒山黄芪根和茎,切成1 cm×1 cm的小块,做相同的处理。以上材料分别置于已倒好的PDA培养基上,放置在28℃培养3~7 d后,观察皿中材料切口处长出菌丝(菌落),采用顶端菌丝挑取法,选择不同形态的菌落,转入到新配制的PDA培养基中,连续接代几次,即得内生真菌,转接培养并对菌株进行编号,低温保存。分离过程采用组织印迹法<sup>[8]</sup>和漂洗液检验法<sup>[9]</sup>进行灭菌效果的检验。

#### 1.2.2 抗菌活性内生真菌的筛选方法

##### (1)含指示菌培养基的制作

用5 mL无菌生理盐水直接冲洗培养好的指示菌斜面,摇匀后,采用血球计数法,将菌悬液的浓度分别稀释到10<sup>5</sup> CFU/mL(细菌)和10<sup>4</sup> CFU/mL(真菌)。取1 mL稀释后的菌悬液快速加入40

~50℃融化的9 mL培养基中,摇匀后迅速倒入培养皿(φ90)中,冷却后得到含有各指示菌的培养基。

##### (2)内生真菌筛选(菌饼法<sup>[10]</sup>)

将分离的纯菌种接种于PDA培养基平板上,置于28℃的培养箱中培养7 d后取出,然后用6 mm孔径的打孔器在内生菌菌落边缘切取圆柱形琼脂块(带菌苔),再用接种针挑取菌饼移植于含指示菌的培养基上,每个指示菌的培养皿中放2~3个内生真菌菌饼。将制好的培养皿置于28℃的培养箱中恒温培养2~4 d(真菌),36℃的培养箱中恒温培养1~3 d(细菌),观察结果,采用十字交叉法测其抑菌圈的大小。为保证体外活性筛选试验的可重复性,每株内生真菌对每种指示菌做3个重复试验。

#### 1.2.3 抗菌活性内生真菌的鉴定

##### (1)内生真菌的形态学鉴定

对有高活性的黄芪内生真菌进行分类鉴定,分类检索参照文献<sup>[11]</sup>。

菌落形态观察:采用点植法把菌种接到PDA平板培养基,观察真菌菌丝的生长和培养基色泽变化情况,连续观察7 d。

菌丝和孢子形态观察:采用制片观察法,先在载玻片上滴加乳酸石炭酸棉蓝染液,用解剖针从菌落边缘处挑取少量产孢子的菌丝,在载玻片上用解剖针分散开菌丝,经染液染色后置于显微镜下观察。

##### (2)真菌的分子生物学鉴定

真菌DNA提取:将具有抗菌活性的真菌在CM液体培养基中进行发酵培养,按下述步骤处理:菌体用8层无菌纱布过滤,用无菌水冲洗2次,再分别用PBS溶液和无菌生理盐水各冲洗2次,无菌纱布尽量挤干水分;将菌体加入灭菌研钵中,在倒入液氮同时迅速研磨菌丝体成粉末状,然后按照文献<sup>[12]</sup>的方法提取真菌DNA。

ITS序列扩增和测定:采用通用引物ITS1、ITS4扩增ITS序列,按常规的50 μL体系进行PCR扩增。反应结束后取5 μL PCR扩增产物通过1%琼脂糖凝胶电泳检测。对检测为好的PCR产物再次进行1%琼脂糖凝胶电泳,电泳结束后切胶回收PCR产物,用pMD218T试剂盒将产物连接到pMD218TVector上,进行测序。测序结果采用BLAST分析。

## 2 结果与分析

2.1 恒山黄芪内生真菌的分离结果

采用上述方法从恒山黄芪根、茎、叶中共获得 49 株内生真菌,从黄芪的根部分离得到 28 株内生真菌,占总菌株的 57.14%;茎中分离出 15 株内生真菌,占总菌株的 30.62%,;而叶中只分离出 6 株内生真菌,占总菌株的 12.24%。

2.2 恒山黄芪具抗菌活性内生真菌的筛选结果

采用菌饼法,对分离得到的内生真菌进行抗菌活性筛选,筛选出 9 株高抗菌活性的菌株,编号分

别是: AR02, AR03, AR08, AR14, AR25, AS02, AS05, AS09, AL05. 对各指示菌的抗性结果如表 1. 从表 1 可以看出,9 株内生真菌对所有的测试菌都有抗性,对测试细菌均显示出很强的抑制作用. 其中,AR02,AR08 和 AR25 对部分植物病原真菌显示出强的抑制作用. AR08 不仅仅抗菌谱最广,而且抗菌活性最强,AR02 和 AR25 次之,因此我们选择编号 AR08 的内生真菌作为目标菌株。

表 1 内生真菌的抑制效果

菌株 编号	所用测试菌									
	革兰氏阳性细菌 G <sup>+</sup>		革兰氏阴性细菌 G <sup>-</sup>		植物病原真菌					
	B1	B2	B1	B2	P1	P2	P3	P4	P5	P6
AR02	++++	+++	++++	++	+++	+	++	++	+++	+++
AR03	++++	+++	+	+	+	+	++	++	+	+
AR08	++++	++++	++++	+++	+++	+++	++++	++	++	+++
AR14	++	+++	+	++	+	++	+	+	++	+
AR25	++++	++++	++	++++	++	++	++	+	++	+++
AS02	++	+	+	++	++	+	+	+	+	+
AS05	++	+	+	++	++	+	+	+	+	+
AS09	++++	+++	++	+++	++	+	+	+	+++	+
AL05	+++	+++	++	++	+	++	++	+	+	+

注:① A 表示黄芪,L 表示叶部;②-:0<Φ(平均抑菌圈直径)<6 mm;+:6 mm≤Φ<10 mm;++:10 mm≤Φ<16 mm;+++ :16 mm≤Φ<26 mm;++++:Φ≥26 mm;③B1 金色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),B2 枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis* (Ehrenberg) Cohn),B3 大肠杆菌(*Escherichia coli*),B4 绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*),P1 番茄灰霉病菌(*Botrytis cinerea*),P2 白菜黑斑病菌(*Alternaria brassicae*),P3 辣椒疫霉病菌(*Phytophthora capsici*),P4 烟草赤星病菌(*Alternaria alternata*),P5 苹果腐烂病菌(*Valsa mali*)、P6 西瓜枯萎病菌(*Fusarium oxysporum f. sp. niveum*)。

2.3 菌株 AR08 的鉴定

菌株 AR08 的形态特征(图 1):参照《真菌鉴定手册》,对 AR08 进行分类鉴定:有性孢子不发生,归属于半知菌类;分生孢子梗外露,子实体无一定的界限,绒毛状,归属于丛梗孢目;菌丝表面凝集有色物质,有隔膜,分生孢子梗不分枝,顶端膨大成球状,分生孢子串生,无色,球形或卵圆形,归属于丛梗孢科曲霉属. 因此,AR08 归属为丛梗孢目 Moniliales、丛梗孢科 Moniliaceae、曲霉属 *Aspergillus sp.* 中的一种。

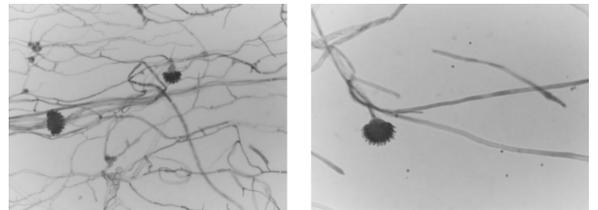


图 1 内生真菌 AR08 的显微形态(×40)

3 结论

本实验从恒山黄芪根、茎、叶中分离得到 49 株内生真菌. 经过抗菌活性测试,筛选出 1 株抗菌谱广、抗菌活性强的恒山黄芪内生真菌 AR08,鉴定为 *Aspergillus fumigatus*. 它对金色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、大肠杆菌、绿脓杆菌、番茄灰霉病菌、白菜黑斑病菌、辣椒疫霉病菌、烟草赤星病菌、苹果腐烂病菌和西瓜枯萎病菌均表现出很强的活性,显示出这株内生真菌的开发潜力,其可以成为新的抗生素的重要来源。

菌株分子生物学鉴定:采用通用的 18 S,28 S 上保守的序列进行分子生物学鉴定,经过 BLAST 比对分析,发现该菌与 *Aspergillus fumigatus* 的同源性达 100%。

结合形态特征和分子生物学鉴定结果,鉴定该菌为半知菌亚门,丝孢纲,丛梗孢目,曲霉属 *Aspergillus fumigatus*。



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0083-05

# 高速切削刀具的分析研究

鲍锡琴, 高东强

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**介绍高速切削技术在机械加工上的优势,通过高速切削加工对刀具材料、刀具结构、几何角度和安全性的要求分析影响刀具寿命的因素,得出高速加工切削力、切削温度、刀具寿命、表面粗糙度及切削稳定性影响规律,对今后的实践加工具有参考和借鉴作用。

**关键词:**高速切削; 几何角度; 刀具寿命; 刀具磨损

**中图分类号:**TG506.1      **文献标识码:**A

## Analysis and research of high speed cutting tool

BAO Xi-qin, GAO Dong-qiang

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

**Abstract:** It introduces the superiority of high speed cutting technology in the machining field. Based on the requirements of tool material, tool structure, tool geometric angle and security in high speed cutting technology, we analyze the influencing factors of tool life and obtain the influence law to tool from the factors while high speed cutting technology. Get high-speed machining cutting force, cutting temperature, tool life, surface roughness and cutting stability of the law, it has reference function for real processing in the future.

**Key words:** high speed cutting; geometric angle; tool life; tool wear

### 0 引言

高速切削(High Speed Machining, HSM)加工作为制造业中最为重要的一项先进制造技术,已经越来越受到人们的关注.随着高速切削加工的应用范围扩大,高速切削在制造领域的应用主要是加工复杂曲面<sup>[1]</sup>,其中高速铣削(也称为硬铣削, Hard Milling, HM)可以把复杂形面加工得非常光滑.加工表面粗糙度值很小、浅腔大曲率半径的零件完全可用高速铣削来代替电加工;对深腔小曲率半径的零件可用高速铣削加工作为粗加工和半精加工,而电加工只作为精加工.这样可大大节约电火花和抛光的时间以及有关材料的消耗,这对保护环境的贡献是不言而喻的.同时,极大地缩短了

加工周期,提高了加工效率,降低了加工成本.

### 1 高速切削加工相对传统加工的优势

高速切削加工系统主要由可满足高速切削的高速加工中心、高性能的刀具夹持系统、高速切削刀具、热传导等环节组成,避免了传统加工时在刀具和工件接触处产生大量热的缺点,保证刀具在温度不高的条件下工作,延长了刀具的使用寿命.在高速切削中95%~98%的切削热被切屑带走,切削温度增加缓慢,工件温度低,基本可以保持冷态加工,工件安全可靠的高速切削CAM软件系统等构成.随着科技进步,高速切削加工技术广泛应用,具有如下优势.

\* 收稿日期:2012-05-08

作者简介:鲍锡琴(1974—),女,安徽省池州市人,硕士研究生,研究方向:普通机械加工、数控加工、高速加工

### 1.1 高速切削加工减少切削产生的热量

因为高速切削加工是浅切削,同时进给速度很快,刀刃和工件的接触长度和接触时间非常短,减少了刀刃和工件的表面热损伤,适用于加工易变形的零件.如图 1 所示,A 为高速切削加工时的热传导过程,B 为传统加工的热传导过程.

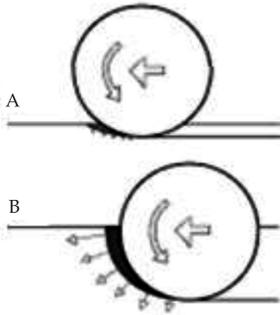


图 1 高速加工和传统加工的热传导

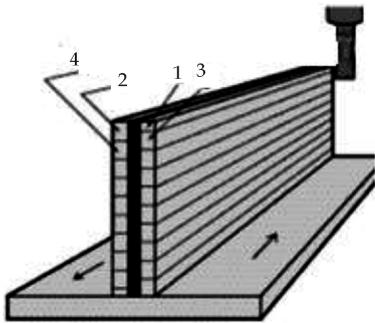


图 2 高速切削薄壁零件

高速切削时的切削力小,有较高的稳定性,可高质量地加工出薄壁零件.采用如图 2 所示的分层顺铣加工方法,可高速切削出壁厚 0.2 mm、壁高 20 mm 的薄壁零件.此时,刀刃和工件的接触时间非常短,避免了侧壁的变形.

### 1.2 高速切削加工生产效率高

切削加工允许进给速度提高 5~10 倍,切削速度提高 15%~20%,可降低成本 10%~15%,而高速切削可降低制造成本 20%~40%<sup>[2]</sup>,高速切削加工以高于常规切削 10 倍左右的切削速度对零件进行高速切削加工.用高速加工中心或高速铣床加工零件,可以在工件一次装夹中完成型面的粗、精加工和其他部位的机械加工,即所谓“一次过”技术(One Pass Machining).高速切削可加工粗硬零件,许多零件一次装夹可完成粗、半精和精加工等全部工序,对复杂型面加工也可直接达到零件表面质量要求.因此,高速切削工艺往往可省却电火花加工、手工磨修等工序,缩短工艺路线,进而大大提高加工生产率.

### 1.3 高速切削加工可获得高质量的加工表面

由于高速机床具备高刚性和高精度等性能,而高速机床主轴激振频率远远超过“机床—刀具—工件”系统的固有频率范围,同时由于切削力小,工件热变形减少,刀具变形小,加工过程平稳且工艺系统振动小,所以可以获得良好的加工精度和表面质量,加工表面质量可以提高 1~2 级,可获得相当于磨削加工的表面粗糙度.

### 1.4 高速切削加工可简化加工工序

此外,高强度和高硬度的加工也是高速切削的一大特点,目前,高速切削已可加工硬度达 HRC60 的零件<sup>[3]</sup>,因此,高速切削能够加工经热处理硬化后的工件.常规铣削加工只能在淬火之前进行,淬火造成的变形必须要经手工修整或采用电加工最终成形.用高速切削加工替代传统切削的加工方法可以不会出现电加工所导致的表面硬化.另外,由于切削量减少,高速加工可使用更小直径的刀具对更小的圆角半径及零件细节进行加工,节省了部分机械加工或手工修整工序,从而缩短了生产周期,简化了加工工艺和投资成本.

## 2 高速切削刀具参数的合理选择

高速切削刀具是实现高速加工技术的关键,不合适的刀具会使复杂、昂贵的机床或加工系统形同虚设,完全不起作用.由于高速切削的切削速度快,而高速加工线速度主要受刀具限制,因为在目前机床所能达到的高速范围内,速度越高,刀具的磨损越快.因此,高速切削对刀具提出了更高的要求.

### 2.1 高速切削对刀具材料的要求

高速切削加工时切削温度很高,高速切削刀具的失效主要取决于刀具材料的热性能(包括刀具的熔点、耐热性、抗氧化性、高温力学性能、抗热冲击性能等).高速干切削、高速硬切削和高速切削黑色金属时的最高切削速度主要受限于刀具材料的耐热性.因此,高速切削加工除了要求刀具材料具备普通刀具材料的一些基本性能之外,还特别要求刀具材料具备高的耐热性、抗热冲击性、良好的高温力学性能以及高的可靠性.为了适应高速切削加工技术的需要,保证优质、高效、低耗地完成高速切削加工任务,对高速切削刀具材料提出了如下要求<sup>[4]</sup>:

(1)高的可靠性.高速切削一般在数控机床或加工中心上进行,刀具应具有很高的可靠性,要求刀具的寿命高、质量一致性好,切削刃的重复精度高.如果刀具可靠性差,将会增加换刀时间,降低生

产率,这将使高速切削加工失去意义.如果刀具可靠性差还将产生废品,损坏机床与设备,甚至造成人员伤亡.因此,高速切削的刀具可靠性十分重要,解决刀具的可靠性问题,成为高速切削加工成功应用的关键技术之一.在选择高速切削刀具时,除需要考虑刀具材料的可靠性以外,还应考虑刀具的结构和夹固的可靠性.需要对刀具进行最高转速的试验和动平衡试验.

(2)高的耐热性和抗热冲击性能.高速切削加工时切削温度很高,因此,要求刀具材料的熔点高、氧化温度高、耐热性好、抗热冲击能力强.

(3)良好的高温力学性能.要求刀具材料具有很高的力学性能,如高温强度、高温硬度、高温韧性等.

(4)刀具材料能适应难加工材料和新型材料加工的需要.随着科学技术的发展,对工程材料提出了愈来愈高的要求,各种高强度、高硬度、耐腐蚀和耐高温的工程材料愈来愈多的被采用.它们大多属于难加工材料,目前难加工材料已占工件的40%以上.因此,高速加工刀具应能适应难加工材料和新型材料加工的需要.尽管已出现不少新的刀具材料,但同时满足上述要求的刀具材料是很难找到的.因此,在具有比较好的抗冲击韧度的刀具材料的基体上,再加上高热硬性和耐磨性镀层的刀具技术发展很快.另外,还可以把金刚石等硬度很高的材料烧结在抗冲击韧度好的硬质合金或陶瓷材料的基体上,形成综合切削性能非常好的高速加工刀具.

目前,高速切削刀具材料主要有以下几类:金刚石刀具(PCD)、陶瓷刀具、立方氮化硼刀具(PCBN)、硬质合金刀具和涂层刀具等.每一种刀具材料都有其特定的加工范围,只能适应一定的工件材料或是切削速度范畴,因此,寻求刀具材料与工件材料及切削速度之间的最佳匹配关系是高速切削加工的重要技术.通过大量的切削试验及材料性能比较分析,对各类刀具材料所适应的工件材料做了简单归类如表1所示.

表1 高速加工刀具与工件材料的匹配关系<sup>[5]</sup>

刀具	高硬钢	耐热合金	钛合金	镍基高温合金	铸铁	纯铜	高硅铝合金	FRP复合材料
PCD	◇	◇	○	◇	◇	◇	●	●
PCBN	●	●	○	●	●	◇	▲	▲
陶瓷刀具	●	●	◇	●	●	▲	◇	◇
涂层刀具	○	●	●	▲	●	●	▲	▲
TiC(N)基硬质合金	▲	◇	◇	◇	●	▲	◇	◇

表中:●—优,○—良,▲—一般,◇—不适合

## 2.2 高速切削对刀具结构和几何参数的要求

除了刀具材料的选择外,正确选择刀具结构、切削刃的几何参数以及刀具的断屑方式等对高速切削的效率、表面质量、刀具寿命以及切削热量的产生等都有很大影响,这些都是高速刀具技术中一个重要的组成部分.

在高速切削过程中,很关键的问题是要想办法把切削热尽可能多地传给切屑,并利用高速切离的切屑把切削热迅速带走.合适的刀具几何角度对顺利进行高速切削具有非常重要的作用.选择合适的刀具几何角度的作用如下<sup>[6]</sup>:

(1)合适的刀具后角和合理的进给速度能产生足够大的切屑厚度,以便带走热量,避免切削硬化.

(2)刀前角是影响刀具切削载荷的重要参数,应合理选择.

(3)切削载荷与刀具每切刃的进给量有关.对于多片镶嵌刀具,切削载荷作用在每一个刀片上;对于实体刀具,切削载荷作用在每个齿上.因此,进给量应该在一个合理的数值之间来进行选择.

(4)高速切削时,刀具的合理几何参数依据加工材料的不同而不同,为获得较佳的刀具几何参数,还可以采用合适的刀体材料和安全的结构,使用较短的切削刃,提高刀具的整体刚性;采用较大的刀尖角,合适的断屑措施等.

## 2.3 加强高速切削刀具的安全性

高速切削刀具安全性涉及的主要对象是高速旋转的铣刀和镗刀,尤其是高速铣刀,因为高速铣削是目前高速切削应用的主要工艺.加工实践表明,普通铣刀的结构和强度不能适应高速切削的要求,因此高速铣刀安全性的研究更具有紧迫性和现实性.

高速切削刀具系统的平衡更为重要.引起高速切削刀具系统不平衡的主要因素有:刀具的平衡极限和残余不平衡度、刀具结构不平衡、刀柄不对称、刀具及夹头的安装(如单刃镗刀)不对称等.高速切削刀具(主要是旋转刀具)使用前除进行静平衡外还必须进行动平衡,应根据其使用速度范围进行平衡,以实现最佳加工效益.对高速切削刀具进行平衡时,首先需对刀具、夹头、主轴等各个元件单独进行平衡,然后对刀具与夹头组合体进行平衡,最后将刀具连同主轴一起进行平衡.推荐采用微调螺钉进行精细平衡,或直接采用内装动平衡机构的镗刀,通过转动补偿环移动内部配重以补偿刀具不平衡量.做好刀具的动平衡,防止刀具的甩飞和破损,

保证工作人员的安全.

### 3 切削参数对高速加工刀具寿命的影响研究

刀具的寿命是切削加工中一个十分重要的因素,直接影响着加工效率的提高及生产成本.高速切削时,由于刀-屑接触面的温度高、接触压力大,且接触面多为新鲜表面,化学活性很强,因此切屑很容易与前刀面发生粘结,产生很大的摩擦阻力,而刀具摩擦必然会导致磨损.研究发现,高速切削时造成刀具损坏的主要原因是在切削力和切削温度作用下因机械摩擦、粘结、化学磨损、崩刃、破碎以及塑性变形等引起的磨损和破损.

#### 3.1 切削用量对刀具磨损的影响

切削加工时影响刀具寿命的因素很多,刀具的磨损机理也各不相同.研究表明,高速工况下对刀具寿命产生影响的因素主要有:刀具材料与工件材料的匹配关系、刀具几何形状、加工方式、切削用量、切削振动、冷却液等<sup>[7]</sup>,其中切削用量对刀具磨损的影响尤为显著,其影响规律可以通过切削加工试验来具体分析.另外,不同加工材料及刀具材料的主要磨损形式不同,高速切削加工时常见的刀具磨损形态主要有前刀面磨损(月牙洼)、后刀面磨损、边界磨损、片状剥落以及微崩刃等<sup>[8]</sup>.

#### 3.2 镍基高温合金切削试验

图 3 为 CrAlTiN 涂层刀具高速切削镍基高温合金时切削速度对刀具磨损的影响规律曲线<sup>[9]</sup>.随切削速度的增加,刀具磨损总体呈现上升趋势,但中间会有拐点的存在,分析可能原因有:刀具磨损的方式很多,如磨粒磨损、粘结磨损、扩散磨损、氧化磨损等.在不同切削速度下,刀具磨损的方式不同,有时只是其中一种方式作用,而有时多种方式同时作用,故曲线会有起伏;另外,通过比较发现,该曲线与切削速度-温度的变化规律曲线相似,这说明刀具磨损受温度变化的影响比较明显.

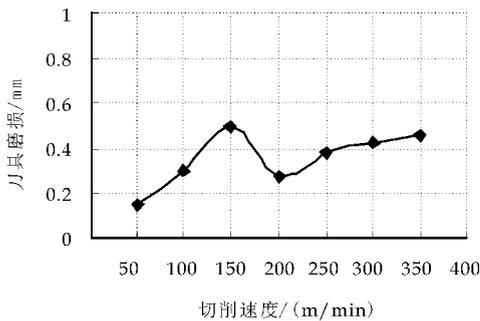


图 3 切削速度对刀具磨损的影响

图 3 为刀具寿命随进给量  $f$  变化的规律曲线,相比切削速度  $v$  其曲线变化比较平缓,影响程度次之.而切削深度  $ap$  对刀具寿命的影响最小,曲线变化不明显.

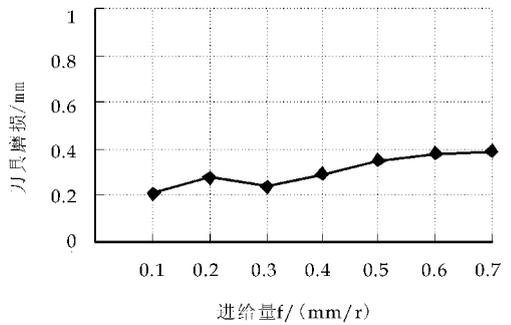


图 4 进给量对刀具磨损的影响

不同的切削工艺参数对高速加工的影响规律不同,通过对高速加工切削力、切削温度、刀具寿命、表面粗糙度及切削稳定性等进行单因素试验和多元正交试验分析,得到切削速度  $v$ 、每齿进给量  $fZ$ 、轴向切深  $ap$ 、径向切深  $ae$  对高速切削加工性能的影响规律和显著程度.

(1)从高速加工切削力的预测模型看<sup>[10]</sup>,切削深度(包括轴向切深  $ap$  和径向切深  $ae$ )对各切削力分力的影响最大,进给量  $f$  次之.而切削速度  $v$  的影响程度相对较小,但影响关系复杂,一方面切削速度的提高导致剪切角增大、且切削温度上升使刀具与工件的摩擦系数降低,切削力减小;另一方面剪切角增大及切削速度本身的提高又会使切屑惯性力增大,导致切削力上升.

(2)从表面粗糙度预测模型看,适应提高切削速度能有效的改善工件表面粗糙度.主轴转速增大,粗糙度值减小,而轴向切深、径向切深、进给速度增大,粗糙度值增大,但增大的幅度不同,表明影响程度各不相同.

(3)切削颤振对主轴转速  $n$  非常敏感,高速加工时必须合理选择主轴转速范围;进给量  $f$  对系统颤振存在突变,当越过临界值  $f_1$  时,振幅会突然降低,故切削中可以采用适当增加每齿进给量  $f_z$  的方法来消除系统中的颤振.

### 4 结束语

高速切削加工是多种先进加工技术的集成,在高速切削加工中优质的刀具是实现高速加工的保证,合理的选择和使用刀具对高速切削尤为重要.在高速铣削加工中刀具的选择依据如下:(1)工件的因素:工件的结构特点、大小、材料的硬度和粘性

以及工件的质量要求;(2)加工中心的因素:机床的转速范围、刚性、精度及高低速时的性能;(3)刀具本身的因素:刀具的材料、涂层、耐热性、耐磨性、热稳定性以及刀具的刚性和几何结构特点等因素综合考虑,合理选择刀具,才能充分发挥出高速切削加工的优势。

## 参考文献

- [1] 徐哲. 高速切削加工在模具制造中的应用[J]. CAD/CAM与制造业信息化,2004,7(11):90-92.
- [2] 蔡光起,原所先. 机械制造技术基础[M]. 沈阳:东北大学出版社,2002.
- [3] 潘培道. 高速切削技术在模具制造中的应用[D]. 安徽:合肥工业大学,2007:45-69.

- [4] 周纯江,叶红朝. 高速切削刀具相关关键技术的研究[J]. 机械制造,2008,46(9):1-3.
- [5] 刘战强,黄传真,郭培全. 先进切削加工技术及应用[M]. 北京:机械工业出版社,2005.
- [6] 张柏霖,杨庆东,陈长年. 高速切削技术及应用[M]. 北京:机械工业出版社,2002.
- [7] 黎忠炎,高东强,毛去云,等. 基于切削参数的高速铣削系统稳定性研究[J]. 组合机床与自动化加工技术,2010(11):16-18.
- [8] 王先逵. 精密加工和纳米加工、高速切削、难加工材料的切削加工[M]. 北京:机械工业出版社,2008.
- [9] 黎忠炎. 高速切削工艺参数与刀具参数的分析研究[D]. 西安:陕西科技大学,2011:25-53.
- [10] 师汉民. 金属切削理论及其应用新探[M]. 武汉:华中科技大学出版社,2003.

(上接第79页)

## 参考文献

- [1] Szejtli J. Past, cyclodextrin and their Inclusion Complexes [M]. Akademiai Kiado, Budapest, 1982:28.
- [2] Fromming K H, Szejtli J. Cyclodextrins in pharmacy[M]. Netherland: Chapter1 Kluwer, Dordercht, 1994:33-44.
- [3] 董英杰. 莜术油的羟丙基- $\beta$ -环糊精包合物及制剂和制备方法[P]. 中国专利:02109680, 2003-11-26.
- [4] 李红,刘惠君,文岳中,等. 紫外光谱法研究环糊精对2,4-滴丙酸甲酯对映体的包合作用[J]. 浙江大学学报, 2008,34(1):50-56.

- [5] 宋占军,张洪北. 应用光谱分析技术研究碘与 $\beta$ -环糊精结合物的结构特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2001,21(5):603-606.
- [6] 古俊,常雅,潘景浩. 环糊精的实际应用进展[J]. 应用化学,1996,(8):5-7.
- [7] 李伟刚,陈超球. 环糊精及其应用[J]. 广西师院学报,1994(2):58-61.
- [8] 王多仁. 环糊精的开发与应用[J]. 淀粉与淀粉糖,2002(3):8-13.

(上接第82页)

## 参考文献

- [1] Petrini O. Fungal endophytes of tree leave. In: Andrews J H, Hirano S S. Microbial Ecology of Leaves. New York: Springer-Verlag. 1991,179-197.
- [2] 戈惠明,谭仁祥. 共生菌-新活性天然产物的重要来源[J]. 化学进展,2009,21(1):30-46.
- [3] 马养民,赵洁. 植物内生真菌抗菌活性物质的研究进展[J]. 有机化学,2010,30(2):220-232
- [4] 周凤,张弘弛,刘瑞,等. 恒山黄芪内生真菌 *Aspergillus* sp. 代谢产物的分离和生物活性的测定[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(4):125-128.
- [5] 中国药典[S]. 一部. 2005:212.
- [6] 吴发宝,陈希元. 黄芪药理作用研究综述[J]. 中药材,2004,27(3):232-234.
- [7] 周凤,张弘弛,刘瑞,等. 恒山黄芪内生真菌分离鉴定

- 及抗菌活性的研究[J]. 食品科技,2012,37(1):21-25.
- [8] Sturz A V. Biodiversity of endophytic bacteria which colonize red clover nodules, roots, stems and foliage and their influence on host growth[J]. Plant Pathology. 1997,48:360-369.
- [9] McInroy. Survey of indigenous bacterial endophytes from cotton and sweetCorn[J]. Plant and soil. 1995,173:337-342.
- [10] 施巧琴,吴松刚. 工业微生物育种学(第二版)[M]. 北京:科学出版社,2003:69-72.
- [11] 魏景超. 真菌鉴定手册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1982:129-649.
- [12] Wirsal S, Turgeon B G, Yoder O C. Deletion of the *Cochliobolus heterostrophus* mating-type (MAT) locus promotes the function of MAT transgenes[J]. Current Genetics, 1996, 29: 241-249.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0088-06

# 航空薄壁框类零件铣削加工表面质量研究

李初晔, 孙彩霞, 王增新

(北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

**摘要:** 刀具—薄壁深腔框类零件是一个弱刚性系统, 在铣削力作用下, 刀具及框类零件的薄壁结构发生挠曲, 出现欠切与过切, 从而使加工厚度产生偏差, 严重影响工件加工精度和表面质量。首先介绍铣削力的计算方法, 在此基础上研究刀具弯曲、壁板挠曲对加工表面质量的影响。采用有限元法依次计算任意加工点处刀具及壁板的刚度, 推导铣削薄壁框类零件时厚度偏差的计算, 提出极限铣削力概念。通过数值算例, 研究减小加工偏差的方法, 提高航空薄壁零件加工精度。

**关键词:** 薄壁框; 刚性; 铣削力; 变形; 加工精度

**中图分类号:** TH161<sup>+</sup>.3

**文献标识码:** A

## Study on milling surface quality of the aerospace thin-walled parts

LI Chu-ye, SUN Cai-xia, WANG Zeng-xin

(Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

**Abstract:** Tool-thin wall deep cavity box parts is a weak stiffness system, deflection of the cutter and box-type thin-walled structures occurred under the action of the milling force, appear due to cut and cut off, so that process thicknesses error, seriously affect the accuracy and surface quality of workpiece. First introduced the cutting force calculation method, based on this study of tool bending and wall deflection impact on surface quality. Using finite element, compute in turn the stiffness of the tool and the wall at any milling point, derive the thickness deviation calculation method, proposed the concept of cutting force limit. By reducing the processing of numerical examples study of error methods to improve aerospace thin-walled precision parts.

**Key words:** thin-wall box parts; stiffness; cutting force; deformation; precision

## 0 引言

目前在航空航天制造业中, 周铣是加工整体梁、框、肋类等大尺寸弱刚性薄壁结构件及发动机叶片最为典型的方法。由于工件的弱刚性特征, 切削力作用下引起的工件和刀具变形, 成为导致加工误差的主要因素, 严重影响工件的加工精度和表面

质量, 为此国内外很多学者致力于工件表面加工误差的预测研究<sup>[1]</sup>。铣削力的大小对加工精度和加工质量有着直接的影响, 研制实用且预测精度较好的铣削加工过程计算机仿真模型并进行深入研究, 实现动态铣削力和加工变形的程序预测, 进而优化切削用量是铣削加工研究中值得关注的问题<sup>[2,3]</sup>。

铣削加工过程中造成零件表面加工误差的原

\* 收稿日期: 2012-04-02

基金项目: 高档数控机床与基础制造装备科技重大专项(2009ZX04004-101)

作者简介: 李初晔(1966—), 男, 山东省潍坊市人, 高级工程师, 研究方向: 结构动力学分析和优化计算

因有多种,总结起来主要有以下几个方面<sup>[4]</sup>.

(1)加工中的热变形. 铣削过程中随着铣削深度和进给量的增加,刀具与待加工件摩擦加剧,在刀具与待加工件内集聚了大量的切削热,材料受热膨胀,但由于受到装夹约束的限制,产生的热应力强迫待加工件改变形状,加工完成后去除约束变形回弹使加工面产生位置误差.

(2)材料切除过程中发生很大的塑性变形,当约束解除后,经过弹性恢复在零件内产生残余应力和残余变形,使零件产生加工误差.

(3)刀具和待加工件由于刚性不足,在铣削力作用下自身产生较大的变形,在切除材料过程中发生欠切和过切现象,造成加工误差.

(4)切削颤振. 当铣削力的频率接近于刀具工件系统的固有频率时,会激发共振,振幅扩大,造成材料的实际切除量与理论值之间存在较大偏差,使加工表面产生误差<sup>[3]</sup>.

目前,铣削加工向高速高效方向发展,主轴转速一般在每分钟万转以上,因此进给速度也得到极大地提高. 每次加工可以分为粗铣和精铣两个阶段,在粗铣阶段保持较大的每齿进给量,从而使进给速度保持较高水平,以提高加工效率. 这阶段由于每齿进给量大,铣削厚度大,因此产生较多热量,去除材料时的塑性变形也较大,加工误差主要由热变形和塑性残余变形产生.

在精铣阶段,特别是对薄壁深腔框类零件的加工,此时壁板已经很薄,铣刀细而长,刀具工件是一个弱刚性系统,在铣削力作用下发生较大变形,精铣阶段由于铣削厚度减小,塑性残余变形和产生的热量都较少,因此热变形和残余变形在这阶段是次要的. 本文分析铣削力下的刀具工件系统的变形,由于铣削方式的不同造成材料的欠切和过切,从而使加工件产生的误差.

## 1 铣削力计算

目前在研究领域铣削力的获得通常采用三种方法<sup>[5,6]</sup>,即多元回归分析、切削过程有限元数值仿真和微元切削力建模等. 多元回归分析可得到相应的经验模型公式,不用考虑切削机理和材料去除过程,寻找出切削力和切削参数背后的数学规律. 通常采用指数模型作为铣削力的最大值模型,对实验测定的多组数据进行数值拟合可求出系数. 该模型的优点是数学原理简单,但也存在明显的缺点.

切削过程有限元数值仿真能较真实地模拟加工过程的物理本质,通过仿真可得到加工表面位置偏差和残余应力分布规律,为优化加工参数提供理

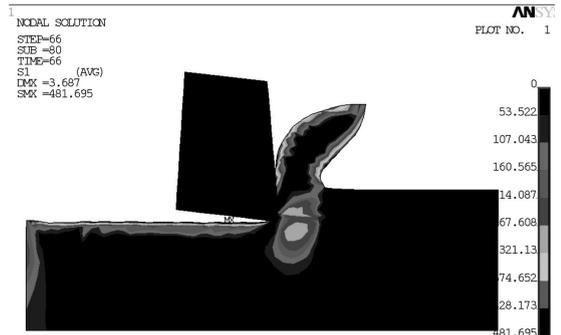


图1 有限元仿真得到的第一主应力分布

论依据. 通过有限元仿真得到的第一主应力分布如图1所示.

微元切削力建模基于对切削机理分析,通过研究刀齿铣削过程,建立动态铣削加工计算模型,以直齿及螺旋齿立铣加工过程为研究对象,导出铣削力、铣削效率与切削用量的关系. 铣削中刀齿经过切入和切出材料阶段,图2为顺铣加工示意图,图3为四齿螺旋铣刀顺铣一周的铣削力预测. 铣削力计算程序分为输入参数模块、计算模块、数据输出模块等三部分,通过变换参数可以对不同铣削方案进行铣削力计算,实际加工验证表明,该方法对铣削力预测精确度较好.

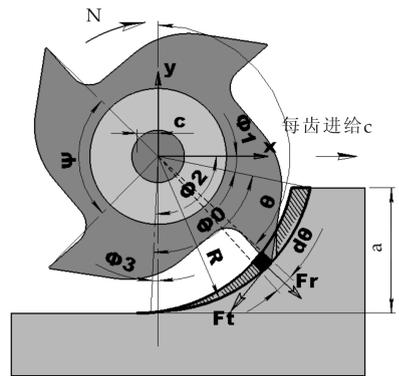


图2 顺铣微元切削模型

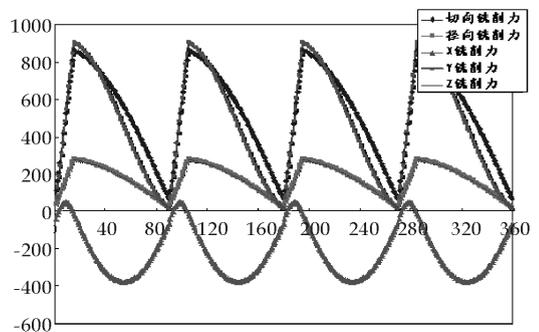


图3 四齿螺旋铣刀顺铣一周的铣削力预测

## 2 刀具弯曲对加工表面质量的影响

铣削时由于刀齿的切入切出,在加工表面会留

下齿痕. 当铣刀为直齿刀时, 刀齿刃平行于刀轴线, 若不计刀具的弯曲效应, 齿刃在同时刻点或主轴转角时切出工件, 在径向最浅切削厚度处形成齿痕, 齿痕平行于刀轴线.

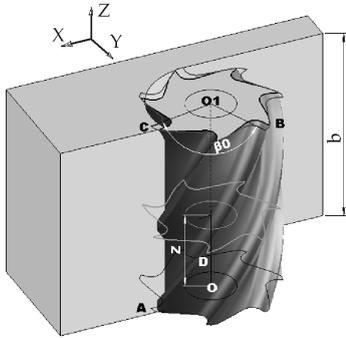


图 4 螺旋齿铣削示意图

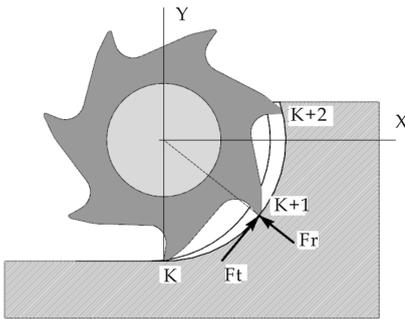


图 5 顺铣时刀具的受力

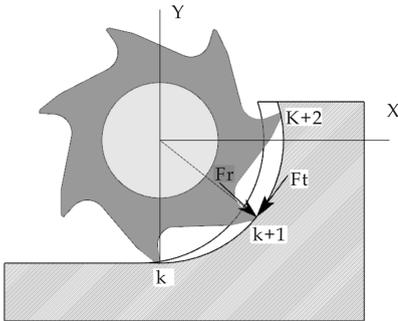


图 6 逆铣时刀具的受力

铣刀为图 4 的螺旋齿时, 齿刃从 A 至 B 将在不同的主轴转角时切出工件, 在径向(Y)最浅切削厚度处形成倾斜的齿痕, 不考虑刀具和工件的变形时, 每个刀齿铣出的齿痕是相同的; 当考虑刀具的弯曲变形时, 铣出齿痕的高度发生变化. 顺铣时切削合力方向远离加工表面, 合力沿 Y 轴正方向, 由于刀具弯曲使切削厚度减小, 刀齿尖点切出的瞬间形成加工表面, 如图 5 所示. 逆铣时正好与此趋势相反, 切削合力方向指向加工表面方向, 合力沿 Y 轴负方向, 由于刀具弯曲使切削厚度增加, 刀齿尖点切入的瞬间形成加工表面, 如图 6 所示. 在轴向切深方向, 顺铣时由于铣刀朝离开切削表面的方向

弯曲, 而且这种弯曲趋势不会受到任何限制, 加工过程是自由的, 其切削颤振现象主要由切削力的周期性变化造成. 图 7 中分别标出了现切削刀齿 K 的理论切削面和实际切削面, 前切削刀齿 K-1 的实际切削面, 后切削刀齿 K+1 的理论切削面和实际切削面, A, B, C, D, E 分别是交点.

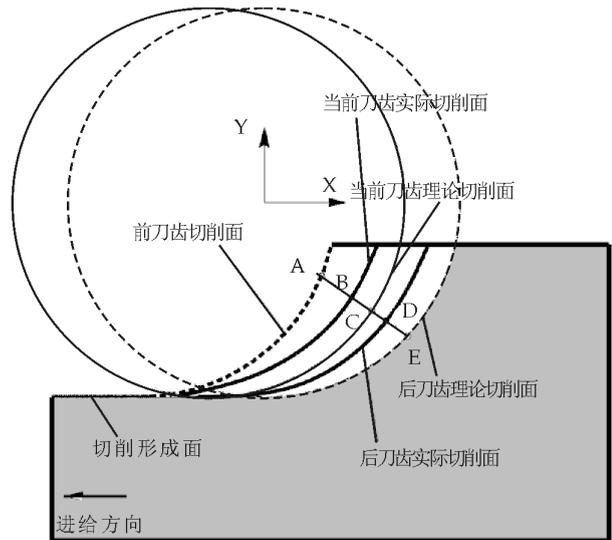


图 7 顺铣时由于刀具变形引起的切削厚度变化

假设开始铣削的刀齿面为理论切削面(图 7 中前刀齿切削面所指的虚线), 在切削力作用下, 由于弹性效应刀具发生弯曲, 从而使后刀齿的实际切前移, 形成 B 点所在的当前刀齿实际切削面, 因此 K 刀齿的切削面积小于理论切削面积, 当 K+1 齿到位进行切削时, 在刀具不发生弯曲的情况下, 理论上刀齿的轨迹在 E 点所在的后刀齿理论切削面上, 如图 7 所示, 刀齿的虚切削厚度为 BE, 大于理论切削厚度 CE, 虚切削力增大, 使刀具产生更大弯曲, 形成 D 处的后刀齿实际切削面. 后一切削面的形成都是在当前实际切削面基础上计算的, 因此顺铣中的欠切现象使每次切削形成的实际切削面逐步远离理论切削面, 但这种趋势的变化不是无限制的, 当累积变形使某刀齿的虚切削厚度增大到一定程度, 计算的实际切削面跨越了前刀齿的理论切削面, 因而造成当前刀齿并不能切削材料, 使齿的咬合出现打滑现象, 简要分析切削中的逻辑关系.

约定刀齿 K 的理论切削厚度用记号  $h_k$  表示, 实际切削厚度用记号  $h'_k$  表示, 刀杆弯曲变形量用  $u_k$  表示. 图 7 中当前齿的理论切削厚度(即不考虑刀杆弯曲时的切削厚度)为 AC, 实际切削厚度 AB, 刀杆弯曲变形量 BC, 这一过程的演变逻辑关系为: 切削厚度 AC 产生切削力, 切削力的存在使刀杆发生弯曲, 刀杆的弯曲使切削厚度减小, 减小

的切削厚度产生减小的切削力,经过震荡循环使实际切削面最终偏移到图 7 中 B 位置.对于低速切削,这一过程循环最终使实际切削力、刀杆变形、实际切削厚度达到平衡状态;高速切削时,若平衡振荡的传播速度低于切削速度,最终只能取得准平衡状态,同样的切削参数下,实际切削厚度小于低速切削情形,切削力也会减小.

若考虑变形的影响,瞬时铣削力的计算非常复杂,每个齿的铣削厚度都是变化的,铣削厚度的变化引起铣削力的变化,铣削力的变化引起变形量的变化,而变形量的变化最终又导致铣削厚度的变化,因此,铣削厚度和弯曲变形是相互影响、相互制约的,是系统内部的一种相互作用,是产生自激振动的根本原因.因此,由于刀具的弯曲,在铣削加工框类零件时,铣出的表面从上而下是倾斜的,在高度方向残留厚度不一致,造成零件加工误差.顺铣条件下,上部铣掉的材料多,下部铣掉的材料少,加工后零件的壁厚上薄下厚,一般上下都大于零件的理论壁厚,因此加工完后对壁厚找正时,应将上部壁厚为基准进行找正;逆铣时与此相反,加工后零件的壁厚上厚下薄,一般上下都小于零件理论壁厚.

### 3 铣削加工薄壁框类零件时的表面质量

铣削薄壁深腔框类零件时,在铣削力作用下,刀具及框类零件的薄壁结构发生挠曲,出现欠切与过切,顺铣时在径向铣削力作用下,变形的方向相反,刀具与框壁相斥,从而使铣削量不足造成欠切现象;逆铣时变形的方向相对,刀具与框壁相吸,使铣削量加大造成过切现象.图 8,图 9 分别是顺铣和逆铣薄壁零件时铣刀与壁板的弯曲示意.

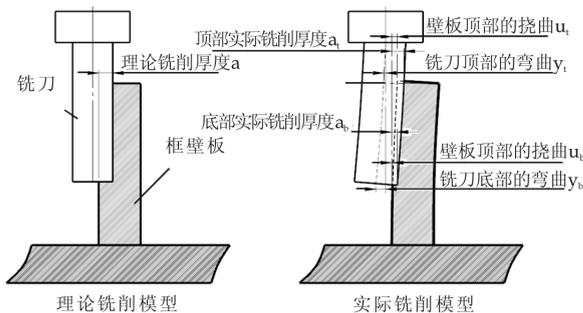


图 8 顺铣薄壁零件时铣刀与壁板的弯曲变形

壁板的挠曲和铣刀的弯曲参数如图 8、图 9 中所表示,满足以下关系.

顺铣时实际铣削厚度:

$$\begin{aligned} a_t &= a - (y_t + u_t) \\ a_b &= a - (y_b + u_b) \end{aligned} \quad (1)$$

逆铣时实际铣削厚度:

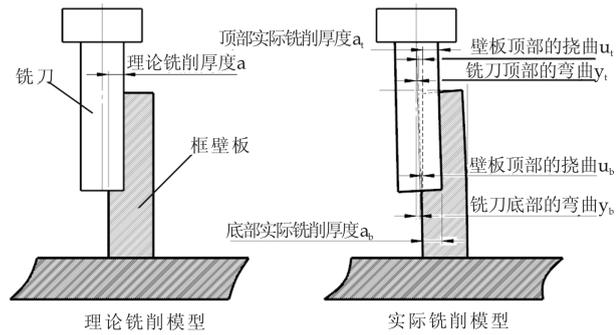


图 9 逆铣薄壁零件时铣刀与壁板的弯曲变形

$$\begin{aligned} a_t &= a + (y_t + u_t) \\ a_b &= a + (y_b + u_b) \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $a$  为理论铣削厚度,  $y_t, y_b$  分别是铣刀顶部、底部的弯曲变形;  $u_t, u_b$  分别是壁板顶部、底部的挠曲变形.如果框壁的刚度足够强,部分可忽略.在航空类零件中,有些结构件的框壁很薄,小到甚至只有几毫米,在铣削这类零件时,壁板的挠曲变形是主要部分.顺铣时由于铣削力使壁板的弯曲趋向自由的一面,若铣削力过大时壁板可能会丧失稳定性,需要验证铣削这类零件的稳定极限载荷;逆铣时由于刀具与壁板之间的相互吸引,壁板不会发生失稳现象,铣削很薄的壁板类零件建议采用逆铣方式.

采用有限元法编程依次计算任意加工点处刀具及壁板的刚度,在此基础上推导铣削薄壁框类零件时厚度偏差的计算,程序同样适用于多框零件.

#### 3.1 极限铣削力

在顺铣厚度的计算公式(1)中,  $y_b > y_t, u_b < u_t$ .因此  $a_b, a_t$  之间的大小关系与刀具、壁板的刚度有关,以平均铣削厚度  $a_{pj}$  来平衡两方面的影响:

$$a_{pj} = \frac{a_b + a_t}{2} = a - \frac{1}{2}(y_t + y_b + u_t + u_b)$$

刀具与壁板的变形量  $y_t, y_b, u_t, u_b$  都是径向铣削力  $f_y$  的函数,且随  $f_y$  的增加呈现增长的趋势,当  $f_y$  增加到使铣削厚度  $a_{pj}$  等于 0 时,铣削力达到极大值,此时若再增大铣削量,刀具与壁板将出现打滑现象,铣削过程不能进行下去.对于确定的刀具和铣削结构件,通过上述关系可确定出极限铣削力  $f_\theta$ :

$$y_t(f_\theta) + y_b(f_\theta) + u_t(f_\theta) + u_b(f_\theta) = 2a \quad (3)$$

通过有限元法,将框类零件划分为微小单元结构,用循环计算的方法得到任意加工位置壁板的挠曲刚度,公式(3)中的  $u_t(f_\theta), u_b(f_\theta)$  用挠曲刚度表达为:

$$\begin{aligned} u_t(f_\theta) &= f_\theta / kk_t \\ u_b(f_\theta) &= f_\theta / kk_b \end{aligned}$$

$kk_t, kk_b$  为当前铣削位置顶部与底部的挠曲刚度,为加工零件尺寸和材料参数的函数,通过有限元法可得到. 根据对铣刀弯曲计算的推导,铣刀顶部与底部的弯曲为:

$$y_t = \frac{f_\theta \times (L - b)^2}{6EI} (2L - b/2) = f_\theta / kD_t$$

$$y_b = \frac{f_\theta \times (L - b/2)^2}{6EI} (2L + b/2) = f_\theta / kD_b$$

式中  $b$  为轴向铣削深度,  $L$  为铣刀长度,  $kD_t, kD_b$  为铣刀顶部与底部的弯曲刚度,为刀具半径、刀具长度和刀具材料参数的函数:

$$kD_t = \frac{6EI}{(L - b)^2 \times (2L - b/2)}$$

$$kD_b = \frac{6EI}{(L - b/2)^2 \times (2L + b/2)}$$

因此由(3)得到径向极限铣削力:

$$f_\theta = \frac{2a}{1/kD_t + 1/kD_b + 1/kk_t + 1/kk_b}$$

铣削图 10 的铝合金框零件时,周边壁厚 5 mm,沿 A, B 面顺铣,框轴向铣削深度 70 mm,采用的铣刀长度 130 mm,半径 7.5 mm,齿数 6,螺旋角 30 度,刀具材料的弹性模量 240 GPa,在该加工参数下径向铣削力为 80 N,铣削力作用下壁板某位置挠曲如图 11. 显然,当加工点位于 A, B 面的中间时,壁板的挠曲变形最大,挠曲刚度最小.

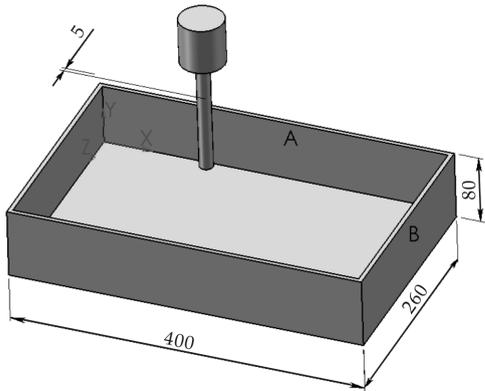


图 10 铣削铝合金框的模型参数

刀具的弯曲刚度:

$$kD_t = \frac{6EI}{(L - b)^2 \times (2L - b/2)} = 4\,418 \text{ (N/mm)}$$

$$kD_b = \frac{6EI}{(L - b/2)^2 \times (2L + b/2)} = 1\,344 \text{ (N/mm)}$$

在框零件 A 面壁板中间位置处的挠曲刚度:

$$kk_t = 80/0.040\,302 = 1\,985 \text{ (N/mm)}$$

$$kk_b = 80/0.001\,008 = 79\,365 \text{ (N/mm)}$$

得铣削 A 面的极限铣削力:

$$fA_\theta = \frac{2a}{1/kD_t + 1/kD_b + 1/kk_t + 1/kk_b} = 1\,345a \text{ (N)}$$

在框零件 B 面的中间壁板的挠曲刚度:

$$kk_t = 80/0.037\,624 = 2\,126 \text{ (N/mm)}$$

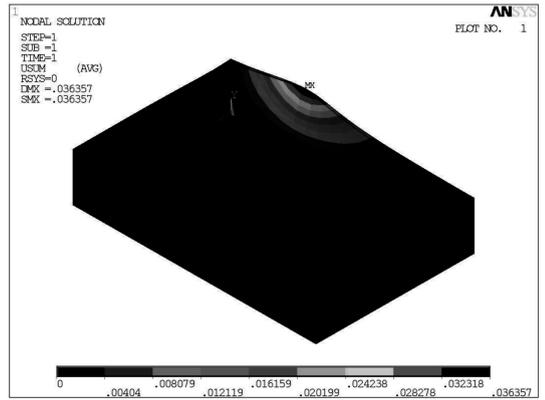


图 11 铣削壁板某位置时的挠曲

$$kk_b = 80/0.000\,930 = 86\,021 \text{ (N/mm)}$$

得铣削 B 面的极限铣削力:

$$fB_\theta = \frac{2a}{1/kD_t + 1/kD_b + 1/kk_t + 1/kk_b} = 1\,377a \text{ (N)}$$

极限铣削力是径向铣削厚度  $a$  的函数,铣削厚度越大,极限力越大. 该框计算结果表明,刀具弯曲刚度小于壁板挠曲刚度,所以刀具相对来说偏软,加工变形主要由刀具弯曲部分产生. 在其它铣削参数确定的情况下,铣削力是进给量和径向切削厚度的函数. 因此当进给量和径向切削厚度分别给定时,由极限铣削力可确定另一个铣削参数的极限值. 当径向切削厚度取 1 mm 时,顺铣加工该框零件的每齿进给量不能超过 0.6 mm.

### 3.2 零件铣削壁厚偏差

采用有限元法计算多框零件壁板在任意加工点的挠曲刚度  $K_b$ , 刀具对应铣削位置的弯曲刚度  $K_d$ , 对于一组确定的加工参数, 计算出加工到该位置时的径向铣削力  $f_y$ , 得到铣削力作用下的壁板挠曲量  $u_s$  以及刀具的弯曲变形量  $y_s$ , 顺铣时由公式(1)得到该点实际铣削厚度  $a_s$ :

$$a_s = a - (y_s + u_s) = a - f_y \times (1/K_b + 1/K_d)$$

该点铣削厚度偏差  $p_s$ :

$$p_s = y_s + u_s = f_y / K_b + f_y / K_d$$

壁厚加工偏差是刀具弯曲和壁板挠曲共同作用影响的结果,刚度越大影响越小,为获得高精度的计算结果,有限元网格需划分密一些. 从计算公式看出,为减小加工偏差,一种措施是减小铣削力的值,另一措施是增加刀具和壁板的刚度. 当壁板和刀具刚度相差很大时,加工偏差主要由刚度低的一方造成,刀具刚度较容易获得保证,可通过加大刀具半径、减小悬伸来增加刀具刚度. 提高壁板的刚性要困难得多,一般只能采用分层铣削方式解决.

### 4 数值算例

采用长度为 130 mm, 半径 7.5 mm, 齿数 6, 螺

旋角 30 度的铣刀铣削图 10 的铝框,框周边壁厚 5 mm, A 面的铣削加工计算结果如图 12~图 15 所示.

加工 A 面时,顶部最大铣削厚度偏差在壁板中间位置,为 59 μm,最小铣削厚度偏差在壁板两边,为 19 μm;底部最大铣削厚度偏差在壁板中间位置,为 61 μm,最小铣削厚度偏差在壁板两边,为 60 μm,因此 A 面上下最大铣削偏差为 41 μm. 因为铣刀的刚度低于壁板的刚度,适当增加铣刀半径可减小壁板的加工偏差.

将铣刀半径增大到 9.5 mm,其它参数保持不变,计算框的加工偏差,得到 A 面的铣削加工计算结果如图 16,图 17 所示. 加工 A 面时顶部最大铣削厚度偏差为 48 μm,底部最大铣削厚度偏差为 24 μm, A 面上下最大铣削偏差为 24 μm. 通过加大铣刀半径,较大幅度提高了铣削面的加工质量.

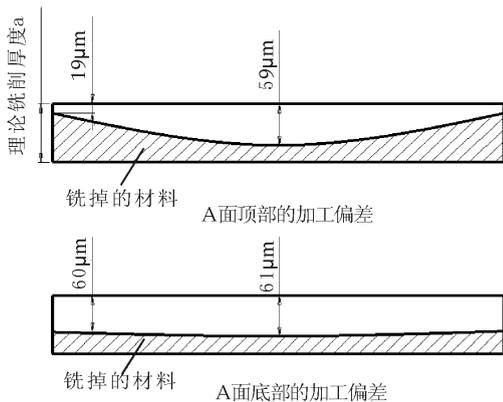


图 14 壁板 A 顶部和底部的铣削厚度偏差示意

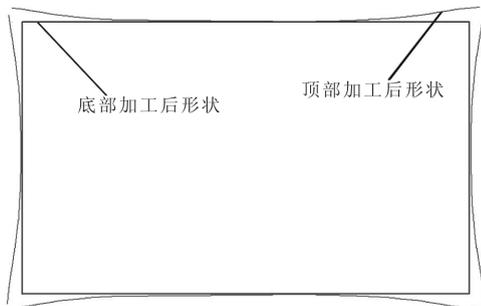


图 15 加工完成后框内壁的形状

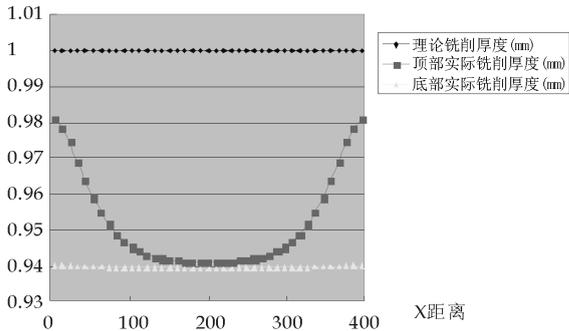


图 12 壁板 A 实际铣削厚度曲线

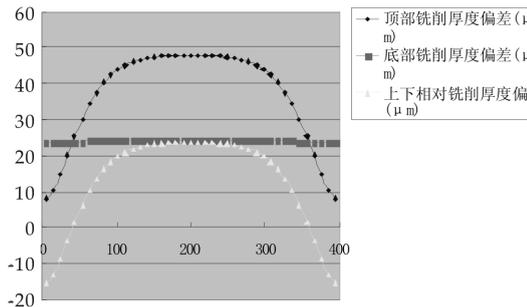


图 16 铣刀半径加大后壁板 A 铣削厚度偏差

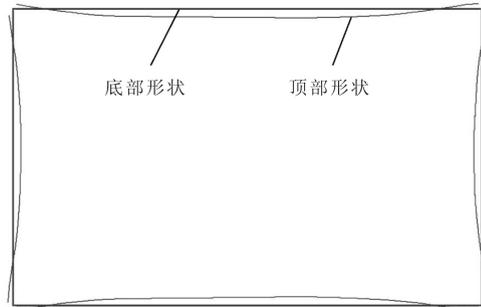


图 17 铣刀半径加大后加工完成的框内壁的形状

壁板类零件时,建议采用逆铣方式. 采用有限元法,综合考虑刀具与壁板变形,得到铣削薄壁框类零件 (下转第 101 页)

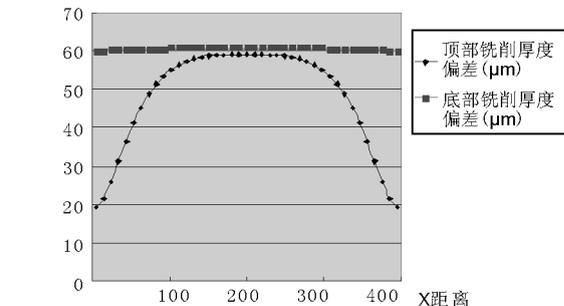


图 13 壁板 A 铣削厚度偏差曲线

### 5 结论

铣削薄壁深腔框类零件时,在铣削力作用下刀具及框类零件的薄壁结构发生挠曲,出现欠切与过切,从而使加工厚度产生偏差. 顺铣时变形方向相反,刀具与框壁相斥,从而使铣削量不足造成欠切现象;逆铣时变形方向相对,刀具与框壁相吸,使铣削量加大造成过切现象. 顺铣时由于铣削力使壁板的弯曲趋向自由的一面,因此若铣削力过大时壁板可能会丧失稳定性;逆铣时由于刀具与壁板之间相互吸引,壁板不会发生失稳现象,因此铣削很薄的



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0094-03

# 型材滚弯数值模拟及应力、应变分析

陈高翔, 王亚锋

(西安西电高压开关有限责任公司, 陕西 西安 710018)

**摘要:**用通用显式动力分析软件 ANSYS/LS-DYNA 成功实现了对型材弯曲件滚弯及其回弹过程的数值模拟。模拟结果表明,型材滚弯成形过程中,型材腹板应力中性层和应变中性层内移,而且应力中性层内移量大于应变中性层内移量。回弹后,等效弹性应变和等效应力的峰值变小。分析了型材弹塑性弯曲卸载过程中腹板截面的切向应力变化,模拟结果与理论分析一致。

**关键词:**型材滚弯; 回弹; 数值模拟; 切向应力

**中图分类号:**TG302      **文献标识码:**A

## Simulation of profile roll banding and analysis of stress-strain

CHEN Gao-xiang, WANG Ya-feng

(XD High Voltage Apparatus Co., LTD., Xi'an 710018, China)

**Abstract:** Using general explicit dynamic Finite Element Analysis to simulate roll bending and springback of the shape parts. Simulation results indicated that in the roll forming process, the stress neutral sphere of stress and strain are moved inward, moreover, the stress neutral sphere movement is more than the strain neutral sphere. After the springback, the peak of effective elastic strain and effective stress are both decrease. In this study, tangential stress of the sternum which created at the process of bending and springback is analyzed. Simulation results agree with theoretic analysis.

**Key words:** shape parts roll bending; springback; numerical simulation; tangential stress

### 0 引言

型材弯曲件在汽车、家用电器、船舶、建材等民用领域、导弹及其发射架制造、飞行器制造等军用领域的应用日益广泛。飞机制造中滚弯工艺主要用于成形框肋缘条,机身前后段和发动机短舱的长桁,这些都是组成飞机骨架的受力零件。滚弯加工过程十分复杂,它涉及到几何非线性、材料非线性和接触非线性的多重非线性问题,成型规律不易把握<sup>[1-4]</sup>。

由于滚弯成形过程影响因素很多,传统的物理

实验法成本高、周期长,而且存在着各种误差。近年来,有限元分析被认为是对型材弯曲回弹预测的最有效的方法<sup>[5,6]</sup>。本文将运用显式动力学有限元分析软件 ANSYS/LS-DYNA 对型材滚弯过程进行模拟<sup>[5,6]</sup>,并分析 Z 型型材滚弯过程腹板中性层的变化,以及成形与回弹过程型材腹板切向应力、应变分布。

### 1 滚弯成形过程显式有限元模拟

本文模拟数控四轴型材滚弯机的二维成形过程,型材所用材料为 7075-O,滚轮材料为 45 钢。在

\* 收稿日期:2012-03-18

作者简介:陈高翔(1983—),男,山西省晋中市人,研究方向:高压电器的设计和研发

ANSYS/LS-DYNA 中建立的有限元模型<sup>[7]</sup>如图 1 所示。型材在上下滚轮的夹持和传导作用下(靠摩擦力进给)向 Z 轴正向移动,左右滚轮成角度向上运动,上下滚轮为主转动轮,且采用分片组装式结构<sup>[8]</sup>,左右滚轮在型材的带动下旋转。通过改变左右滚轮的上升位置即可获得不同的滚弯半径的型

材弯曲件。在有限元模拟中,材料模型为经典双线随动硬化(BKIN)弹塑性材料模型,型材采用 SHELL163 单元,滚轮设为刚体。对型材、左右滚轮采用扫略网格,对上下滚轮采用自由网格。各部分材料性能参数见表 1。

表 1 各部件材料性能参数

部件	弹性模量 /MPa	泊松比 /v	密度 /(kg·m <sup>-3</sup> )	切变模量 /MPa	屈服应力 /MPa	移动约束 /mm	转动约束 /mm
型材	71 000	0.33	2 850	2 7000	145	X	Y, Z
左右滚轮	361 000	0.3	7 850	刚体	刚体	X	Y, Z
上滚轮	361 000	0.3	7 850	刚体	刚体	X, Y, Z	Y, Z
下滚轮	361 000	0.3	7 850	刚体	刚体	X, Z	Y, Z

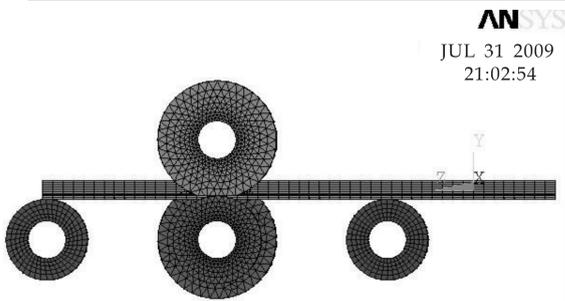


图 1 滚弯成形有限元模型

由于在滚弯过程中,型材的进给依靠上下滚轮的摩擦力驱动,故设定上下滚轮绕 X 轴自转(转向不同),通过设定摩擦系数即可实现型材的进给运动。由于左右滚轮作用在型材上的压力很难测定,而其移动位移易于测量,因此在文中采取对左右滚轮施加位移载荷来模拟滚弯过程。最终滚弯成形模拟如图 2 所示。通过对模拟结果进行测量可知,滚弯后型材变形区腹板高度减小而其长度却增加。

外层受拉应力,最内层受压应力。而根据中性层理论,腹板高度的  $h/2$  处为中性层,由图 3 可知 E 单元处于中性层位置。

(2) 随着滚弯过程的进行,应力和应变中性层不断波动,并且随着曲率的增大逐渐向曲率中心方向移动(压应力方向)。

(3) 滚弯开始阶段,应力中性层与应变中性层重合,并通过腹板断面重心,随着滚弯进行,应力中性层与应变中性层不再重合,而且应力中性层内移量大于应变中性层内移量。

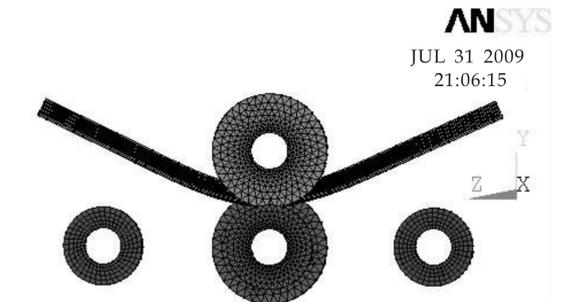
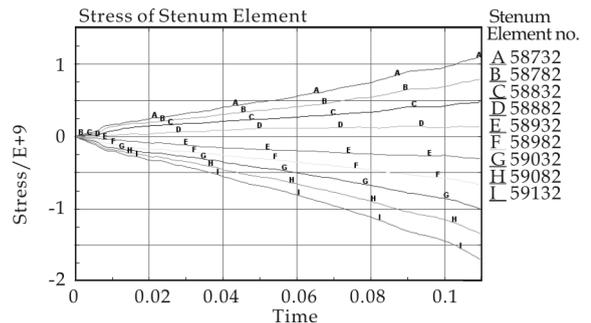


图 2 滚弯成形过程模拟图

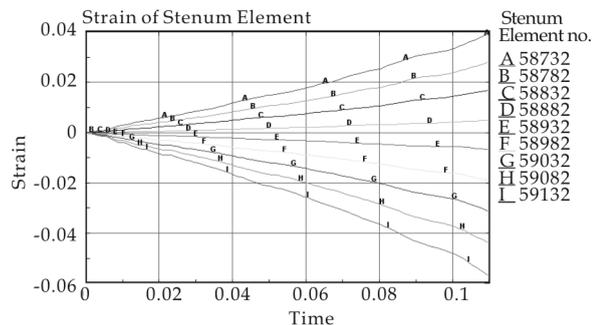
## 2 滚弯成形应力与应变中性层分析

对滚弯区域沿型材中心位置的腹板高度方向(逐步向内)取 9 个单元,对比分析滚弯过程中腹板高度方向应力与应变随时间变化的分布规律,如图 3 所示。从图 3 可以知道:

(1) 沿型材腹板高度方向由外侧到内侧应力、应变变化依次为正值、零值、负值(单元 A-I),则最



(a) 腹板高度方向应力随时间变化分布



(b) 腹板高度方向应变随时间变化分布

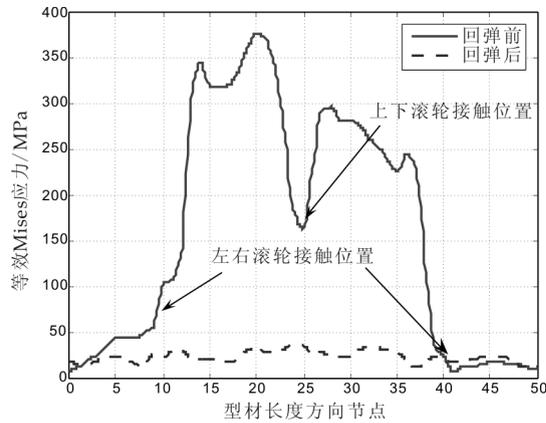
图 3 腹板高度方向应力与应变随时间变化分布图

## 3 回弹前后应力、应变分析

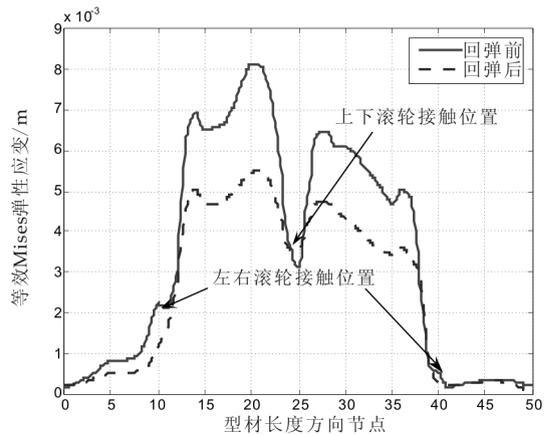
### 3.1 回弹前后腹板长度方向应力与应变分布

在滚弯加工过程中,型材一部分发生弯曲,另

一部分却发生回弹,即回弹也是一个动态过程.所以,型材滚弯过程中的回弹分析比较复杂<sup>[9]</sup>.本文对回弹前后型材腹板长度方向等效 Mises 弹性应变和应力进行对比分析,结果如图 4 所示.



(a) 回弹前后腹板长度方向等效 Mises 应力



(b) 回弹前后腹板长度方向等效 Mises 弹性应变

图 4 回弹前后腹板长度方向应力与应变分布图

从图示中可以看出在滚弯的过程中,型材逐步经历弯曲一再弯曲一回弹变化过程.结合图 a、图 b 可知,型材滚弯一段后,左滚轮与上滚轮之间的应力和应变大于右滚轮与上滚轮之间的应力和应变,这是因为型材在滚弯的过程中还在向 z 轴正向进给,因而左侧应力、应变应大于右侧.型材在滚弯开始与上滚轮接触部位应力最大,随着逐步进给,由于摩擦的产生使得应力、应变峰值降低.脱离接触后,由于滚弯过程加深,使得这部分达到新的应力、应变峰值.而在左右滚轮接触的位置,由于滚轮对型材有一向上的力,使得该处在塑性变形区域内应力较小.而应力趋近于零的部分为型材直边部分.

从图示中还可以看出,回弹前后型材与滚轮动态接触过程中存储的弹性能在成形压力消失后释放,使得滚弯区域弹性应变回复,等效 Mises 应力大大降低.然而,在与上滚轮接触位置,回弹前后等效 Mises 弹性应变变化最小.

### 3.2 回弹前后腹板高度方向应力分布

回弹过程起始于卸载阶段,因此,为了更好了解回弹规律,必须结合弯曲成形最终应力变化和卸载过程应力变化<sup>[10]</sup>.由于型材采用弹塑性材料,滚弯成形后,型材在左右滚轮的作用下,型材腹板高度方向上的切向应力分布如图 5(a)所示.从图示中可知,成形后,腹板在滚弯拉伸区应力为正,在压缩区应力为负,中性层向内侧移动,且型材在成形过程中经历了从弹性变形到塑性变形的转变.卸载时,根据卸载定理,相当于施加反向弹性弯矩,故其应力呈线性分布,如图 5(b)所示.卸载后,将卸载前与卸载时切向应力叠加,可得到回弹后型材腹板高度切向应力变化,其应力如图 5(c)所示.

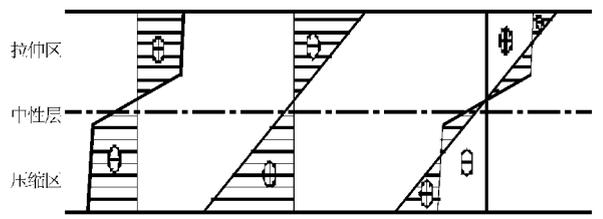
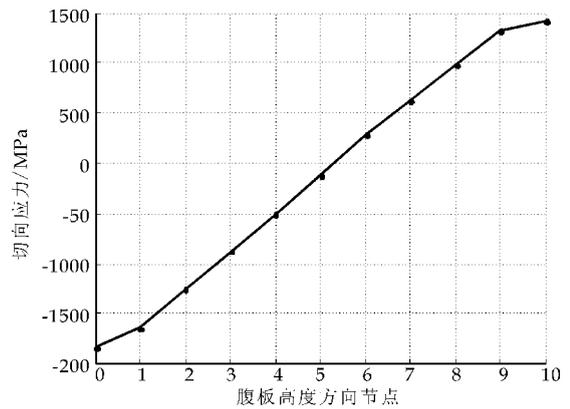
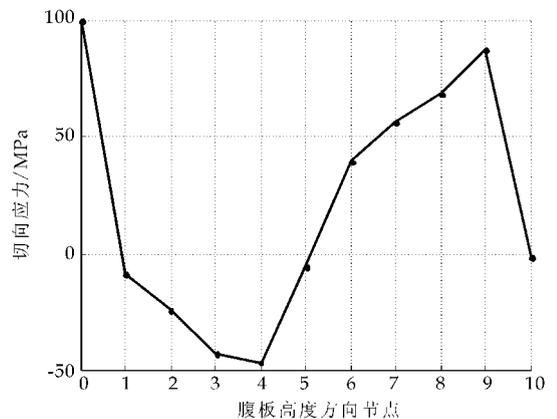


图 5 弹塑性弯曲卸载过程中型材腹板高度方向切向应力变化



(a) 回弹前腹板高度方向切向应力



(b) 回弹后腹板高度方向切向应力

图 6 回弹前后腹板高度方向切向应力对比



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0097-05

# 在超导系统中实现磁比特的 $1 \rightarrow n$ 控制相位门

庄浩, 高贵龙, 范志强, 王明峰, 郑亦庄\*

(温州大学 物理与电子信息工程学院, 温州 325035)

**摘要:**提出一种简单的方案在超导系统中来实现磁比特的  $1 \rightarrow n$  控制相位门, 此相位门的特点是可实现一个比特同时对多个比特的相位控制. 选取的超导系统是由  $n+1$  个磁比特和一个可等效为量子谐振腔的 LC 电路组成, 每一个磁比特都可以通过外加的磁  $\Phi_x$  和一个随时间变化的磁  $\Phi_f(t)$  来调节. 通过对外磁场的简单调节, 即可实现磁比特的  $1 \rightarrow n$  控制相位门. 并且所实现的控制相位门的操作时间与比特数目无关, 因而可以在较短的时间内实现任意比特的控制相位操作, 同时此方法在实验上也是可行的.

**关键词:**超导量子系统; 量子相位门; 磁比特; Josephson 结

**中图分类号:** O469

**文献标识码:** A

## $1 \rightarrow n$ quantum controlled phase gate realized in superconductive flux qubit system

ZHUANG Hao, GAO Gui-long, FAN Zhi-qiang, WANG Ming-feng, ZHENG Yi-zhuang\*

(College of physical and electric information engineering, Wenzhou university, Wenzhou 325035, China)

**Abstract:** We present a simple method to realize the quantum phase gate of one qubit simultaneously controlling  $N$  qubits in superconductive flux qubit system. Our system consists of  $n+1$  flux qubits and a LC circuit acting as a quantum data bus. Each flux qubit can be adjusted through an external magnetic field  $\Phi_x$  and a time-dependent magnetic field  $\Phi_f(t)$ . By adjusting the magnetic field the  $1 \rightarrow n$  controlled phase gate can be achieved easily. Furthermore, the operation time of this phase gate is independent of the number  $n$  of qubits. The experimental feasibility of our scheme is also shown.

**Key words:** superconductive quantum system; quantum phase gate; flux qubit; Josephson junction

### 0 引言

近年来,量子逻辑门作为量子计算的基本元素之一已经得到了广泛的研究. 各种各样制备量子逻辑门的方案相继被提出. 常见的单比特逻辑门有: Z 门、X 门、Y 门等, 常见的双比特门有 Hardmand

门、控制相位门(C-P 门)、控制非门(C-NOT 门)、交换门(iswap 门)等. 这些基本门的性质和制备方法也已得到了广泛的研究, 在实验上一些门也已被制备出来, 如在腔电动力学中(C-QED)制备原子的量子门<sup>[1,2]</sup>, 在离子囚禁系统中制备的量子门<sup>[3]</sup>, 在超导系统中制备的量子门<sup>[4,5]</sup>, 在光学系

\* 收稿日期:2012-03-11

基金项目:国家自然科学基金(11074190);浙江省自然科学基金(Y6090529)

作者简介:庄浩(1986-),男,湖南省汨罗市人,在读硕士研究生,研究方向:量子信息物理

通讯作者:郑亦庄(1951-),男,浙江省温州市人,教授,研究方向:量子信息物理

统中制备光子的量子门<sup>[6,7]</sup>,量子点系统中制备的量子门<sup>[8]</sup>等.虽然已经在理论上证明任意的多比特量子门都可以分解为单比特量子门和双比特控制量子门,但随着比特数目的增加,单比特门和控制门的数目和组成的结构将变得越来越复杂,并且在实验上操作起来也会变得更加麻烦,误差也会越来越大.在实验上每一次单比特操作都会带来一定的误差,经过多次操作之后必然会使误差变的很大.所以直接实现多比特量子逻辑门变的尤为重要.

近些年来,一些直接来实现多量子比特逻辑门的方案已被提出,如  $n$  比特同时控制单个比特的逻辑门<sup>[9,10]</sup>、单比特同时控制  $n$  个比特的量子逻辑门<sup>[11]</sup>等.多比特量子逻辑门可被广泛的应用于量子计算<sup>[12]</sup>、量子纠错<sup>[13]</sup>、量子克隆<sup>[14]</sup>、量子纠缠态的制备中<sup>[15]</sup>.

含有约瑟夫森结的超导量子系统做为量子计算机的最佳候选者之一,它有很多优点,比如便于扩展、便于操作和控制等,因而已经得到广泛的研究.尤其是近些年来,随着科学技术的提高,改进后的超导比特的消相干时间已可以达到  $\mu s$  级别,这使得超导比特已经成为量子信息科学的最热门研究对象之一.超导比特包括:电荷比特、磁通比特、相比特<sup>[16,17]</sup>.超导比特之间的耦合方式也有很多种,电荷比特之间可以通过电容直接耦合起来,也可以通过一个中介如一维线性谐振腔(TLR)耦合起来,或者通过另一个电荷比特作为中介将两个电荷比特耦合起来,而磁通比特则可以通过电感将其耦合起来,或是通过一个中介如可等价于量子谐振腔的 LC 电路将其耦合起来等等<sup>[17]</sup>.最近几年超导系统在实验上也已取得了很大的发展,如已经在实验上制备出了薛定谔猫态,量子逻辑门, GHZ 态<sup>[18]</sup>等.

基于超导量子系统的发展,提出一种在超导系统中来实现磁通比特的  $1 \rightarrow n$  控制相位门的制备方案.与以往方案不同,我们选用磁通比特作为基本比特,选用 LC 电路作为耦合中介来实现磁通比特  $1 \rightarrow n$  控制相位门.本文有以下几部分构成,第二部分将介绍我们所用的模型及其此系统的哈密顿量,第三部分将给出具体的实现过程,第四部分讨论此种方案在实验上的可行性并给出总结.

### 1 系统及其哈密顿量

选取的系统如图 1(b)所示,由  $n$  个磁比特和 1 个 LC 谐振腔组成.磁比特通过自身电感与 LC 电路耦合起来,假设磁比特彼此之间相隔的足够远,

因而磁比特之间没有直接的耦合作用.磁比特的结构如图 1(a)所示,它由一个含有 3 个约瑟夫森结的超导线圈构成,其中的两个大结具有相同的约瑟夫森能和相同的电容即满足条件  $E_{J1} = E_{J2} = E_J$  和  $C_{J1} = C_{J2} = C_J$ ,另外的一个小结满足条件  $E_{J3} = \alpha E_J$  和  $C_{J3} = \alpha C_J$ ,在一定条件下磁比特可等价于与一个二能级的人造原子.此结构的磁比特可以通过一个外加的磁通  $\Phi_e$  和一个随时间变化的外磁通  $\Phi_f(t)$  来进行调节.在一定条件下此系统的哈密顿量可描述为<sup>[19,20]</sup>:

$$H = \hbar\omega_c a^\dagger a + \sum_{j=1}^N \frac{\hbar}{2} \omega_{q,j} \sigma_{z,j} + \sum_{j=1}^N \hbar(\Omega_j e^{-i\omega_{o,j}t} \sigma_j^+ + H. C.) + \sum_{j=1}^N \hbar(g_j \sigma_j^+ a + H. c.) \quad (1)$$

其中:在整个文章中采用下表  $j$  来表示第  $j$  个磁比特,  $\sigma_{e,j} = |e\rangle_j \langle e| - |g\rangle_j \langle g|$ ,  $\sigma_{g,j}^+ = |e\rangle_j \langle g|$ ,  $\sigma_{g,j}^- = |g\rangle_j \langle e|$ ,  $|g\rangle$  和  $|e\rangle$  分别为磁比特的基态和第一激发态,二者之间的跃迁频率为<sup>[21]</sup>:

$$\hbar\omega_{qj} = 2\sqrt{I_j^2 \left(\Phi_{e,j} - \frac{\Phi_0}{2}\right)^2 + T_j^2(\alpha)},$$

其中  $I_j$  为线圈的电流,  $\Phi_{e,j}$  为外加的磁场,  $T_j$  表示两个势阱之间的隧穿能.  $\omega_c = 1/\sqrt{LC}$  为 LC 谐振腔的频率,  $a(a^\dagger)$  为 LC 谐振腔的消灭(产生)算符,  $\chi_j = M_j \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2L}} \langle e_j | I_j | g_j \rangle$  表示磁比特与 LC 谐振腔之间的耦合常数,  $\omega_{o,j}$  和  $\Omega_j$  分别表示变化磁场的频率和经典的拉比频率.

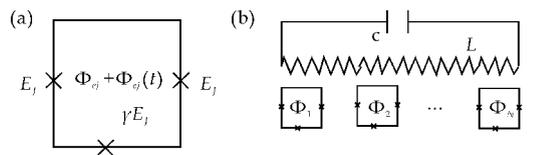


图 1 (a)基本的磁比特模型;(b)实现  $N$  个磁化比特耦合模型

(a) 基本的磁比特,可以通过外加磁场来调节.(b) 通过一个可以等效为量子谐振腔的 LC 电路作为中介将  $N$  个磁比特耦合起来.

为了计算简便,我们取所有的磁比特的频率相同都为  $\omega_q$ ,所有磁比特的经典拉比频率也相同都为  $\Omega$ ,所有磁比特与 LC 谐振腔的耦合常数也相同都为  $g$ ,所有的随时间变化的外加脉冲的频率都为  $\omega$ ,此时系统的哈密顿量可表示为:

$$H = H_0 + H_I \quad (2)$$

$$H_0 = \hbar\omega_c a^\dagger a + \frac{\hbar}{2}\omega_q \sum_{j=1}^N \sigma_{z,j}$$

$$H_I = \hbar\Omega \sum_{j=1}^N (e^{-i\omega t} \sigma_j^+ + H.c.)$$

$$+ \hbar g \sum_{j=1}^N (\sigma_j^+ a + H.c.)$$

当  $\omega_q = \omega$  时,在相互作用绘景中哈密顿量(2)可表示为:

$$H' = H'_0 + H'_I \quad (3)$$

$$H'_0 = \hbar\Omega S_x$$

$$H'_I = \hbar g (S^+ a e^{i\Delta t} + H.c.),$$

其中  $S_x = \sum_{j=1}^N (\sigma_j^+ + \sigma_j^-)$ ,  $S^+ = \sum_{j=1}^N \sigma_j^+$ ,  $\Delta = \omega - \omega_c$ .

以  $H'_0$  对哈密顿量(3)做旋转,则旋转后的哈密顿量为:

$$\bar{H}_I = \exp(iH'_0 t/\hbar) H'_I \exp(-iH'_0 t/\hbar)$$

$$= \frac{\hbar g}{2} \left\{ e^{i\Delta t} a \left[ S_x + \frac{1}{2}(S_z - S_- + S_+) e^{-i2\Omega t} - \right. \right.$$

$$\left. \left. \frac{1}{2}(S_z + S_- - S_+) e^{i2\Omega t} \right] \right\}$$

$$+ H.c. \quad (4)$$

当拉比频率满足条件  $\Omega \gg |\Delta|, g$ , 可以略去高频振荡项,此时系统的有效哈密顿量为<sup>[22,23]</sup>:

$$\bar{H}_2 = \frac{\hbar g}{2} (e^{i\Delta t} a + e^{-i\Delta t} a^\dagger) S_x \quad (5)$$

哈密顿量(5)的时间演化算符可写为如下形式<sup>[24,25]</sup>:

$$u(t) = e^{-iA(t)S_x^2} e^{-iB(t)S_x a} e^{-iB^*(t)S_x a^\dagger} \quad (6)$$

$$\text{其中: } B(t) = \frac{g}{2} \int_0^t e^{i\Delta t'} dt' = \frac{g}{2i\Delta} (e^{i\Delta t} - 1)$$

$$A(t) = \frac{g^2}{4\Delta} \left[ t + \frac{1}{i\Delta} (e^{-i\Delta t} - 1) \right]$$

经过时间  $t = \tau = 2\pi/\Delta$  后,得到  $B(\tau) = 0$  和  $A(\tau) = g^2\tau/4\Delta$ , 此时可得:

$$u(\tau) = \exp(-i\lambda\tau S_x^2) \quad (7)$$

$$\text{令 } \lambda = \frac{g^2}{4\Delta}.$$

由(3)式和(7)式,得到此时系统的哈密顿量为:

$$U(\tau) = e^{-iH'_0\tau/\hbar} u(\tau) = e^{-i\lambda\tau S_x^2} e^{-i\lambda\tau S_x^2} \quad (8)$$

## 2 实现磁比特的 $1 \rightarrow n$ 控制相位门

本节将展示如何来实现磁比特的  $1 \rightarrow n$  的控制相位门的实现.

第一步,选取  $n+1$  个磁比特通过电感与 LC 谐振腔耦合起来,如图 1 所示,此时系统的哈密顿

量为:

$$H = \hbar\omega_c a^\dagger a + \sum_{j=1}^{n+1} \frac{\hbar}{2} \omega_{q,j} \sigma_{z,j}$$

$$+ \sum_{j=1}^{n+1} \hbar(\Omega_j e^{-i\omega_{o,j}t} \sigma_j^+ + H.c.)$$

$$+ \sum_{j=1}^{n+1} \hbar(g_j \sigma_j^+ a + H.c.) \quad (9)$$

取演化时间满足条件  $t_1 = \tau_1 = 2\pi/\Delta$ , 并且取所有的拉比频率都为  $\Omega$ (可以通过外加变化的磁场  $\Phi_{f,j}(t)$  来调节),耦合常数都为  $g, \Delta = \omega - \omega_c$ , 则由上节可得此时系统的演化算符为:

$$U(t_1) = e^{-i\Omega\tau S_x} e^{-i\lambda\tau S_x^2}$$

其中:

$$S_x = \sum_{j=1}^{n+1} (\sigma_j^+ + \sigma_j^-), S^+ = \sum_{j=1}^{n+1} \sigma_j^+, S^- = \sum_{j=1}^{n+1} \sigma_j^-.$$

第二步,通过调节第一个磁比特的外加磁场  $\Phi_{x,1}$  来调节第一个磁比特的频率  $\omega_{q,1}$ ,使得  $\omega_{q,1} \gg \omega_c$ , 即此时第一个磁比特与 LC 谐振器不发生作用;并且调节第一个磁比特的外加变化的磁场  $\Phi_{f,1}(t) = 0$ , 即  $\Omega_1 = 0$ ; 则此时系统的哈密顿量为:

$$H = \hbar\omega_c a^\dagger a + \sum_{j=2}^{n+1} \frac{\hbar}{2} \omega_{q,j} \sigma_{z,j}$$

$$+ \sum_{j=2}^{n+1} \hbar(\Omega_j e^{-i\omega_{o,j}t} \sigma_j^+ + H.c.)$$

$$+ \sum_{j=2}^{n+1} \hbar(g_j \sigma_j^+ a + H.c.) \quad (10)$$

取除第一磁比特外的其余所有磁比特的频率都为  $\omega'$ , 所有的拉比频率都为  $\Omega'$ (可以通过外加变化的磁场  $\Phi_{f,j}(t)$  来调节),耦合常数都为  $g, \Delta' = \omega' - \omega_c$ , 取演化时间满足条件  $t_2 = \tau = 2\pi/\Delta$ , 则此时系统的演化算符为:

$$U(t_2) = e^{-i\lambda'\tau S_x'} e^{-i\lambda'\tau S_x'^2}$$

$$\text{其中: } \lambda' = \frac{g^2}{4\Delta'}, S_x = \sum_{j=2}^{n+1} (\sigma_j^+ + \sigma_j^-), S^+ =$$

$$\sum_{j=2}^{n+1} \sigma_j^+, S^- = \sum_{j=2}^{n+1} \sigma_j^-.$$

第三步,调节所有磁比特的外加磁场,使得所有磁比特的频率都远大于 LC 振荡器的频率,此时所有的磁比特都不与 LC 振荡器发生作用;同时调节随时间变化的外加磁场  $\Phi_{f,j}(t)$ , 使得第一个磁比特的拉比频率为  $\Omega_1'$ , 其它比特的拉比频率都为  $\Omega'$ ; 则经过时间  $t_3 = \tau = 2\pi/\Delta$  的演化,此时系统的时间演化算符为:

$$U(t_3) = e^{-i\Omega_1'\tau\sigma_{x,1}/\hbar} e^{-i\Omega_1'\tau S_x'/\hbar} \quad (11)$$

经过以上三步,可得系统的演化算符为:

$$U(t_1 + t_2 + t_3) = e^{-i(\Omega + \Omega_1')\tau\sigma_{x,1}}$$

$$\cdot e^{-i(\Omega+\Omega'+\Omega'')\tau S_x'} \cdot e^{-i(\lambda\tau S_x^2+\lambda'\tau S_x'^2)} \quad (12)$$

取  $\lambda' = -\lambda$  即  $\Delta = -\Delta'$ ,  $\Omega + \Omega'_1 = 2\lambda l$ ,  $\Omega + \Omega' + \Omega'' = 2\lambda$ , 这些条件可以通过调节磁比特的外加磁场  $\Phi_{x,j}$  和随时间变化的外磁场  $\Phi_{f,j}(t)$  来实现, 则演化算符(12)变为:

$$U(t_1 + t_2 + t_3) = e^{-2n i \lambda \tau \sigma_{x,1}} e^{-2i \lambda \tau S_x'} e^{-2i \lambda \tau \sigma_{x,1} S_x'} \\ = \prod_{j=2}^{n+1} U_p(1, j) \quad (13)$$

其中:  $U_p(1, j) = \exp[-i 2\lambda\tau(\sigma_{x,1} + \sigma_{x,j} - \sigma_{x,1}\sigma_{x,j})]$  取  $2\lambda\tau = (2k+1)\pi/4$  时  $U_p(1, j) = \exp[-i(2k+1)\pi(\sigma_{x,1} + \sigma_{x,j} - \sigma_{x,1}\sigma_{x,j})/4]$

可证明:

$$U(1, j) | e_1 \rangle | e_j \rangle = | e_1 \rangle | e_j \rangle \\ U(1, j) | e_1 \rangle | g_j \rangle = | e_1 \rangle | g_j \rangle \\ U(1, j) | g_1 \rangle | e_j \rangle = | g_1 \rangle | e_j \rangle \\ U(1, j) | g_1 \rangle | g_j \rangle = - | g_1 \rangle | g_j \rangle \quad (14)$$

由式(13)和(14)可看出我们同时实现了第一个磁比特对其它  $n$  个磁比特的相位控制, 即实现了磁比特的  $1 \rightarrow n$  控制相位门, 并且可以看出此控制相位门的操作时间与比特数无关, 始终为  $3\tau$ .

### 3 结束语

下面讨论此方案的实验可行性, 主要讨论操作时间. 在实验上  $g \sim 2\pi \times 200$  MHz,  $\Omega \sim 2\pi \times 400$  MHz<sup>[20-26]</sup>, 我们取  $g = 2\pi \times 150$  MHz,  $\Delta = 2\pi \times 100$  MHz,  $\Omega = 2\pi \times 400$  MHz, 可算得总的操作时间为 30 ns. 在实验上, 磁比特的消相干约为  $1.5 \mu\text{s}$ <sup>[27]</sup>, 这意味着在系统的消相干时间内可实现 50 次  $1 \rightarrow n$  控制相位门的操作, 这足以实现一些简单的量子计算.

总的来说, 和以往方案不同的是, 选用了磁通比特作为基本比特, 选用 LC 电路作为耦合中介来实现磁通比特  $1 \rightarrow n$  控制相位门. 我们通过对外加磁场的简单调节实现了磁比特的  $1 \rightarrow n$  控制相位门, 此门的操作时间与比特数目无关, 因而可以在较短的时间内实现一个比特同时控制任意多个比特的控制相位操作, 我们还简单分析了此方案的实验可行性.

### 参考文献

[1] P. Domokos, J. Raimond, M. Brune, et al. Cavity QED simple cavity-QED two-bit universal quantum logic gate: The principle and expected performances[J]. Physical Review A, 1995, 52:3 554-3 559.  
 [2] A. Rauschenbeutel, G. Nogues, S. Osnaghi, et al. Cavity QED coherent operation of a tunable quantum phase

gate in cavity QED[J]. Physical Review Letters, 1999, 83:5 166.  
 [3] D. Leibfried, B. DeMarco, V. Meyer, et al. Ion trap experimental demonstration of a robust, high-fidelity geometric two ion-qubit phase gate[J]. Nature, 2003, 422: 412-415.  
 [4] T. Yamamoto, Y. A. Pashkin, O. Astafiev, et al. Demonstration of conditional gate operation using superconducting charge qubits[J]. Physical Review Letters, 2003, 425:941.  
 [5] K. H. Song, Z. W. Zhou, G. C. Guo, et al. Quantum logic gate operation and entanglement with superconducting quantum interference devices in a cavity via a raman transition[J]. Physical Review A, 2005, 71:310.  
 [6] J. O'brien, G. Pryde, A. White, et al. Photo gate demonstration of an all-optical quantum controlled-NOT gate [J]. Nature, 2004, 426:264-266.  
 [7] Z. Zhao, A. N. Zhang, Y. A. Chen, et al. Photo gate experimental demonstration of a nondestructive controlled-NOT quantum gate for two independent photon qubits [J]. Physical Review Letters, 2005, 94:501.  
 [8] X. Li, Y. Wu, D. Steel, et al. Quantum dot An all-optical quantum gate in a semiconductor quantum dot[J]. Science, 2003, 301:809.  
 [9] T. Monz, K. Kim, W. Hänsel, et al. Duo men realization of the quantum toffoli gate with trapped ions[J]. Physical Review Letters, 2009, 102:501.  
 [10] C.-P. Yang, S. Han. Duo men realization of an n-qubit controlled-U gate with superconducting quantum interference devices or atoms in cavity QED[J]. Physical Review A, 2006, 73:317.  
 [11] C.-P. Yang, Y.-x. Liu, F. Nori. Duo men phase gate of one qubit simultaneously controlling n qubits in a cavity[J]. Physical Review A, 2010, 81:323.  
 [12] L. K. Grover, ji suan. Quantum computers can search rapidly by using almost any transformation[J], Physical Review Letters, 1998, 80: 4 329.  
 [13] P. W. Shor, jiu cuo. Scheme for reducing decoherence in quantum computer memory [J]. Physical Review A, 1995, 52:2 493.  
 [14] S. L. Braunstein, V. Bužek, M. Hillery, et al. Quantum-information distributors: Quantum network for symmetric and asymmetric cloning in arbitrary dimension and continuous limit[J]. Physical Review A, 2001, 63:313.  
 [15] M. Šašura, V. Bužek, zhi tai. Multiparticle entanglement with quantum logic networks: Application to cold trapped ions[J]. Physical Review A, 2001, 64:305.  
 [16] Y. Makhlin, G. Sch n, A. Shnirman, et al. Quantum-state engineering with Josephson-junction devices [J]. Reviews of modern physics, 2001, 73:357.  
 [17] G. Wendin, V. Shumeiko. Superconducting quantum circuits, qubits and computing[J], Arxiv preprint condmat, 2005, 508:729.  
 [18] L. DiCarlo, M. Reed, L. Sun, et al. GHZ nature preparation and measurement of three-qubit entanglement in a superconducting circuit [J]. Nature, 2010, 467: 574-578.

- [19] Y.-x. Liu, L. F. Wei, J. R. Johansson, et al. Hamiltonian superconducting qubits can be coupled and addressed as trapped ions[J]. *Physical Review B*, 2007, 76:518.
- [20] Y.-x. Liu, C. P. Sun, F. Nori. Hamiltonian liang scalable superconducting qubit circuits using dressed states [J]. *Physical Review A*, 2006,74:321.
- [21] T. P. Orlando, J. E. Mooij, L. Tian, et al. Superconducting persistent-current qubit[J]. *Physical Review B*, 1999,60:398.
- [22] S.-B. Zheng, jin si. Quantum-information processing and multiatom-entanglement engineering with a thermal cavity[J]. *Physical Review A*, 2002,66:303.
- [23] E. Solano, G. S. Agarwal, H. Walther, et al. Strong-Driving-Assisted multipartite entanglement in cavity QED[J]. *Physical Review Letters*, 2003,90:903.
- [24] A. Sørensen, K. Mølmer, bian hua. Entanglement and quantum computation with ions in thermal motion[J]. *Physical Review A*, 2000,62:311.
- [25] X. Wang, A. Sørensen, K. Mølmer, et al. Multibit gates for quantum computing[J]. *Physical Review Letters*, 2001,86:3 907.
- [26] A. Fedorov, A. K. Feofanov, P. Macha, et al. Rabi frequency strong coupling of a quantum oscillator to a flux qubit at Its symmetry point[J]. *Physical Review Letters*, 2010,105:503.
- [27] P. J. Leek, M. Baur, J. M. Fink, et al. Coherence time cavity quantum electrodynamics with separate photon storage and qubit readout modes[J]. *Physical Review Letters*, 2010,104:504.

(上接第 93 页)

的铣削厚度偏差,通过数值算例研究减小加工偏差的方法,从而提高航空薄壁零件加工精度。

#### 参考文献

- [1] 陈勇,刘雄伟,俞铁岳.立铣加工切削力和振动的计算机仿真与实验[J].*华侨大学学报(自然科学版)*,2006,27(1):71-75.
- [2] 汪文津,王太勇,范胜波,等.车削过程切削力的计算机数值仿真[J].*机械强度*,2006,28(5):725-728.
- [3] Yusuf Altintas 著,罗学科译.数控技术与制造自动化 [M].北京:化学工业出版社,2002;3-192.
- [4] 康永刚,王仲奇,吴建军,等.立铣切削力分类研究及精确铣削力模型的建立[J].*航空学报*,2007,28(2):481-489.
- [5] Kline W. A,Devor R E,Lindberg R. The prediction of cutting forces in end milling with application to cornering cuts[J]. *International Journal of Machine Tool Design and Research*, 1982 ,22 (1) :7 222.
- [6] Ehmann K. F, Kapoor S. G, Devor R E. Machining process modeling a review[J]. *ASME Journal of Manufacturing Science and Engineering*,1997,(119):655-663.

(上接第 96 页)

本文对有限元模拟结果进行了数值分析,得到了型材腹板高度方向在滚弯成形、回弹两个阶段的切向应力分布状况,如图 6 所示。从图示中可知,数值模拟结果与上文理论分析结果一致。

#### 4 结论

该文运用显式动力分析软件 ANSYS/LS-DYNA 成功实现了对飞机 Z 型材弯曲件滚弯及其回弹过程的数值模拟。通过比较型材切向应力模拟分布与理论变化,发现两者一致,说明采用显、隐式相结合的方法计算弯曲回弹问题是比较成功的。

模拟结果表明:型材变形区腹板高度减少及长度增加,腹板应力中性层和应变中性层内移,回弹后,弹性能释放,等效 Mises 弹性应变和等效 Mises 应力的峰值变小,但在型材的起始滚弯位置仍有一个较小的残余应力集中。

#### 参考文献

- [1] 杨建国.大尺寸板材滚弯过程应力场特点分析[J].*材料科*
- 学与工艺,2008,16(5):684-687.
- [2] 孙卫东.数控四轴型材滚弯机应用研究[D].西安:西北工业大学,2001.
- [3] 周养萍,亓江文.型材变曲率滚弯过程有限元模拟[J].*机械科学与技术*,2008,27(8):1 113-1 120.
- [4] 郑军兴.冷弯成形有限元数值模拟及回弹分析[D].昆明:昆明理工大学,2006.
- [5] MeiZhan,HeYang,LiangHuang,et al. Springback analysis of numerical control bending of thin-walled tube using numerical-analytic method[J]. *Journal of Materials Processing Technology*,2006,177:197-201.
- [6] S. K. Panthi,N. Ramakrishnan ,K. K. Pathak,et al. An analysis of springback in sheet metal bending using finite element method(FEM)[J]. *Journal of Materials Processing Technology*,2007,186:120-124.
- [7] 何涛. ANSYS10.0/LS-DYNA 非线性有限元分析实例指导教程[M].北京:机械工业出版社,2006.
- [8] 周养萍.型材滚弯成形研究[D].西安:西安理工大学,2007.
- [9] 胡军峰,杨建国,方洪渊,等.滚弯过程的三维动态仿真模拟[J].*塑性工程学报*,2005,12(3):51-55.
- [10] 李文平.弯曲回弹变分原理及其数值模拟研究[D].秦皇岛:燕山大学,2006.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0102-06

# 一种改进的调和 Arnoldi 算法及其应用

肖小花

(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710054)

**摘要:**对标准的调和 Arnoldi 方法进行改进,改进后的方法在近似特征向量选取方面充分利用  $m$  步 Arnoldi 过程所产生的最后一个基向量  $v_{m+1}$  的信息,在实际产生的  $m+1$  维的 Krylov 子空间中寻求使残量范数达到极小的调和 Ritz 向量作为所求的特征向量的近似.理论分析和数值实验表明了该方法的可行性和有效性.同时,将这种方法应用于图像 K-L 变换的协方差矩阵的特征值和特征向量的求解,能进行实时图像的压缩,较对图像分块在每个小块上进行 K-L 变换的方法更有效.

**关键词:**调和 Arnold 算法; 调和 Ritz 向量; Krylov 子空间; K-L 变换; 图像压缩

**中图法分类号:**O241.6

**文献标识码:**A

## An improved harmonic arnoldi algorithm and its application

XIAO Xiao-hua

(College of Science ,Xi'an University of Techology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** On the standard and Arnoldi method improvement, the improved method in the approximate eigenvector selection make full use of  $m$  step of the Arnoldi process generated by the last base vector  $v_{m+1}$  information. In the actual generated  $m+1$  dimension Krylov subspace in seeking to make the residual norm minimized harmonic Ritz vector as approximate eigenvector. Theoretical analysis and numerical experiments show that the method is feasible and effective. We apply the proposed algorithm to calculate the eigenvalue and eigenvector of covariance matrix of image for K-L transform to compress the images of real-timing. Compare with the dividng image into blocks and applying K-L transform on each block, the proposed method in this paper is more effective.

**Key words:** harmonic Arnoldi algorithm; harmonic Ritz vector; Krylov subspace; K-L transform; image compression

### 0 引言

20 世纪 50 年代以来,求解大规模矩阵特征值问题主要采用的方法为投影类方法.目前,投影类方法中出现了很多比较有代表性的算法,其中 Arnoldi-type 算法<sup>[1]</sup>被公认为是投影类方法中最成功的方法之一.传统 Arnoldi 方法<sup>[2]</sup>虽然对求解

大规模矩阵的端部特征对有着很好的效果,但是对矩阵的内部特征值问题常常失效.后来 paige 等人提出的调和 Arnoldi 方法已经成为求解大规模矩阵特征对,尤其是内部部分特征对的最重要的方法之一.

\* 收稿日期:2012-03-15

作者简介:肖小花(1978—),女,陕西省西安市人,在读硕士研究生,研究方向:计算智能与信息处理

调和 Arnoldi 方法<sup>[3]</sup>也是先用 Arnoldi 过程产生  $K_m(A, v_1)$  的一组标准正交基  $\{v_i\}_1^m$ , 然后用斜投影方法即调和投影, 将大规模矩阵问题转换成小矩阵问题求解, 进而得到近似特征对即调和 Ritz 对. 然而 Arnoldi 过程产生的第  $m+1$  个基向量  $V_{m+1}$  对调和 Ritz 对的求解没有任何贡献. 如果能利用子空间  $\text{span}\{v_{m+1}\}$ <sup>[3]</sup> 提供的有用信息, 使能在  $m+1$  维的 Krylov 子空间中求解近似向量, 使 Ritz 对的残量范数达到极小. 另外, 用调和 Arnoldi 方法来解决大规模矩阵的部分内部特征值问题时, 理论分析表明 Ritz 向量<sup>[4]</sup> 的收敛条件更严格, 而调和 Ritz 值作为特征值的近似非常适合, 调和 Ritz 向量的近似程度却很差.

本文根据投影子空间中所含的特征信息越丰富, 该子空间上 Ritz 对的近似程度越好的指导思想, 结合调和 Ritz 值收敛而调和 Ritz 向量却难以收敛的情况, 充分利用 Arnoldi 过程产生的第  $m+1$  个基向量提供的有用信息, 在  $m+1$  维的 Krylov 子空间中来求解近似向量, 使 Ritz 对的残量范数达到极小, 并对这种方法进行了理论分析, 给出了数值实验. 理论分析显示这种方法的可行性; 数值实验显示这种方法的有效性. 最后将本文的算法应用于 K-L 变换的变换矩阵求解中, K-L 变换的核心过程是计算特征值和特征向量. 由于待处理矩阵维数高的情况, 一般的方法很难求出其特征值及特征向量, 甚至无法求出. 而 K-L 变换<sup>[5]</sup> 的一些优化处理过程复杂, 很难满足实时性的要求, 使得用 K-L 变换进行图像压缩难以广泛应用. 而本文的算法正好就是一种较快求解大规模矩阵特征值及特征向量的方法, 实验表明将其用于 K-L 变换来进行图像压缩是可行的.

文中  $K_m(A, v_1) = \text{span}\{q_0, Aq_0, \dots, A^{m-1}q_0\}$  表示  $m$  维的 Krylov 子空间, 上标  $*$  表示矩阵或向量的共轭转置,  $I$  表示  $N$  阶单位矩阵,  $e_m$  表示  $m$  阶单位矩阵  $I_M$  的第  $M$  列,  $\sigma_{\min}(G)$  表示  $G$  的最小奇异值. 文中的范数  $\|*\|$  如无特殊说明均为 2 范数.

### 1 调和 Arnoldi 方法

大规模矩阵特征值问题:

$$A\varphi_i = \lambda_i \varphi_i \quad (1)$$

的数值求解, 其中  $A$  为  $n$  阶实或复矩阵,  $(\lambda_i, \varphi_i) i = 1, 2, \dots, n$  为  $A$  的特征对 ( $\|\varphi_i\| = 1$ ).

给定  $m$  维 Krylov 子空间  $K_m(A, v_1)$  由 Arnoldi 过程产生它的一组标准正交基, 这一过程的矩阵表达式为:

$$AV_m = V_m H_m + h_{m+1, m} v_{m+1} e_m^* = V_{m+1} \tilde{H}_m \quad (2)$$

其中  $H_m = (h_{ij})_{m \times m}$  和  $\tilde{H} = \begin{pmatrix} H_m \\ h_{m+1, m} e_m^* \end{pmatrix}_{m+1, m}$  均为上 Hessenberg 阵,  $e_m^*$  是  $e_m$  的共轭转置,  $V_m = (v_1, v_2, \dots, v_m)$ . 对于定点  $\tau$ , 调和 Arnoldi 方法即用满足<sup>[6,7]</sup>:

$$\begin{cases} \tilde{\varphi}_i \in K_m(A, v_1) \\ A\tilde{\varphi}_i - \tilde{\lambda}_i \tilde{\varphi}_i \perp (A - \tau I)K_m(A, v_1) \end{cases} \quad (3)$$

的  $(\tilde{\lambda}_i, \tilde{\varphi}_i) i = 1, 2, \dots, m$  作为  $A$  的近似特征对, 其中  $\tilde{\lambda}_i$  为调和 Ritz 值,  $\tilde{\varphi}_i$  为调和 Ritz 向量. 由式(2), 可知式(3)等价于解广义特征值问题<sup>[8]</sup>:

$$\begin{cases} \tilde{\varphi}_i = V_m y_i \\ (H_m - \tau I_m)^* y_i = \frac{1}{\tilde{\lambda}_i - \tau} (\tilde{H}_m - \tau \tilde{I}_m)^* (\tilde{H}_m - \tau \tilde{I}_m) y_i \end{cases} \quad (4)$$

其中的  $\tilde{I}_m = (I_m, 0)^T$  是  $(m+1) \times m$  阶矩阵,  $y_i$  是矩阵  $H_m$  关于  $\tilde{\lambda}_i$  的特征向量, 在实际计算中调和 Ritz 对  $(\tilde{\lambda}_i, \tilde{\varphi}_i)$  通常由 QZ 算法求解(4)式得到.

### 2 改进的调和 ARNOLDI 算法

考虑大规模矩阵特征值问题:

$$A\varphi_i = \lambda_i \varphi_i \quad (5)$$

假设  $\tau$  为复平面上一点, 用调和 Arnoldi 方法求出部分调和 Ritz 对  $(\tilde{\lambda}_i, \tilde{\varphi}_i)$ . 由(5)式得:

$$(A - \tau I)^{-1} \varphi_i = \frac{1}{\lambda_i - \tau} \varphi_i \quad (6)$$

则有矩阵表达式:

$$(A - \tau I)^{-1} V_m = V_m H_m + h_{m+1, m} v_{m+1} e_m^* = V_{m+1} \tilde{H}_m \quad (7)$$

给(7)式两边同时左乘  $(A - \tau I)$  得到:

$$(A - \tau I) V_{m+1} \tilde{H}_m = V_m I_m \quad (8)$$

$$= [V_m, v_{m+1}] \begin{vmatrix} I_m \\ 0 \end{vmatrix} \quad (9)$$

$$= V_{m+1} \tilde{I}_m \quad (10)$$

(0 代表零行向量)

所以有:

$$AV_{m+1} \tilde{H}_m = V_{m+1} (\tau \tilde{H}_m + \tilde{I}_m)$$

设  $\tau \tilde{H}_m + \tilde{I}_m = \tilde{F}_m$ , 则  $\forall y \in C^m, \|y\| = 1$ :

$$\begin{aligned} & \| (A - \tilde{\lambda}_i I) V_{m+1} \tilde{H}_m y \| \\ &= \| (AV_{m+1} \tilde{H}_m - \tilde{\lambda}_i V_{m+1} \tilde{H}_m) y \| \\ &= \| V_{m+1} (\tilde{F}_m - \tilde{\lambda}_i \tilde{H}_m) y \| \end{aligned}$$

则对于调和近似特征值  $\tilde{\lambda}_i$ , 寻找单位向量  $y$ , 满足:

$$\begin{aligned} & \| (A - \tilde{\lambda}_i I) V_{m+1} \tilde{H}_m y_i \| \\ &= \min_{y \in C^m, \|y\|=1} \| (A - \tilde{\lambda}_i I) V_{m+1} \tilde{H}_m y \| \\ &= \min_{y \in C^m, \|y\|=1} \| (\tilde{F}_m - \tilde{\lambda}_i \tilde{H}_m) y \| \end{aligned}$$

$$= \sigma_{\min}(\tilde{F}_m - \tilde{\lambda}_i \tilde{H}_i)$$

$$\text{设 } u_i = \frac{V_{m+1} \tilde{H}_m y_i}{\|V_{m+1} \tilde{H}_m y_i\|}, \text{ 则}$$

$$\|\hat{r}\| = \frac{\sigma_{\min}(\tilde{F}_m - \tilde{\lambda}_i \tilde{H}_m)}{\|V_{m+1} \tilde{H}_m y_i\|}.$$

从上面的讨论, 可得以下结论:

结论: 若  $y_i$  是矩阵  $\tilde{F}_m - \tilde{\lambda}_i \tilde{H}_i$  的最小奇异值  $\sigma_{\min}(\tilde{F}_m - \tilde{\lambda}_i \tilde{H}_i)$  所对应的右奇异向量, 若令  $\|\hat{r}_i\| = \|(A - \tilde{\lambda}_i I)u_i\|$ , 那么

$$\|\hat{r}_i\| = \frac{\sigma_{\min}(\tilde{F}_m - \tilde{\lambda}_i \tilde{H}_m)}{\|V_{m+1} \tilde{H}_m y_i\|}.$$

若设  $\tilde{r} = \|(A - \tilde{\lambda}_i) \tilde{\varphi}_i\|$ , 根据上面的过程可知  $\|\hat{r}\| \leq \|\tilde{r}\|$ , 因此  $\|\hat{r}\|$  至少和  $\|\tilde{r}\|$  一样小, 调和 Ritz 向量  $u_i$  至少和  $\tilde{\varphi}_i$  的近似程度一致, 改进的调和 ARNOLDI 算法的效果更好.

根据以上过程, 下面给出整个算法如下:

(1) 给定子空间维数  $m$ , 需要计算特征向量的个数  $k$  以及要求达到的精度  $tol$ , 选择一个单位初始向量  $q_0$  以及位移点  $\tau$ ;

(2) 用 Arnoldi 过程得出上 Hessenberg 矩阵  $H_m$  和  $\tilde{H}$ , 以及  $m$  维 Krylov 子空间的标准正交基  $V_m$  和  $v_{m+1}$ ;

(3) 计算近似特征对: 计算调和 Ritz 对  $(\tilde{\lambda}_i, \tilde{\varphi}_i)$ , 并把近似特征值  $\tilde{\lambda}_i$  作为  $A$  的特征值的近似, 再求解最小奇异值分解得到  $\tilde{y}_i$ , 最后将按要求从中选择  $k$  个  $(\tilde{\lambda}_i, u_i)$  作为准确特征对  $(\lambda_i, \varphi_i) i=1, 2, \dots, k$  的近似.

(4) 检收敛性: 计算近似特征对  $(\tilde{\lambda}_i, u_i)$  的相对范数  $\|(A - \tilde{\lambda}_i I) \tilde{\varphi}_i\| / \|A\|_1$ , 如果它们都小于精度  $tol$ , 则停机, 否则继续进行计算;

(5) 重新启动: 构造新的初始向量  $q_0$ , 转向第 (2) 步.

注: 算法第 (5) 步采用显式重新启动策略, 即重新启动后的初始向量  $q_0$  取作:

$$\alpha q_0 = \sum_{i=1}^k \|(A - \tilde{\lambda}_i I) \tilde{\varphi}_i\| A \tilde{\varphi}_i$$

其中  $\alpha$  为规范化因子.

### 3 数值算例与实验结果

#### 3.1 数值算例

算例中的大规模矩阵来自于以下两图的图像矩阵, 数值实验在 INTEL PENTIUM 微机上使用 MATLAB7.0 软件包. 算法中停机准则  $stopcrit = \max_{1 \leq i \leq k} (\|(A - \tilde{\lambda}_i I) \tilde{\varphi}_i\| / \|A\|_1)$ , 实验中设精度为  $tol$ , 当  $stopcrit \leq tol$  时停机.



图 1



图 2

数值算例 1. 以图 1 中的图像矩阵作为待计算特征值和特征向量的矩阵, 矩阵的规模为  $1000 \times 1000$ . 按本文方法计算得到矩阵按实部最大的 3 个特征值依次近似为:  $\lambda_1 \approx 12.3285, \lambda_2 \approx 9.5228, \lambda_3 \approx 8.2896$ . 表 1 给出了计算结果, 其中  $m$  表示子空间的维数,  $iter$  表示重新启动的次,  $time$  表示运算时间(秒),  $mv$  表示矩阵与向量乘积的个数.  $tol = 10^{-7}$ , 位移  $\tau = 1$ , 初始向量  $q_0$  是按均匀分布生成的随机向量.

表 1 数字图像转换生成的  $1200 \times 1200$  矩阵

取值	计算结果					
	本文方法			调和 Arnoldi 算法		
	iter	time	mv	iter	time	mv
10	5	1.2	215	14	2.1	476
20	4	2.1	292	8	2.3	432
30	4	2.9	372	5	2.7	420

数值算例 2. 此例中是以图 2 中的图像矩阵作为待计算特征值和特征向量的矩阵, 矩阵的规模为  $2400 \times 2400$ . 按本文方法算得矩阵按实部最大的三个特征值依次近似为:  $\lambda_1 \approx 13.3581, \lambda_2 \approx 10.8079, \lambda_3 \approx 7.3942$ . 表 2 给出了计算的结果, 其中  $m, iter, time, mv$  的表示同数值算例 1. 位移  $\tau = 1$ , 精度  $tol = 10^{-6}$ , 初始向量  $q_0$  是按均匀分布生成的随机向量.

表 2 对 2 400 阶方阵用不同方法计算的结果比较

m 取值	计算结果					
	本文方法			调和 Arnoldi 算法		
	iter	time	mv	iter	time	mv
10	5	4.3	215	17	12.1	578
20	7	5.7	511	11	8.9	594
30	6	4.9	618	7	5.3	518

由以上两例的计算结果可以得出:当子空间维数越小时,本文算法达到收敛迭代的步数越少,优越性比较明显.随着子空间维数的增加,子空间中含有的特征信息比较丰富,则两种方法的收敛速度都比较快且比较接近.

3.2 实验

在用 K-L 变换对图像进行压缩的实验中,需考虑计算机处理器的性能,如果计算机处理器的性能比较好,则用本文的算法就可以直接对整幅图像进行 K-L 变换来压缩图像;如果计算机处理器的性能不是太好,则可以把图像矩阵分成大小相同的几个矩阵,分别对每个矩阵进行 K-L 变换,再把得到的每个压缩图像矩阵相应的合成为压缩后的整幅图像矩阵.对于将图像分成若干小块而对每个小块分别进行 K-L 变换的方法<sup>[9]</sup>,一般选择大小为  $8 \times 8$  的块.

实验 1 对大小为  $200 \times 200 \times 8$  bit 的灰度图像

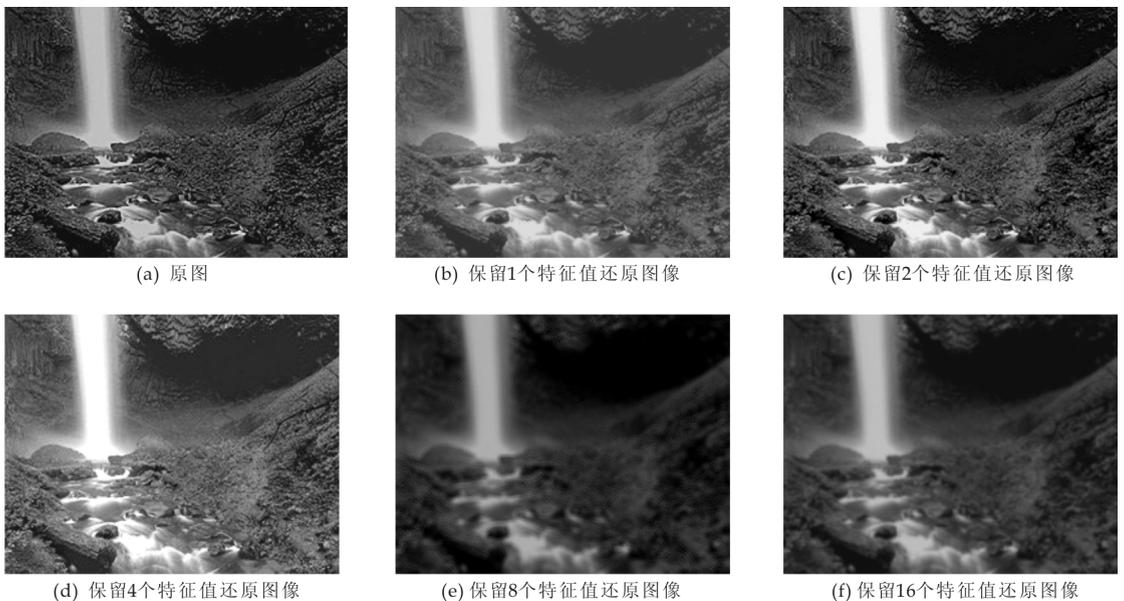


图 3 shanshui.jpg 原图及保留特征值个数为 1、2、4、8、16 的重建图像

实验 2 对大小为  $1\ 000 \times 1\ 000 \times 8$  bit 的灰度图像 fengye.jpg 进行压缩,比较了以下两种方法:第一种是本文方法即将本文的算法直接用于图像

shanshui.jpg 进行压缩.比较了以下两种方法:第一种是本文方法即将本文的算法直接用于图像矩阵进行 K-L 变换;第二种是将图像分成若干小块,而对每个小块分别进行变换<sup>[10]</sup>的方法,每个小块选为  $8 \times 8$ .在实验中,本文的算法选取 Krylov 子空间的维数  $m=30$ ,V 表示算法的执行速度(以分为单位).对特征值的保留个数分别取为 1、2、4、8、16,将特征向量量化为 8 位二进制数,用两种方法分别进行测试的情况如表 3 所示.

表 3  $200 \times 200 \times 8$  bit 图像的压缩比和峰值信噪比及算法执行速度

特征值 个数	Cr 和 PSNR 及 V					
	本文方法			分块方法		
	CR	PSNR	V	CR	PSNR	V
1	89.7	26.12 dB	0.3	75.8	24.65 dB	0.6
2	66.8	30.53 dB	0.5	57.1	25.74 dB	0.9
4	40.0	34.41 dB	0.8	33.8	33.86 dB	1.4
8	22.2	39.42 dB	1.3	19.4	37.43 dB	2.0
16	11.8	42.60 dB	1.7	10.2	39.79 dB	2.4

用本文算法对 shanshui.jpg 进行压缩的原图和保留特征值个数分别为 1、2、4、8、16 的压缩后的重建图像如图 3 所示.

将图像分块的方法对 shanshui.jpg 进行压缩的原图和保留特征值个数分别为 1、2、4、8、16 的压缩后的重建图像如图 4 所示.

矩阵进行 K-L 变换,将图像矩阵分成 25 个  $200 \times 200$  的方阵;第二种是将图像分成若干小块而对每个小块分别进行 K-L 变换,每个数据块选为  $8 \times 8$ .

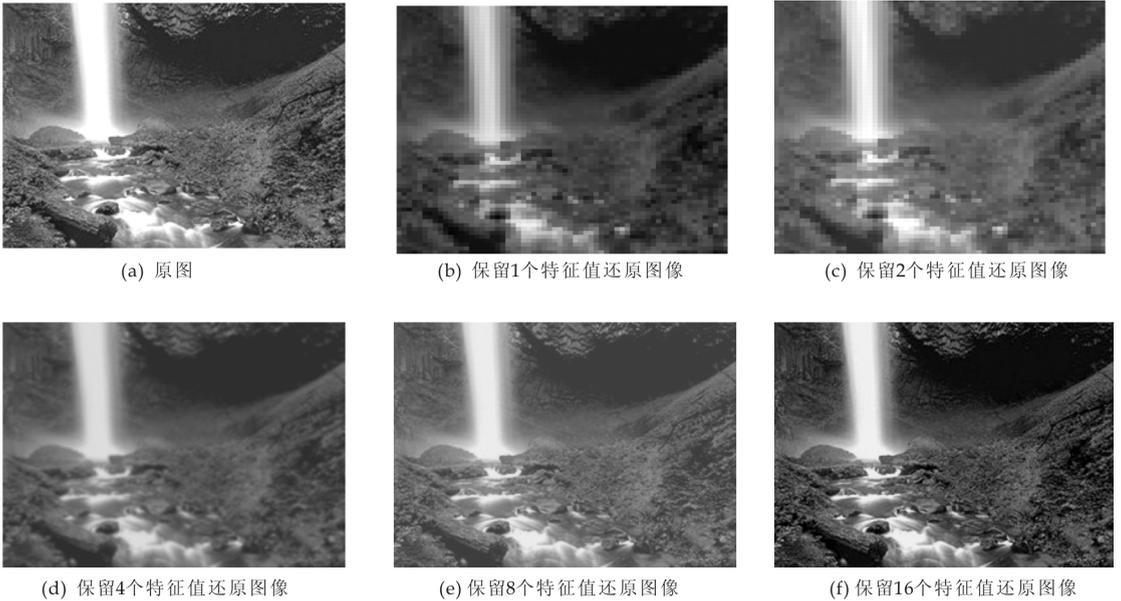


图 4 shanshui.jpg 原图及保留特征值个数为 1、2、4、8、16 的重建图像

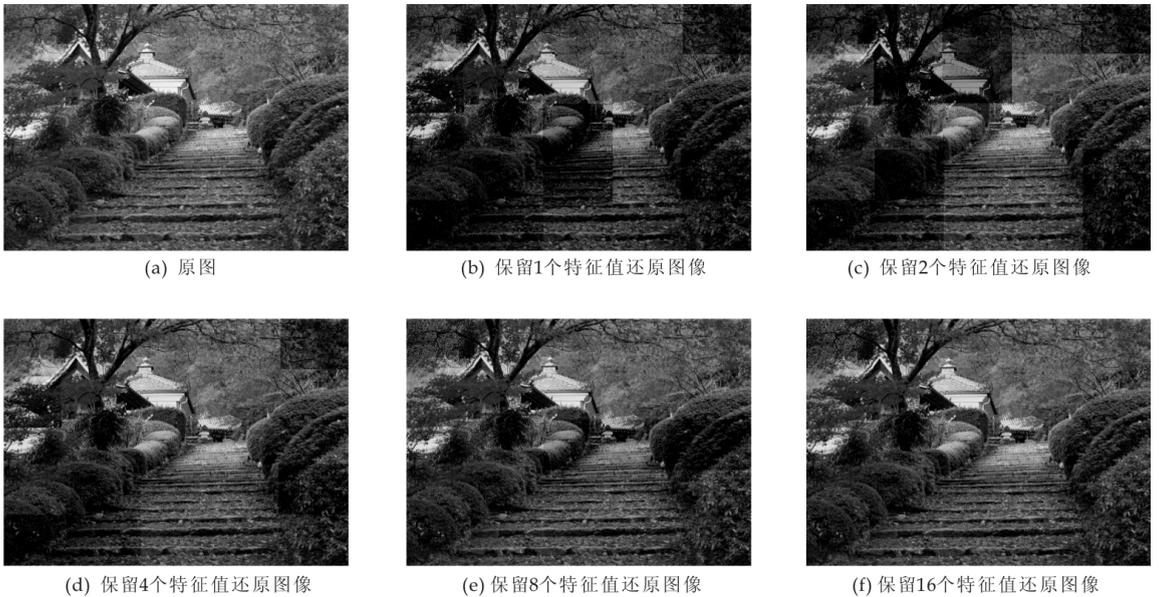


图 5 fengye.jpg 原图及保留特征值个数为 1、2、4、8、16 的重建图像

在实验中,本文的算法选取 Krylov 子空间的维数  $m=30$ ,  $V$  表示算法的执行速度(以分为单位). 对特征值保留个数分别取为 1, 2, 4, 8, 16 时, 将特征向量量化为 8 位二进制数, 用两种方法分别进行测试的情况如表 4 所示.

表 3 200×200×8 bit 图像的压缩比和峰值信噪及算法执行速度

特征值 个数	Cr 和 PSNR 及 V					
	本文方法			分块方法		
	CR	PSNR	V	CR	PSNR	V
1	101.8	28.32 dB	2.2	90.1	26.32 dB	3.6
2	88.2	33.35 dB	3.2	76.4	30.56 dB	4.5
4	67.2	37.45 dB	3.8	56.8	34.45 dB	5.6
8	45.3	42.31 dB	4.7	34.3	38.63 dB	6.8
16	21.6	43.81 dB	5.3	15.8	41.82 dB	8.5

用本文算法对 fengye.jpg 进行压缩的原图和保留特征值个数分别为 1, 2, 4, 8, 16 的压缩后的重建图像如图 5 所示.

将图像分块的方法对 fengye.jpg 进行压缩的原图和保留特征值个数分别为 1, 2, 4, 8, 16 的压缩后的重建图像如图 6 所示.

从以上两个实验的结果可以看出:从压缩比、峰值信噪比以及算法的执行时间上,用本文的方法来使用 K-L 变换进行图像压缩要优于将图像数据矩阵分成若干小块而在每个小块上使用 K-L 变换的方法.

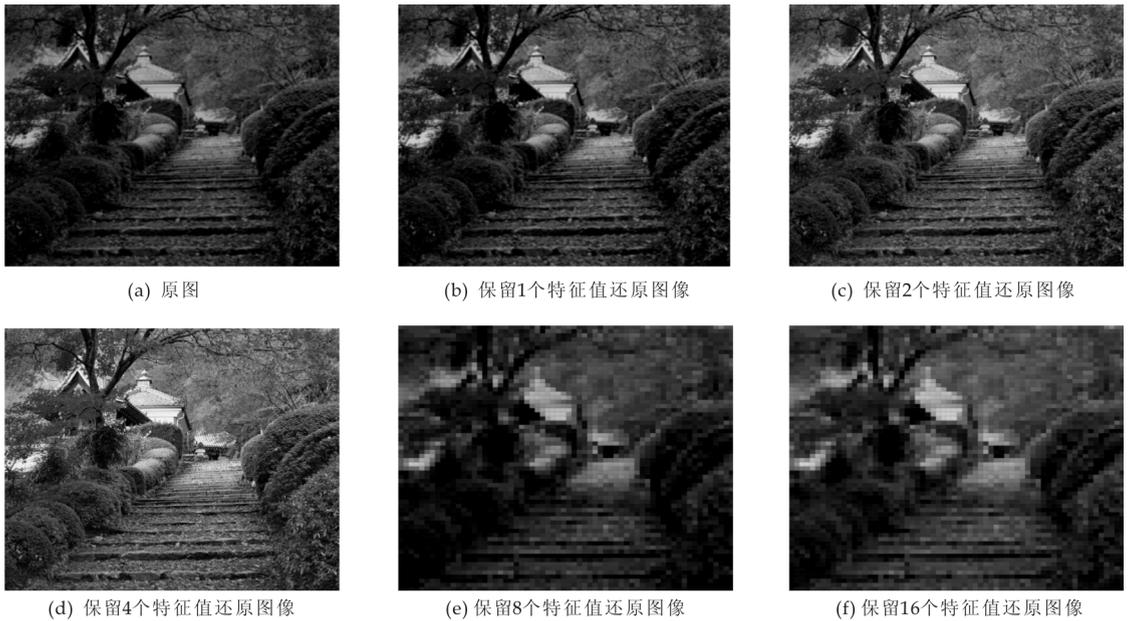


图6 fengye.jpg 原图及保留特征值个数为 1、2、4、8、16 的重建图像

#### 4 结束语

本文对调和 Arnoldi 方法进行了改进. 针对以往调和 Ritz 值收敛而相应的调和 Ritz 向量近似程度很差的情况, 保持调和 Ritz 值不变, 充分利用基向量  $V_{m+1}$  提供的信息求解调和 Ritz 向量即改进的调和 Ritz 向量. 理论分析和数值实验结果均表明了该方法的可行性及有效性, 并将其用于 K-L 变换进行图像压缩. 将这种方法引入 K-L 变换来进行图像压缩, 解决了 K-L 变换中变换矩阵过大而求解困难的问题. 对大规模矩阵特征值问题数值求解方法的讨论和研究, 将有助于 K-L 变换在图像压缩中的广泛应用.

#### 参考文献

- [1] Jia Z. Arnoldi type algorithms for large unsymmetric multiple eigenvalue problems[J]. J Comput Math, 1999, 17: 257-274.
- [2] Saad Y. Variations on Arnoldi's method for computing eigenvalues of large unsymmetric matrices[J]. Linear

- Algebra Appl, 1980, 34: 269-295.
- [3] Sorensen D C. Implicit application of polynomial filters in a k-step Arnoldi method[J]. Siam J Matrix Anal Appl, 1992, 13: 357-385.
- [4] Jia Z. The convergence of harmonic Ritz values, harmonic Ritz vectors and refined harmonic Ritz vectors[J]. Math Comput, 2005, 74: 1 441-1 456.
- [5] 赵荣椿, 赵忠明, 崔苏生. 数字图像处理导论[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1999.
- [6] Morgan R B, Zeng M. Harmonic projection methods for large non-symmetric eigenvalue problems[J]. Numer Linear Algebra Appl, 1998, 5: 33-55.
- [7] Jia Z. The refined harmonic Arnoldi method and an implicitly restarted refined algorithm for computing interior eigenpairs of large matrices[J]. Appl Numer Math, 2002, 42: 489-512.
- [8] Morgan R B. Implicitly restarted GMRES and Arnoldi methods for nonsymmetric systems of equations[J]. Siam J Matrix Anal Appl, 2000, 21: 1 112-1 135.
- [9] 王文峰. K-L 变换的研究及其在图像压缩编码中的应用[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2008.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0108-05

# 基于 MATLAB 的 GUI 三联反应谱的设计

袁 棧, 马乐为, 宋 林

(西安建筑科技大学 土木工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:**基于三联反应谱在地震工程中具有重要的价值和工程意义,通过给出三种谱的关系式,从理论上分析得出三者的对数坐标关系,在 MATLAB 的 GUI 图形界面中采用 Nigam 积分方法编程三联反应谱可视化界面.该界面操作简捷,回调过程中只需输入相应参数,大大节省了计算时间和编程,因而用于地震工程研究可显著提高工作效率和经济性.所给算例表明该方法具有较好的适用性,并能更好地进行人机交互.

**关键词:**三联反应谱;对数坐标;MATLAB;GUI;Nigam 积分法

**中图分类号:**TU311

**文献标识码:**A

## Programming of combined deformation, pseudo-velocity, and pseudo-acceleration response spectrum based METLAB GUI

YUAN Yan, MA Le-wei, SONG Lin

(College of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Important value and engineering significance of earthquake engineering based on combined Deformation, Pseudo-velocity, and Pseudo-acceleration response spectrum, With the three spectrum of relationship from the theoretically analysis the relationship of obtained three logarithmic coordinate. combined Deformation, Pseudo-velocity, and Pseudo-acceleration response spectrum of the visual interface use of the Nigam integral method of programming with MATLAB GUI, The interface is simple to operation and simply enter the appropriate parameters in the callback procedure, this saves computing time and programming, and thus for research on earthquake engineering can significantly improve the efficiency and economy, the example shows that this method has good applicability, which has made a better human-computer interaction.

**Key words:** combined deformation; pseudo-velocity; pseudo-acceleration response spectrum; logarithmic coordinates; MATLAB; GUI; Nigam integral method

### 0 引言

地震是危害最大的自然灾害之一,给人类带来无法估量的损失.故此,在结构设计中地震是绝大

部分工程结构的控制荷载.尽管人类在防御和抗御地震灾害方面始终不懈的努力,但是直今,地震仍然威胁着人类社会,抗震理论及计算方法还尚需进一步的完善<sup>[1-3]</sup>.地震反应谱是进行结构抗震分析

\* 收稿日期:2012-03-11

作者简介:袁 棧(1984—),女,河南省商丘市人,在读硕士研究生,研究方向:结构抗震及其电算法

与设计的重要工具,对设防标准和结构的动力特性有一定影响.地震反应谱是单质点体系在相同阻尼与不同自振周期某一地震动时程作用下的最大反应,其可分为位移反应谱、速度反应谱和加速度反应谱<sup>[4]</sup>.它们以不同的形式表示结构反应的相同信息,在已知其中一个谱情况下,则可根据三者的关系得出另两个谱.但是我们还在一直研究三种谱,这是因为以下原因:(1)每种谱表示的物理量不同.位移谱表示体系的峰值位移,速度谱与峰值应变能直接相关,加速度谱与等效静力及基底剪力的峰值直接相关;(2)通过三个谱我们可以更加方便地估计设计谱的近似形状,便于实际工程计算应用.通过研究固有周期范围内反应谱的性质,以及在阻尼影响下其谱的纵坐标的反应.可以将反应谱分为以下三个周期段: $T_n < 0.5\text{ s}$  的加速度敏感区, $0.5\text{ s} < T_n < 3.0\text{ s}$  的速度敏感区, $T_n > 3.0\text{ s}$  的位移敏感区<sup>[5]</sup>.虽然反应谱参数值在不同条件下记录的地面运动的不同而不同,但是,现已证明反应谱的三个区间的趋势对于其他地面运动相应谱区的划分也是适合的.而从独立的谱中很难得出上述结论,由此可见,1960 年 A. S. Veletsos 和 N. M. Newmark 给出的表示三种谱的联合图形三联反应谱具有特别重要的价值和工程意义.

目前,三联反应谱广泛用于结构抗震分析领域,其对数坐标图形常采用绘图软件绘制,如 DPLOT 专业绘图软件<sup>[6]</sup>.然而,利用现软件准确地绘出图形较麻烦.近年来, MATLAB 因其在语言编程和可视化方面有着其他编程语言无法比拟的优势,被广泛应用于各科学领域.本文利用三种谱之间的线性关系,通过 MATLAB 的 GUI 创建三联反应谱图形界面,使用者在图形用户界面中可以根据任意选取地震波、时间间隔及阻尼比参数等,能够很方便地得到反应谱的时程曲线.

### 1 三联反应谱的动力学原理

如图 1 所示,  $m$  和  $k$  分别为质量和刚度.地震作用下单自由度体系的振动方程为:

$$\ddot{x}(t) + 2\zeta\omega\dot{x}(t) + \omega^2x(t) = -\ddot{x}_g(t) \quad (1)$$

式中:  $\ddot{x}(t)$ ,  $\dot{x}(t)$ ,  $x(t)$ ,  $\ddot{x}_g(t)$  分别为体系的加速度、速度、位移和地面运动水平加速度向量;  $\zeta$ ,  $\omega$  分别为体系的阻尼比与自振频率,  $\zeta = \frac{c}{2m\omega}$ ,  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ .

则由上式可求得位移反应  $x(t)$  的表达式为

$$x(t) = -\frac{1}{\omega_d} \int_0^t \ddot{x}_g(\tau) e^{-\zeta\omega_n(t-\tau)} \sin\omega_d(t-\tau) d\tau \quad (2)$$

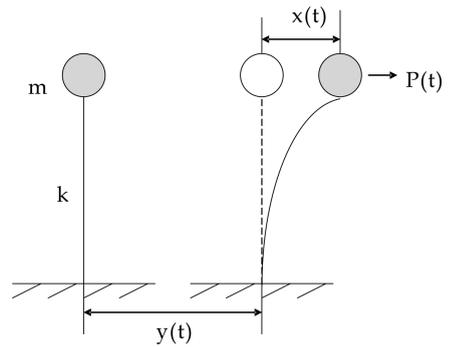


图 1 地面运动下单自由度体系动力反应

式中  $\omega_d$  为自振圆频率<sup>[7]</sup>,  $\omega_d = \omega\sqrt{1-\zeta^2}$ .

对(2)式  $t$  微分, 分别得

$$\dot{x}(t) = \int_0^t \dot{x}_g(\tau) e^{-\zeta\omega_n(t-\tau)} \left[ \frac{\zeta\omega}{\omega_d} \sin\omega_d(t-\tau) - \cos\omega_d(t-\tau) \right] d\tau$$

$$x(t) = \omega_n \left( \frac{1-2\zeta^2}{\sqrt{1-\zeta^2}} \right) \int_0^t \dot{x}_g(\tau) e^{-\zeta\omega_n(t-\tau)} \sin\omega_d(t-\tau) d\tau + 2\zeta\omega_n \int_0^t \dot{x}_g(\tau) e^{-\zeta\omega_n(t-\tau)} \cos\omega_d(t-\tau) d\tau \quad (3)$$

其中,  $\omega_n$  为固有频率.

设  $S_d, S_v, S_a$  分别表示相对位移  $x(t)$ 、相对速度  $\dot{x}(t)$  与加速度  $\ddot{x}(t)$  的最大绝对值, 分别称为位移反应、速度反应和加速度反应. 则可分别记为

$$S_d = |x(t)|_{\max} \quad S_v = |\dot{x}(t)|_{\max} \quad S_a = |\ddot{x}(t)|_{\max} \quad (4)$$

由于在建筑结构中,  $\zeta$  值很小, 阻尼对自振频率的影响不大, 可以忽略, 则有  $\omega_d \approx \omega$ , (4) 式可表示为

$$S_a \approx \left| \omega_n \int_0^t \dot{x}_g(\tau) e^{-\zeta\omega_n(t-\tau)} \sin\omega_d(t-\tau) d\tau \right|_{\max} = S_{pa}$$

$$S_v \approx \left| \int_0^t \dot{x}_g(\tau) e^{-\zeta\omega_n(t-\tau)} \sin\omega_d(t-\tau) d\tau \right|_{\max} = S_{pv} \quad (5)$$

$$S_d \approx \frac{1}{\omega_n} \left| \omega_n \int_0^t \dot{x}_g(\tau) e^{-\zeta\omega_n(t-\tau)} \sin\omega_d(t-\tau) d\tau \right|_{\max} = S_{pd}$$

称之为拟反应谱, 即拟加速度谱  $S_{pa}$ 、拟速度谱  $S_{pv}$  和拟位移谱  $S_{pd}$ . 进一步分析表明, 三者之间存在如下关系:

$$\frac{T_n}{2\pi} S_{pa} = S_{pv} = \frac{2\pi}{T_n} S_{pd} \quad (6)$$

式中  $T_n$  为自振周期.

对上式分别取对数, 则有

$$\lg S_{pv} = \lg T_n + \lg S_{pa} - \lg 2\pi$$

$$\lg S_{pv} = \lg 2\pi + \lg S_{pd} - \lg T_n \quad (7)$$

由上式表明, 取对数后三种谱之间呈线性关系<sup>[8]</sup>.

### 2 三联反应谱界面的制作

#### 2.1 建模

MATLAB 通过对象设计编辑器或编写程序来创建图形用户界面<sup>[9]</sup>. 本文采用对象设计编辑器即 GUIDE 来创建图形用户界面, 用户只需要通过简单的鼠标拖拽等操作就能够生成用户所需的组

件资源并保存在一个 fig 文件中. 同时, 还自动生成一个包含 GUI 初始化和发布控制代码的 M 文件的框架<sup>[10]</sup>, 在这个框架中使用者可编制自己的应用程序. 有效的管理对象句柄执行调用函数等工作, 使用 GUIDE 交互式的组件布局将会大大减小工作量.

根据三种谱之间的关系我们可以发现: 如果已知  $S_{pd}$  或者  $S_{pv}$  值, 由(7)式可求得不同  $T_n$  下相对应的  $S_{pv}$  的值, 结果如表 1 所示.

表 1 拟速度谱  $S_{pv}$  的值

拟加速度谱 拟位移谱	$T_n=1$	$T_n=2$	$T_n=4$	$T_n=6$	$T_n=10$
$S_{pv}=10$	1.59	3.18	6.37	9.55	15.92
$S_{pv}=50$	7.96	15.92	31.85	47.77	79.62
$S_{pv}=100$	15.92	31.85	63.88	95.54	159.24
$S_{pd}=1$	6.28	3.14	1.57	1.05	0.63
$S_{pd}=5$	31.4	15.71	7.85	5.24	3.14
$S_{pd}=10$	62.83	31.42	15.71	10.47	6.28

根据上述分析, 我们可以将三种反应谱表示在一个对数坐标内, 即  $x$  轴为自振周期,  $y$  轴表示拟速度谱值, 与  $x$  轴呈  $45^\circ$  和  $135^\circ$  夹角的两斜轴分别定义为拟位移谱与拟加速度谱, 这两个斜坐标的对数比例与轴的比例不同, 这便是所谓的“三联反应谱”.

通过上述分析, 首先构思草图形成框架<sup>[11]</sup> (如图 2), 在布局编辑器中布置控件, 然后进行布局调整、设置控件属性与添加相应菜单. 通过分析本界面设置 1 个坐标轴对象, 4 个文本框和 3 个按钮.

### 2.2 可视化界面设计

首先, 在 MATLAB 中键入 guide 或利用菜单 File-New-GUI, 调出编辑界面, 采用拖拽方式在左方的组建布局编辑中选择组件进行界面设计, 并对界面布局进行调整.

此时, GUI 初始化界面已经形成, 同时包含发布控制代码的 M 文件, 下面还需要设置控件的相关属性和添加相应的程序, 使各控件之间可以相互配合, 最终运行出需要的结果.

### 2.3 控制程序的编写

在自动生成的 M 文件下添加个控件的回调函数, 如下:

#### (1) 按钮“输入地震波”菜单回调程序

在“输入地震波”按钮菜单下编写输入波形的回调程序, 即在 pushbutton1\_Callback 函数下添加相应代码, 其程序代码如下:

```
[FileName, PathName] = uigetfile('*.txt', 'Select the
```

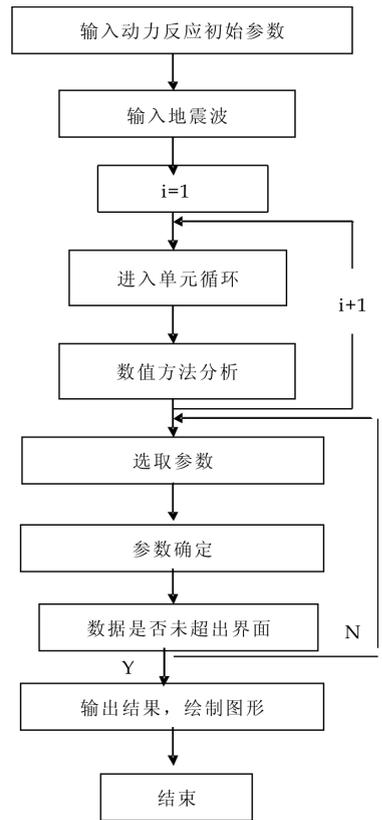


图 2 三联反应谱界面程序框图

```

Data file');
file= fullfile(PathName, FileName);
data= load(file);
data= data';
data= data(:);
t= str2num(get(handles.t_edit, 'string'));
    
```

在选取地震波加速度数据时, 应注意选取的数据存储路径和保存格式应与所编写程序一致, 否则无法读取数据.

#### (2) 按钮“速度反应谱”的回调程序

在按钮“速度反应谱”菜单中编写反应谱的回调程序. 具体如下: 该输出波形的回调程序输入信号用函数 global 产生, 采用 Nigam 积分方法仿真, 有 loglog() 函数得到对数坐标下的关系曲线. 在编写该程序代码时需要注意: ①在不同参数和不同输入波形条件下, 为保证能正确地显示时程曲线应先获取两个文本框的“string”属性值, 再用 str2num 函数将字符串转换成实型数据后用于计算中; ②在计算响应时, 需获取初始数据值, 用 get 函数获取编辑框“String”属性后即可.

文中采用的 Nigam 积分是目前公认的精确解方法, 它是 1969 年 N. C. Nigam 和 P. C. Jennings<sup>[12]</sup> 提出的. 其方法原理是: 用分段线性差值表示地面运动加速度记录数据相邻点间的值, 进而得出

地面运动的连续表达式. 这是在方程本身的基础上进行的, 即由精确解析法得出结果, 没有任何舍入误差, 所以也就不会产生截断误差, 这也就是我们通常所谓的精确法. 由于它不会引起数值计算上的误差, 所以有较高的精度.

目前, 利用 Matlab 的  $\log\log()$  函数可得到  $T_n - S_{pv}$  关系曲线, 但是对于  $S_{psl}$  与  $S_{psr}$  两斜轴绘制比较复杂. 下面采用如下程序, 得到 Matlab 语言程序下不同地震加速度记录的三联反应谱.

程序代码为:

```
Spa=10*[0.001,0.005,0.01,0.05,0.1,0.5,1,5,10,50,100,500];
Spageshu=length(Spa);
for iu=1:Spageshu
    Ljieju=-log10(Spa(iu))+log10(2*3.14);
    jieju=10^Ljieju;
    if Ljieju>maxaxis | Ljieju<-maxaxis
        else
    end
x=minaxis:abs(minaxis-maxaxis)/10:maxaxis;
y=log10(x)+log10(Spa(iu))-log10(2*3.14);
Spacurve(iu,:)=10.^y;
end
for iu=1:Spageshu
    hold on
    loglog(x,Spacurve(iu,:),'black');
end
Spd=[0.001,0.005,0.01,0.05,0.1,0.5,1,5,10,50,100,500]/100;
Spdgeshu=length(Spd);
for Diu=1:Spdgeshu
    DLjieju=log10(Spd(Diu))+log10(2*3.14);
    Djieju=10^DLjieju;
    if DLjieju>maxaxis | DLjieju<-maxaxis
        else
    end
Dx=minaxis:abs(minaxis-maxaxis)/10:maxaxis;
Dy=log10(Spd(Diu))+log10(2*3.14)-log10(Dx);
Spdcurve(Diu,:)=10.^Dy;
end
for Diu=1:Spdgeshu
    hold on
    loglog(Dx,Spdcurve(Diu,:),'black');
```

(3) 四个文本框回调程序

同理, 按照上述相同的方法编写文本框回调程序. 即在 `* _Callback(" * "为控件的 Tag 属性)` 中, 编写如下程序代码:

```
get(handles.*,'string');
guidata(hObject,handles);
```

其中, 第一个命令为获取输入的时间间隔值; 第二个命令是保存此值, 使其存储的数据可以从其他响应函数中读取出来.

(4) “结束”按钮回调程序

对于“结束”按钮, 用 `close` 函数即可.

完成所有相应程序添加后, 点击运行见图 3.

### 2.4 运行程序

在图 3 中输入所需要的值, 程序就会自动绘出图形. 运用此界面操作非常简单、方便、快捷, 这也是设计此程序的目的.

现以选取常用的 Elcentro 波和 Taft 波为例, 绘制出时间步长  $\Delta t=0.005$ , 阻尼比  $\zeta=0, 0.05, 0.1$  的时程反应, 如图 4、图 5.

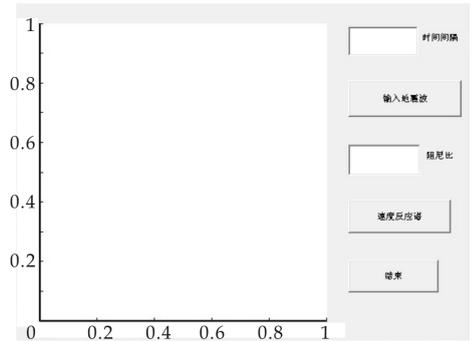


图 3 计算三联反应谱界面

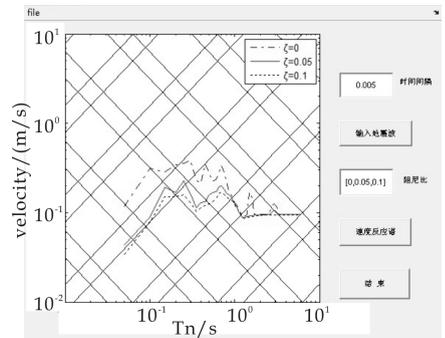


图 4 Elcentro 波的运行结果

由于超高层建筑和大跨空间结构的兴起和运用, 使这些结构可能会有很长的振动周期和多个阻尼值, 而反应谱包含较宽的固有振动周期和多个阻尼值<sup>[13]</sup>, 它能够提供所有结构的峰值反应. 因此, 反应谱理论越来越得到人们的重视. 下面采用上述程序界面仍依 Elcentro 波和 Taft 波为例求解阻尼比  $\epsilon=0\sim 0.2$  范围内的多个阻尼值的谱曲线, 见图 6 和图 7.

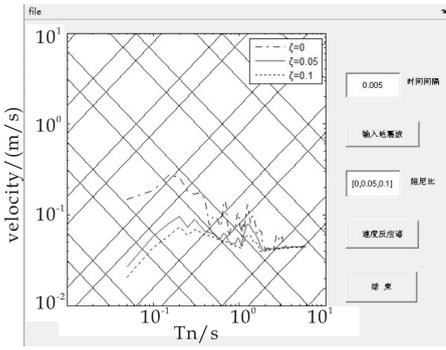


图 5 Taft 波的运行结果

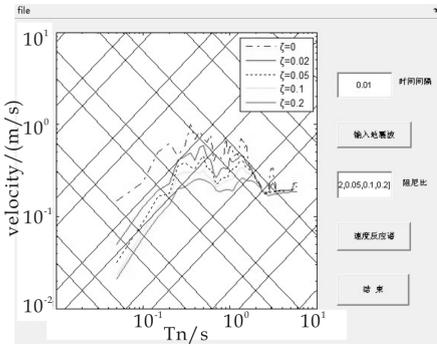


图 6 Elcentro 波的运行结果  
( $\zeta=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$ )

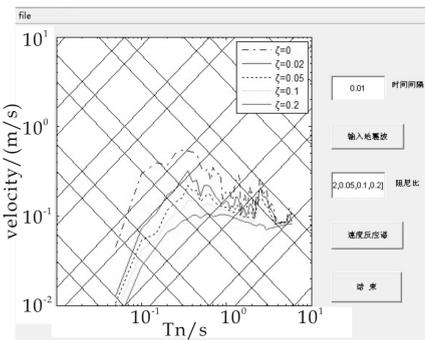


图 7 Taft 波的运行结果  
( $\zeta=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$ )

### 3 结束语

Matlab 的 GUI 开发工具的使用,其结果以简便生动的形式展示给我们,能够进一步提高我们对

算法或数据处理效果的认识,是一个十分实用方便的操作平台.本文研究三联反应谱图形界面设计,通过三种谱的对数关系,采用 Nigam 积分方法在 MATLAB 的 GUI 图形界面中编程得到三联反应谱可视化界面.常用的绘图软件在语言编程和图形界面功能方面有欠缺,与之相比 MATLAB 具备上述两方面的优势.该界面编程简便,操作简捷,可以方便地回调函数曲线图形.因此,具有节省计算时间和操作简便等特点,在地震工程应用中可显著提高工作效率和经济性,从图 7、图 8 所示算例可以表明该方法具有较好的适用性.

### 参考文献

- [1] 汪梦甫,周锡元. 结构动力方程的更新精细积分方法[J]. 力学学报, 2004, 36(2): 191-195.
- [2] 郭泽英,李青宁,张守军. 结构地震反应分析的一种新精细积分法[J]. 工程力学, 2007, 24(4): 35-40.
- [3] 郭泽英,李青宁. 动力反应分析的显示积分方法及其稳定性[J]. 地震工程与工程振动, 2008, 28(2): 17-19.
- [4] 兰景岩,薄景山,吕悦军,等. 地壳构造与地壳应力文集[Z]. 2006, 27-34.
- [5] Anil K. Chopra, 谢礼立,吕大刚,等. 结构动力学理论及其在地震工程中的应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [6] 马乐为. 基于 MATLAB 的结构动力学及其应用[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2011: 388-389.
- [7] 张晓志,程岩,谢礼立,等. 结构动力反应分析的三阶显示方法[J]. 地震工程与工程振动, 2002, 22(3): 1-8.
- [8] Anil K. Chopra. Dynamics of Structures: Theory and applications to Earthquake Engineering[M]. Tsinghua university press, 2005.
- [9] 邱金惠,王儒辉,李振全. 基于 MATLAB/GUI 的新型界面开发方式[J]. 河北工业科技, 2008, 25(4): 233-235.
- [10] 施晓红,周佳. 精通 GUI 图形界面编程[M]. 北京: 北京大学出版社, 2003: 220-224.
- [11] 陈焱光. 精通 MATLAB GUI 设计[M]. 北京: 电子工业出版社, 2011: 221-222.
- [12] 裴星洙,张立,任正权. 高层建筑结构地震响应的时程分析法[M]. 中国水利水电出版社, 2006.
- [13] 程纬. 地震加速度反应谱拟合的直接法研究[J]. 工程力学, 2000, 17(1): 83-87.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0113-04

# 一种基于人眼视觉系统的小波水印系统研究

兀旦晖, 牟曦媛, 王鑫, 李慧贞, 杨萍

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**针对图像水印的不可见性要求,将小波变换与人眼视觉系统的特征相结合,运用图像融合技术,设计出一种适用于静态图像的小波域水印算法.该算法嵌入的不是直接的水印图像数据本身,而是经过小波变换后的水印数据.经过不同尺度小波变换后的水印图像和载体图像的相互融合,产生出新的嵌有水印的图像.在水印的嵌入过程中,通过加入人眼视觉特性,使数据的嵌入强度和载体图像的特性相符.研究表明该算法大大地增强了水印的鲁棒性和不可见性.

**关键词:**数字水印;人眼视觉系统;小波变换;图像融合;鲁棒性

中图分类号:TP391.9

文献标识码:A

## Research on wavelet watermarking algorithm based on HVS

WU Dan-hui, MU Xi-yuan, WANG Xin, LI Hui-zhen, YANG Ping

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

**Abstract:** To meet the requirement of invisibility of image watermarking, combining wavelet transform and human visual systems characteristics, and using image fusion technology, the watermarking algorithm of wavelet domain using for still images is designed in the thesis. According to the algorithm, watermark image data itself is not directly embedded, but the watermark data through a wavelet transform. After wavelet transform at different scales, the watermark image and vector images are blended to produce a new image with embedded watermark. In the process of watermark embedding, by adding the human visual characteristics, so that the embedding intensity of data correspond with the characteristics of the carrier image. From the studies, it can be clearly shown that the algorithm greatly enhances the watermark robustness and invisibility.

**Key words:** digital watermarking; HVS; wavelet transform; image fusion; robustness

### 0 引言

数字水印一般都是不可见水印,因此要求它在知觉上不能被感知,而一个水印要想在知觉上不被感知,则必须利用人类的知觉特性,对于图像来说,

就是利用人眼视觉特性.对人眼视觉系统 HVS (Human Visual System) 的研究,人们已经开展了多年的工作<sup>[1,2]</sup>,并获得了不少定性结果.

目前,人们已经提出了多种基于 HVS 的图像水印<sup>[3,4]</sup>,即变换域水印,包括把水印嵌入到 DCT

\* 收稿日期:2012-03-25

基金项目:陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-30)

作者简介:兀旦晖(1981—),男,陕西省西安市人,讲师,研究方向:混沌在水印系统中的应用

域,小波域以及其他域等.基于 HVS 的水印,就是要在相应的水印嵌入域内,调整水印的嵌入强度和选择水印嵌入系数,以保证嵌入水印后的图像在视觉上降质很少,从而对图像使用者来说,无法觉察到水印的存在.因此,在一般的知觉水印嵌入过程中,将原始图像经过变换,得到变换域图像,并根据对原始图像分析获得的视觉掩蔽阈值,确定水印的嵌入位置与强度,从而完成水印的嵌入.

通过对人眼视觉感知特性的研究,人们发现一般人眼的视网膜会将图像信息进行分解,并散布到人眼到大脑视觉皮层的一系列频率带上.并且这些频率带只能被具有相同特性的图像成分所激活,这使得对于不同频带进行的处理彼此间相互独立<sup>[5]</sup>.由此,考虑采用离散小波变换,对图像进行多尺度分解,得到对数坐标系内带宽相等的一系列频率带,从而保证对不同频带内信息的处理相互独立,不会相互影响.小波分析与人眼视觉系统多分辨特性的一致性,启发我们去探索小波域内的知觉图像水印.

本文介绍一种适用于静态图像的小波域水印算法,该算法区别于其他小波水印算法的独到之处在于,它把小波变换与人眼视觉系统 HVS 的特征相结合,通过运用图像融合技术,大大地增强了水

印的鲁棒性和不可见性.所谓图像融合是指对于来自不同信息源或传感器的信息进行处理和组合,从而产生综合了各种信息的符合要求的图像.图像压缩和图像处理的一些研究表明,将小波变换与图像融合技术相结合可以表现出良好的性能<sup>[6]</sup>.受图像融合技术的启发,在进行水印嵌入时,嵌入的不是直接的水印图像数据本身,而是经过小波变换后的水印数据.经过不同尺度小波变换后的水印图像和载体图像的相互融合,产生出新的嵌有水印的图像.在水印的嵌入过程中,通过加入人眼视觉特性,使数据的嵌入强度和载体图像的特性相符.

## 1 基于 HVS 的小波水印算法

### 1.1 水印的嵌入过程

水印的嵌入过程运用了多尺度数据融合技术,同时对载体图像和水印进行离散小波变换<sup>[7]</sup>,并将水印变换后的细节系数和逼近系数分别嵌入到载体图像的各个尺度上.设载体图像为  $f(m, n)$ ,水印图像为  $w(m, n)$ ,且不失一般性地假设载体图像是水印图像的  $2^M$  倍,  $M$  是大于等于 1 的正整数.则水印的嵌入过程主要分为三个步骤,如图 1 所示.

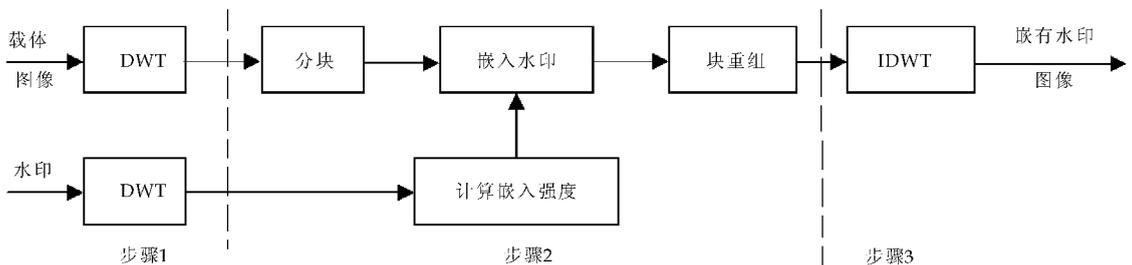


图 1 水印的嵌入过程

#### (1) 步骤 1: 离散小波变换

对  $2N_{w_x} \times 2N_{w_y}$  的水印数据进行  $L$  尺度的二维小波分解,分别得到水平、垂直、对角等三组细节系数和一组逼近系数,表示为  $w_{k,l}(m, n)$ ,其中  $k$  分别为  $H, V, D$  和  $A$ ,表示水平、垂直和对角方向的细节系数,以及逼近系数,每组系数均为  $N_{w_x} \times N_{w_y}$ .

对载体图像进行  $L$  尺度的小波分解,其中  $L$  是正整数,且有  $L \leq M$ .则可以得到逼近系数  $f_{A,L}(m, n)$  和细节系数  $f_{k,l}(m, n)$ ,其中  $l = 1, 2, \dots, L$ ,  $k$  分别为  $H, V, D$ .以下,我们将统一用  $f_{k,l}(m, n)$  来表示逼近系数和细节系数,则当  $k = A, l = L$  时即为逼近系数.

#### (2) 步骤 2: 水印的嵌入

分别对载体数据的逼近系数和各尺度的细节

系数,按水印分解系数的大小  $N_{w_x} \times N_{w_y}$  进行分块,得到  $f_{k,l}^i(m, n)$ ,其中  $l = 1, 2, \dots, 2^{2(M-1)}$ .

将水印的逼近系数和细节系数分别添加到载体图像的逼近系数和细节系数中,其中,  $W_{H,1}, W_{V,1}, W_{D,1}$  分别被重复地添加到各个尺度的水平、垂直和对角细节系数上,而  $W_{A,1}$  则被重复地添加到逼近系数上.

根据人眼视觉特性,对所得载体图像的分块系数,分别计算其对比度灵敏性 CSF 和各像素点的视觉显著性,以确定水印嵌入的强度.

对一特定空间频率,其对比度灵敏性为:

$$C(u, v) = 5.05e^{-0.178(u+v)} (e^{0.1(u+v)} - 1)$$

其中  $C(u, v)$  是对比度灵敏性矩阵;  $u, v$  是相应的空间频率.

像素点的视觉显著性计算可按式(1)进行<sup>[8]</sup>.

$$S(f_{k,l}^i(m,n)) = \sum_{u,v} C(u,v) |F_{k,l}^i(u,v)|^2 \quad (1)$$

其中  $F_{k,l}^i(u,v)$  表示图像的离散傅立叶变换, 它的绝对值的平方代表能量.

根据载体图像的像素视觉显著性, 自适应水印的嵌入可按式(2)进行.

$$g_{k,l}^i(m,n) = f_{k,l}^i(m,n) + \gamma_{k,l} \sqrt{S(f_{k,l}^i(m,n))} \omega_{k,l}(m,n) \quad (2)$$

其中

$$\gamma_{k,l} = \frac{\alpha}{\max_{(m,n)} \sqrt{S(f_{k,l}^i(m,n))}}$$

该式用来调节各个尺度上的水印嵌入强度, 以达到对水印可见性与鲁棒性的折衷.

水印的嵌入强度则由式

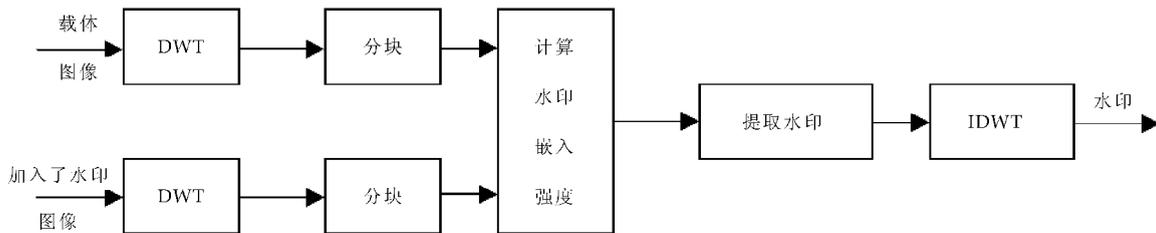


图 2 水印的提取过程

水印的有效性可以通过计算原水印与所提取水印间的相关性来判断.

(1) 水印相关性计算

设原始水印为  $w_o(i,j)$ , 提取出的水印为  $w_n(i,j)$ , 则相关性  $R$  为:

$$R(w_o, w_n) = \frac{\sum \sum w_n(i,j) w_o(i,j)}{\sqrt{\sum \sum w_o^2(i,j)} \sqrt{\sum \sum w_n^2(i,j)}}$$

(2) 检测

由于嵌入的水印可以是任意的图像, 这使得阈值的计算较为复杂, 因此一般常通过多次的实验来设定阈值  $T$ . 当  $R \leq T$  时, 认为提取的水印是有效的; 当  $R > T$  时, 认为水印无效.

2 实验结果与探讨

2.1 未经干扰情况下的水印提取

本文选取大小为  $512 \times 512$  的 Lena 图像作为载体图像, 水印图像则选择一幅大小为  $128 \times 128$  的图像. 实验中所采用的小波滤波器为 16 个节点的 Daubechies 小波. 利用该滤波器组对载体图像进行 3 级小波分解, 对水印图像进行 1 级分解. 按照上述方法, 将水印嵌入到图 3 载体图像中, 从而得到加入了水印的图像, 如图 4 所示. 可以看出, 由于利用了人眼视觉模型, 因此对载体图像并未造成视觉上的降质. 对加入了水印的图像不经过任何处

理, 从中提取水印, 如图 5 所示.

对加入了水印载体系数的各分块, 分别进行重组, 得到最终的载体图像的逼近系数和各尺度上的细节系数  $g_{k,l}(m,n)$ , 其中  $l = 1, 2, \dots, L, k$  分别为  $H, V, D$  和  $A$ .

(3) 步骤 3: 离散小波反变换

对步骤 2 中得到的逼近系数和细节系数, 进行相应的  $L$  尺度小波反变换, 从而得到最终加入水印的图像.

1.2 水印的提取和检测

图 2 给出了水印提取的整个过程. 由于水印系数是重复嵌入的, 因此提取出的水印系数应分别进行平均, 再进行小波反变换.



图 3 载体图像



图 4 加入了水印的图像



图 5 提取出的水印

2.2 水印的鲁棒性检测

对加入了水印的图像, 分别进行模糊、锐化、加噪和 JPEG 压缩等处理, 然后再进行水印的提取. 从下面的一系列结果可以看出, 该方法具有良好的

鲁棒性.

对加入了水印的图像进行轻微的平滑处理,提取出的水印相关性为 0.890 2,如图 6、图 7 所示.



图 6 平滑处理后的图像 图 7 提取出的水印

对加入了水印的图像,利用 Stirmark 进行 JPEG 压缩,本文选取质量数分别为 10、90 等两种情况加以仿真,并观察实验结果.经过低质量的 JPEG 处理(质量数为 10),提取出的水印相关性为 0.838 7,如图 8、图 9 所示.



图 8 JPEG-10 处理后的图像 图 9 提取出的水印

对加入了水印的图像经过高质量的 JPEG 处理(质量数为 90),提取出的水印相关性为 0.889 9,如图 10、图 11 所示.



图 10 JPEG-90 处理后的图像 图 11 提取出的水印

对加入了水印的图像进行轻微的加噪处理,提取出的水印相关性为 0.883 1,如图 12、图 13 所示.

从上述的仿真结果可以看出,在经历了模糊、锐化、加噪和 JPEG 压缩等一系列处理后,尤其是



图 12 加噪处理后的图像 图 13 提取出的水印  
在经历了低质量的 JPEG 压缩后,提取出的水印遭到了一定的破坏,但检测结果表明提取出的水印与原水印之间的相关性仍然很高,所提取的水印是有效的.

### 3 结论

本文所述方法对于各种可能的信号处理和恶意的攻击等,都体现出了很强的鲁棒性.该水印算法的强鲁棒性来源于两个方面:(1)将水印添加到了载体图像的各个尺度,在高尺度(对应图像低频段)添加的水印往往具有很高的鲁棒性;(2)在水印的提取过程中利用了原图信息,从而加强了水印提取的鲁棒性.

### 参考文献

- [1] A. B. Watson, G. Y. Yang. Visibility of wavelet quantization noise[C]. IEEE Trans. Image Processing, 1997, 6(8): 164-175.
- [2] Daly S, Zeng W, Li J, et al. Visual masking in wavelet compression for JPEG2000 [C]. Proceedings of SPIE, 2000: 66-80.
- [3] Christophe de Vleeschouwer. Invisible and application functionalities in perceptual watermarking: An overview [J]. Proceedings of the IEEE, 2002, 90(1): 64-77.
- [4] Martin Kutter, Stefan Winkler. A vision-based masking model for spread-spectrum image watermarking [J]. IEEE Trans. Image Processing, 2002, 11(1): 16-25.
- [5] 余松煌,周源华,吴时光. 数字图像处理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989.
- [6] George P. Lemeshefsky. Multispectral multisensor image fusion using wavelet transforms [J]. In Proc SPIE Conf on Visual Information Processing VII, 1999, 3716: 214-222.
- [7] 李孟涛,孙刘杰. 基于小波变换的傅里叶加密印刷水印算法研究[J]. 包装工程, 2012, 38(1): 108-112.
- [8] T. A. Wilson, S. K. Rogers. Perceptual based hyperspectral image fusion using multiresolution analysis [J]. Optical Engineering, 1995, 34(11): 3154-3164.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0117-03

# 激光衍射法测量液体的表面张力

罗道斌, 刘建科, 申志荣, 符林军

(陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**液体表面张力波相当于一块位相型光栅,理论上分析了表面张力波光栅夫朗和费衍射场的分布,得到了液体表面张力系数和液体表面张力波波长的关系,通过测量液体表面张力波的波长,可实现液体表面张力的激光衍射测量。

**关键词:**表面张力; 衍射; 表面张力波

中图分类号:O436.1

文献标识码:A

## The measurement of the liquid surface tension by laser diffraction method

LUO Dao-bin, LIU Jian-ke, SHEN Zhi-rong, Fu Lin-jun

(College of Science, Shaanxi University of Science &amp; Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The liquid surface wave acts as a optical grating. The theoretical distribution of laser diffraction fringes is derived based on wave optics. Both the wavelength of the liquid surface waves and the liquid surface tension were measured by laser diffraction method in our experiments.

**Key words:** surface tension; diffraction; surface tension waves

## 0 引言

表面张力系数是液体的一个重要参量,测量液体表面张力的方法有吊环法、拉脱法等,这些都是基于力学平衡来测量液体的表面张力.光学测量技术具有快速、无损等特点,所以自激光器发明以来,光学测量技术广泛应用于各种物理参量的测量,陕西师范大学苗润才教授用激光干涉法测量液体的表面张力系数,实现了液体表面张力系数的光学测量<sup>[1,2]</sup>,并首次观察到稳定的液体表面张力波的激光衍射现象<sup>[3]</sup>.我们尝试用激光衍射法测量了液体表面张力系数,实验采集了清晰、稳定的液体表面张力波的激光衍射图样,建立一种液体的表面张力

系数测量的光学测量方法,此方法具有非接触、无损的特点.

## 1 实验装置和实验结果

实验装置图如图1所示,低频信号发生器的输出驱动表面张力波激发器,控制表面张力波激发器的频率,激发器在液体表面上产生频率可控的表面张力波,液体表面张力波的振幅可以通过调节激发器的输入功率来调节.液体样品为蒸馏水.光源为He-Ne激光器,激光束斜入射到产生液体表面张力波的液面上,调整激光的入射方向,使得光斑长轴方向和液体表面张力波的传播方向一致.为了得到清晰的衍射图样,需要选择合适的入射角和观察

\* 收稿日期:2012-02-28

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2011JM1014);陕西省教育厅资助项目(11JK0556);陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-31)

作者简介:罗道斌(1980—),男,江西省万安市人,讲师,研究方向:光学测量

距离,为了使得衍射条纹间距更好分辨,尽量增大激光的入射角.激光的波长为 632.8 nm,实验中入射角为 1.45 rad,衍射图样用 CCD 采集.

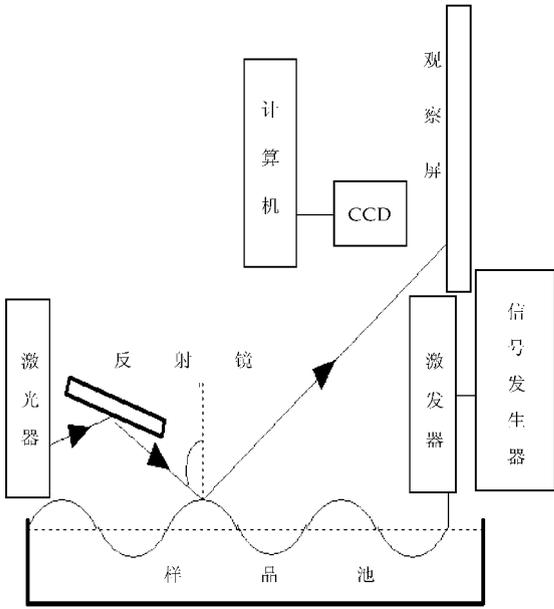


图 1 实验装置图

调整好实验参数,我们采集表面张力波的激光衍射图样.图 2 为频率为 180 Hz 的表面张力波在不同振幅下采集的图样.从图 2 中可看到衍射条纹十分清晰、稳定,条纹的对比度非常高.

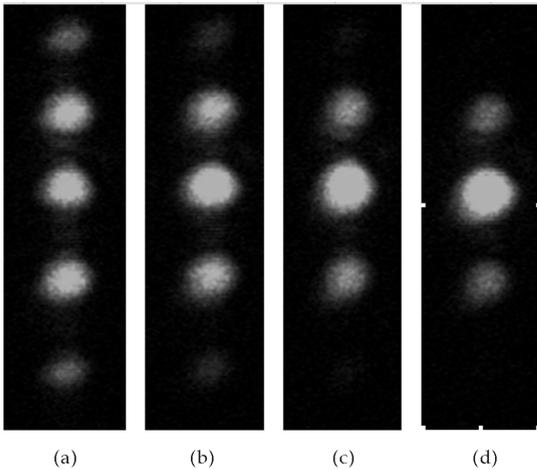


图 2 频率为 180 Hz 时不同振幅下的衍射图样

## 2 理论分析

如图 3 所示,不考虑复杂的液体表面张力波波等因素,可以把液体表面张力波简单的看成是正弦波:

$$Y = h \sin(\omega t - kx) \quad (1)$$

$Y$  表示液面振动方向; $x$  表示波的传播方向; $h$  为表面张力波在  $Y$  方向振动的振幅; $\omega$  是表面张力波的

角频率,表面张力波波数  $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$ ,  $\Lambda$  表示表面张力波的波长.由于液体表面张力波相对入射到液面的激光具有空间周期性结构,液体表面张力波对入射光可看成一块位相型光栅.如图 3 所示,图中  $\theta$  为入射角, $\theta - \varphi$  为衍射角.激光光斑照射区域内不考虑液体表面张力波的衰减,受表面张力波调制后的光场分布为<sup>[4]</sup>:

$$u(x) = \exp\left[j \frac{4\pi h \cos\theta}{\lambda} \sin\left(\omega t - \frac{kx}{\cos\theta}\right)\right] \text{rect}(x/L) \quad (2)$$

上式中  $\lambda$  为入射激光波长, $j$  为虚数单, $L$  为激光光斑在液体表面张力波传播方向的宽度,rect 表示矩形函数.

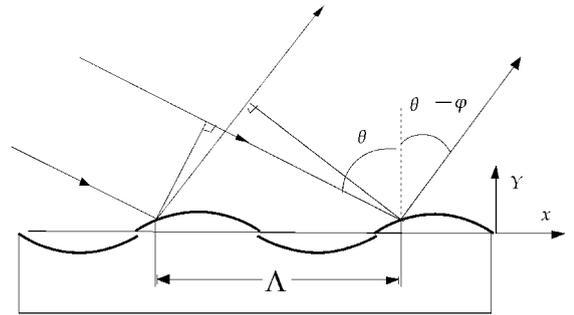


图 3 液面波动示意图

用  $z$  表示激光在液面入射点到观察屏之间的距离,如果  $z \gg L$ ,光衍射可近似为夫朗和费衍射,可根据傅里叶光学知识对衍射光场进行理论分析.令  $\beta = \frac{4\pi h \cos\theta}{\lambda}$ ,对(2)式进行傅里叶变换,可得到观察区的衍射光场分布

$$A(x') = \frac{\exp[j\pi(2z^2 + x'^2)/2z\lambda]}{j\lambda z} L \sum_n J_n(\beta) \text{sinc}\left[L\left(\frac{x'}{\lambda z} - \frac{n}{\Lambda \cos\theta}\right)\right] \quad (3)$$

由(3)式可得观察区衍射条纹的相对光强分布的表达式为

$$\sum_n J_n^2(\beta) \text{sinc}^2\left[L\left(\frac{x'}{\lambda z} - \frac{n}{\Lambda \cos\theta}\right)\right] \quad (4)$$

$J_n(\beta)$  表示  $n$  阶第一类贝塞耳函数, $x'$  是观察屏上的位置坐标, $n$  为整数.由 sinc 函数的性质可知,当  $\frac{x'}{\lambda z} - \frac{n}{\Lambda \cos\theta} = 0$  时,  $\text{sinc}^2\left[L\left(\frac{x'}{\lambda z} - \frac{n}{\Lambda \cos\theta}\right)\right]$  取得极大值,条纹极大值的位置坐标由液体表面张力波的波长确定,表面张力波波长  $\Lambda$  确定了衍射条纹的空间分布位置.

由液体的色散关系<sup>[5]</sup>:

$$\omega^2 = gk + \frac{\alpha k^3}{\rho} \quad (5)$$

上式中 $\alpha$ 是液体的表面张力系数, $g$ 是重力加速度, $\rho$ 是液体的密度, $k$ 为表面张力波的波数。(5)式建立了液体表面张力和液体表面张力波之间的关系。微小振幅的液体表面张力波的回复力主要是液体的表面张力,此时液体表面张力波是表面张力波,因此可以忽略液体重力的影响,上式可以近似为

$$\omega^2 = \frac{\alpha k^3}{\rho} \quad (6)$$

理论分析上,还可以根据物理光学知识,利用光栅方程分析光的衍射情况,根据衍射条纹的特征,求解光栅常数。斜入射的情况下,光栅方程为

$$d(\sin\theta - \sin\varphi) = k\lambda \quad (7)$$

$d$ 为光栅常数,在此情况下,光栅常数即为液体表面张力波的波长, $\theta$ 为斜入射角, $\varphi$ 为衍射角, $k$ 为衍射级次, $\lambda$ 为光波的波长。通过测量观测距离、衍射条纹的间距等量可求出衍射角和光栅常数。再根据液体的色散关系(5)式,求得液体表面张力。具体的测量和求解过程,这里不再赘述。

### 3 实验结果及其分析

按照图1所示的实验装置,选择合适的入射角 $\theta$ 和观察距离 $z$ ,并控制好液体表面张力波的振幅,以便在观察屏上出现清晰的衍射条纹。图2为表面张力波频率为180 Hz时,在不同振幅下采集的衍射图样。从图2中可以发现:不同振幅下,各级条纹的相对强度不同,但是条纹的中心位置、条纹间距不随振幅变化。实验发现,衍射条纹的间距和液体表面张力波的波长有关,条纹的强度和液体表面张力波的振幅有关,这和理论分析吻合,由(4)式可

知,表面张力波的波长确定条纹中心位置, $\beta$ (即和液体表面波的振幅紧密相关)确定衍射条纹的相对强度。 $\lambda$ 、 $z$ 、 $\theta$ 为已知实验参量,实验中测得一级条纹中心到零级条纹中心之间的距离 $x'$ ,通过(4)式的关系,便可以求出表面张力波的波长,由波长可以求得表面张力波的波数 $k$ ,再通过(6)式可以求得液体的表面张力系数。

### 4 结论

(1)实验中观察到稳定、清晰的表面张力波激光衍射图样。

(2)理论上分析了表面张力波的光衍射效应,得到了衍射光场的解析表达式。根据衍射光场和表面张力波之间的关系,进一步可求得液体的表面张力系数。

(3)基于液体表面张力波光衍射效应,建立了测量液体表面张力的实验装置,该方法具有实时、无损和简单实用的特点。

### 参考文献

- [1] 苗润才,赵晓凤,时 坚. 低频液体表面张力波的激光干涉测量[J]. 中国激光,2004,31(6):752-756.
- [2] Miao Runcai, Zhao Xiaofeng, Shi Jian. Modulated interference of reflected light from liquid wave at tens Hertz frequencies[J]. Opt. Comm.,2006,259(2):592-597.
- [3] Runcai Miao,Zongli Yang, Jingtao Zhu, et al. Visualization of low-frequency liquid surface acoustic waves by means of optical diffraction[J]. Appl. Phys. Lett.,2002,80(17):3 033-3 035
- [4] J. W. Goodman. Introduction to Fourier Optics[M]. New York: McGraw-Hill,1968:69-71
- [5] J. Lighthill. Waves in Fluids[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1978.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0120-03

# 提高两类不同折射率粒子的俘获效应

马忠华, 张耀举, 李世磊

(温州大学 物理与电子信息工程学院, 浙江 温州 325035)

**摘要:**通过调节双环型涡旋偏振光的截断参数,可分别得到中心强度较大且变化梯度大的三维亮斑和面积较小而且被均匀分布的亮场包围的三维暗斑.利用亮斑俘获折射率较大的瑞利粒子,使得俘获系数提高,达到717;利用暗斑俘获折射率较小的粒子,俘获系数也明显提高,为1150.

**关键词:**光俘获;双环型涡旋偏振光;亮斑;暗斑

**中图分类号:**O439

**文献标识码:**A

## Trapping two types of particles using a double-ring-shaped vortex polarized beam

MA Zhong-hua, ZHANG Yao-ju, LI Shi-lei

(College of Physics and Electronic Information Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

**Abstract:** Through change the truncation parameter can produce bright spot and a 3D dark spot, respectively. The bright spot center strong and gradient rapidly that can three-dimensionally trap a particle with refractive index larger than that of the ambient, the stability criterion  $R=717$ , the 3D dark spot is very small and the light wall surrounding the dark spot is very uniform, that can three-dimensionally trap a particle with refractive index smaller than that of the ambient, the stability criterion  $R=1150$ .

**Key words:** optical trap; double-ring-shaped; vortex polarized beam; bright spot; dark spot

### 0 引言

光学俘获是基于光的辐射压力之上,应用光镊技术来实现对微小粒子的操纵.电磁波的偏振现象是描述光辐射的一个重要参数.单环形径向偏振光(R-TEM<sub>01</sub>)在通过高数值孔径(NA)后能在焦点处产生很大的纵向电场强度<sup>[1]</sup>.许多研究人员在理论和实验上都证明了R-TEM<sub>01</sub>光束可以应用于光学俘获和精密显微操纵系统的光镊<sup>[2-5]</sup>.2004年,Zhan计算得到了把金属瑞利粒子放在高度聚焦的R-TEM<sub>01</sub>光束焦点时所受到的辐射压力值<sup>[21]</sup>,后

来Kawauchi<sup>[3]</sup>和Nieminen<sup>[4]</sup>等得到了由于散射效应的下降,R-TEM<sub>01</sub>光束能够在几何光学模型和Mie模型下提高光镊的性能.2007年,Yan和Yao<sup>[5]</sup>计算了高度聚焦的R-TEM<sub>01</sub>光束作用于直径为瑞利区域大小到几个波长大小的一般化粒子的辐射压力.Ahluwalia等人通过实验研究了R-TEM<sub>01</sub>光束作用于不均匀粒子上的因为光的偏振产生的力矩.2009年,Chen等人的研究表明,线性偏振光对瑞利粒子的俘获效应是比较好的.

从前人的研究结果可以知道,用于俘获的粒子有两类.第一类是折射率比周围物质大的粒子,例

\* 收稿日期:2012-02-08

基金项目:浙江省新苗人才计划(2010R424063);国家自然科学基金(61078023)

作者简介:马忠华(1986-),男,湖南省衡阳市人,在读硕士研究生,研究方向:光学俘获

如高强度的高斯光束焦点可以俘获该类粒子<sup>[6-8]</sup>, 高度聚焦的 R-TEM<sub>01</sub> 光束产生的大体度的中心亮斑也可以俘获这一类粒子<sup>[2-5]</sup>. 第二类是折射率比周围物质小的粒子, 例如聚焦程度较低的环形、双环形光束以及光镊产生的光学鼠笼可以俘获该类粒子<sup>[6-12]</sup>. Zhang 通过改变物镜前的光圈孔径系数来调节光圈孔径与双环形径向偏振光束腰的比值, 可以得到中心强度较大的亮斑和周围强度比中心强度大的暗斑, 从而不用改变入射光束成功地俘获了两类粒子<sup>[13]</sup>. 这种方法虽然可以成功俘获两类粒子, 但是对第一类(金粒子)的俘获系数(梯度力与吸收力和散射力和之比)只有 62; 对第二类(空气泡)的俘获系数只有 108. 在工作当中, 我们利用双环形涡旋偏振光作为光源, 通过改变孔径系数, 不但同样可以用同一个光源俘获两类粒子, 而且可以同时提高俘获系数, 达到更好的俘获效果.

## 1 双环形径向涡旋偏振光

双环形径向偏振光通常可以用双环形径向偏振光和双环形角向偏振光在激光腔内部或者激光腔外部产生. 根据矢量衍射理论<sup>[14]</sup>, 当它通过高数值孔径聚焦时, 其焦点区域电磁场表达式为:

$$E_r(r, z) = \eta \cos \delta \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta} A(\theta) \sin 2\theta J_1(k_1 r \sin \theta) \exp(ik_1 z \cos \theta) d\theta \quad (1)$$

$$E_\varphi(r, z) = 2\eta \sin \delta \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta} A(\theta) \sin \theta J_1(k_1 r \sin \theta) \exp(ik_1 z \cos \theta) d\theta \quad (2)$$

$$E_z(r, z) = 2i\eta \cos \delta \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta} A(\theta) \sin^2 \theta J_0(k_1 r \sin \theta) \exp(ik_1 z \cos \theta) d\theta \quad (3)$$

$$H_\varphi(r, z) = \frac{2n_1 \eta \sin \delta}{\mu_0 c} \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta} A(\theta) \sin \theta J_1(k_1 r \sin \theta) \exp(ik_1 z \cos \theta) d\theta \quad (4)$$

$$H_r(r, z) = \frac{2n_1 \eta \sin \delta}{\mu_0 c} \int_0^\alpha \sqrt{\cos \theta} A(\theta) \sin \theta J_1(k_1 r \sin \theta) \exp(ik_1 z \cos \theta) d\theta \quad (5)$$

其中  $\alpha$  表示数值孔径的最大会聚角,  $\delta$  表示涡旋角,  $\eta = E_0 \pi f n_1^{1/2} / \lambda$ ,  $E_0$  表示入射光相对于激光功率的强度常数,  $f$  表示数值孔径的焦距, 被俘获粒子的周围介质中的折射率为  $n_1$ , 其波数为  $k_1 = kn_1 = 2\pi n_1 / \lambda$ .  $J_n$  表示第一类第  $n$  阶贝塞尔函数,  $(r, \varphi, z)$  表示沿光轴的圆柱形坐标.  $A(\theta)$  代表光瞳函数, 对于双环形涡旋偏振光可表示为:

$$A(\theta) = \frac{\beta \sin \theta}{\sin \alpha} \exp \left[ - \left( \frac{\beta \sin \theta}{\sin \alpha} \right)^2 \right] L_1 \left[ 2 \left( \frac{\beta \sin \theta}{\sin \alpha} \right)^2 \right]$$

其中  $L_1$  表示双环拉盖尔多项式, 截断参数  $\beta =$

$R/\omega$ ,  $\omega$  为高斯波的束腰,  $R$  为入射光的孔径.

在模拟计算过程中, 所采用的激光功率为 100 mw, 波长为  $1.407 \mu\text{m}$ , 被俘获的粒子置于水中 ( $n_1 = 1.332$ ),  $NA = 0.95$ ,  $\delta = 1.9487$ . 图 1 表示当  $\beta = 1.9487$  时的高聚焦双环形径向偏振光在  $x-z$  平面内的总场强分布, 这种光斑能俘获折射率较大的第一类粒子. 图 2 表示当  $\beta = 1.3$  时的场强分布, 这种光斑能俘获折射率较小的第二类粒子.

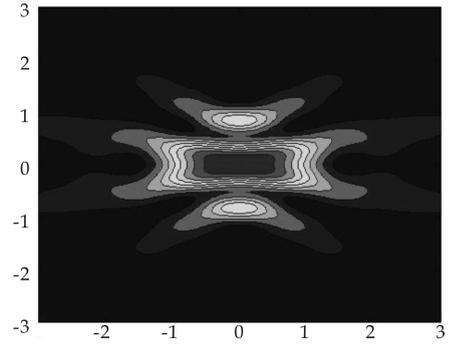


图 1 截断参数为 1.9487 时的高度聚焦的双环型涡旋偏振光在  $x-z$  面上电场强度分布

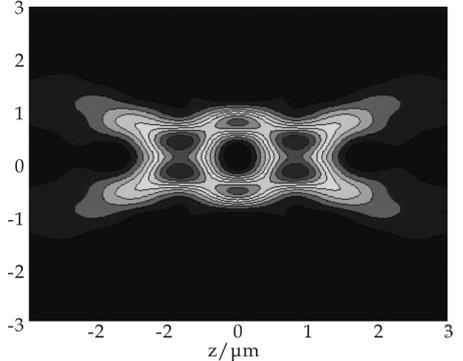


图 2 截断参数为 1.3 时的高度聚焦的双环型涡旋偏振光在  $x-z$  面上电场强度分布

## 2 光学俘获力计算

该文采用粒子半径远远小于光的波长, 应采用瑞利散射理论模型进行计算. 在锐利散射模型中, 梯度力  $F_{grad}$ 、散射力  $F_{scat}$ 、吸收力  $F_{abs}$  分别表示为:

$$F_{grad}(r) = \text{Re}(\gamma) \epsilon \nabla I(r) \quad (5)$$

$$F_{scat}(r) = n_1 \langle S \rangle C_{scat} / c \quad (6)$$

$$F_{abs}(r) = n_1 \langle S \rangle C_{abs} / c \quad (7)$$

$$I(r) = [ |E_r(r, z)|^2 + |E_z(r, z)|^2 + |E_\varphi(r, z)|^2 ] / 4 \quad (8)$$

$$C_{abs} = kn_1 \text{Im}(\gamma) / \epsilon_1 \quad (9)$$

$$C_{scat} = k^4 | \gamma |^2 / 6\pi \quad (10)$$

$$\langle S \rangle = \{ \text{Re} [ E_r(r, z) H_\varphi^*(r, z) ] \} \hat{e}_z$$

$$-\text{Re}[E_z(r, z)H_\varphi^*(r, z)]e_r\}/2 \quad (11)$$

$$\gamma = 4\pi a^3 \epsilon_1 (\epsilon_2 - \epsilon_1) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_1) \quad (12)$$

上面式子当中,  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  分别表示粒子和其周围介质的相对介电常数,  $c$  为光在真空中的传播速率,  $\langle S \rangle$  为轴线方向的平均能流密度,  $C_{\text{scat}}$  和  $C_{\text{abs}}$  分别为粒子的散射截面和吸收截面,  $\text{Re}$  和  $\text{Im}$  分别表示取实部和虚部。

仍然以浸没在水中的瑞利金粒子和空气泡进行讨论, 金粒子的半径为 19.1 nm, 其相对介电常数  $\epsilon_2 = -54 + 5.9i$ . 水中的空气泡的半径为 30 nm, 折射率为 1, 其他参数和前面相同. 由于瑞利金粒子的折射率远大于水的折射率, 因此属于 A 类俘获粒子; 相反空气泡属于 B 类粒子. 从图 3 和图 5 可以看出, 可以在焦点附近形成稳定的三维俘获. 又因为在焦平面上的散射力和吸收力为零, 即  $a$ 、 $c$  方向为零, 所以我们看  $b$  方向. 从图 4、图 6 可以看出, 不管是金粒子还是空气泡, 其梯度力远远大于吸收力和散射力之和. 对于金粒子, 其比例系数  $R = (F_{\text{grad}})_{\text{max}} / (F_{\text{scat}} + F_{\text{abs}})_{\text{max}} = 717$ ; 对于空气泡, 其比例系数  $R = 1150$ . 因为  $R$  值是衡量俘获能力的标准,  $R$  值越大, 俘获性能越好。

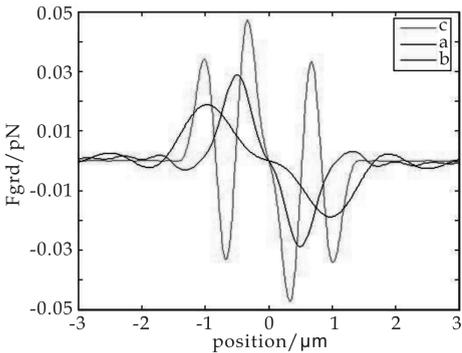


图 3 当截断参数为 1.948 7 时, 表示聚焦光对金粒子在  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个方向上的梯度力

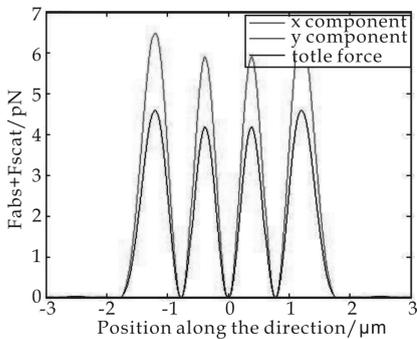


图 4 当截断参数为 1.948 7 时, 分别表示聚焦光对金粒子在横向、轴向以及  $b$  方向的吸收力与散射力之和

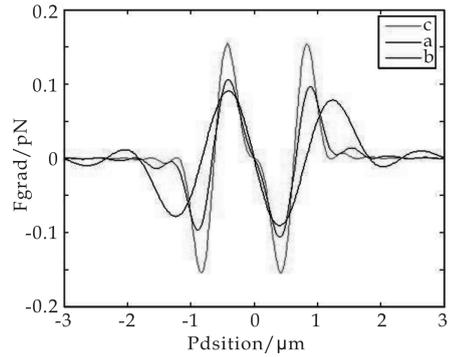


图 5 当截断参数为 1.3 时, 分别表示聚焦光对金粒子在  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个方向上的梯度力

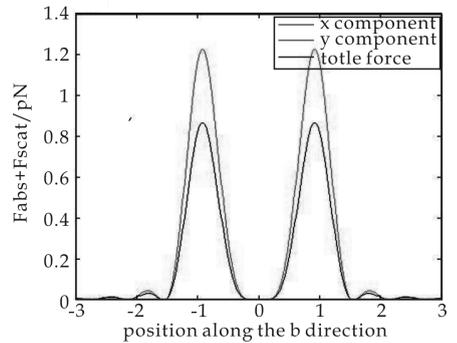


图 6 当截断参数为 1.3 时, 分别表示聚焦光对金粒子在横向、轴向以及  $b$  方向的吸收力与散射力之和

### 3 结论

通过调节双环形涡旋偏振光截断参数, 在不改变光源的情况下, 同样可以俘获两类不同折射率的粒子, 其俘获效率大大提高, 虽然 Zhang<sup>[15]</sup> 的研究可以俘获两类粒子, 但是俘获比例系数比较低, 利用双环形涡旋偏振光作为光源, 能够获得更加稳定的俘获性能。

### 参考文献

[1] K. S. Youngworth, T. G. Brown. Focusing of high numerical aperture cylindrical-vector beams[J]. Opt. Express, 2000, 7, 77-87.  
 [2] Q. Zhan. Trapping metallic Rayleigh particles with radial polarization[J]. Opt. Express, 2004, 12, 3 377-3 382.  
 [3] Qiwen Zhan Cylindrical vector beams: from mathematical concepts to applications[J]. Opt. Lett, 2009, 32, 1-57.  
 [4] T. A. Nieminen, N. R. Heckenberg, H. Rubinsztein-Dunlop. Forces in optical tweezers with radially and azimuthally polarized trapping beams[J]. Opt. Lett, 2008, 33, 122-124.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0123-04

# 效应代数上的模糊滤子

王 敏, 曹怀信, 张坤利

(陕西师范大学 数学与信息科学学院, 陕西 西安 710062)

**摘要:**进一步研究了效应代数上模糊滤子的性质, 并引入了一个新的概念: 正规模糊滤子, 讨论了正规模糊滤子之集是模糊滤子之集的子格. 同时研究了模糊滤子可以诱导出效应代数的同余关系及其相关的性质.

**关键词:**效应代数; 滤子; 模糊滤子; 同余

**中图法分类号:**O159

**文献标识码:**A

## Fuzzy filters of effect algebras

WANG Min, CAO Huai-xin, ZHANG Kun-li

(College of Mathematics and Information Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract:** Some properties of fuzzy filter of effect algebras are further discussed, and to introduce a new concept: the regular fuzzy filter, it is discussed a little properties of the formal fuzzy filter. At the same time, it is introduced that congruence relations can be induced by a fuzzy filter of effect algebra and its related properties.

**Key words:** effect algebra; filter; fuzzy filter; congruence

### 0 引言

效应代数是由 Foulis 和 Bennett 于 1994 年引入的一种代数结构. 随着量子逻辑研究的发展, 关于其代数结构的研究引起了人们的广泛关注. 近年来, 许多学者提出了一些新的代数结构作为研究量子逻辑的模型. 效应代数包含了量子逻辑中经常研究的情形(正交模格和偏序集).

1994 年, Foulis 在文献[1]中研究了局部滤子并给出了一些重要性质. 后来, Wu Jing 在文献[2]中提出了理想和滤子的概念. 模糊滤子之所以重要是因为它包含了经典滤子. 徐扬和秦克云在文献[3]中研究了模糊格蕴涵代数与模糊滤子. 近

年来, 相关方面的研究越来越多. 李海洋和李生刚于 2008 年在文献[4]中研究了伪效应代数中的同余和理想, 并引入了 Riesz 强同余的概念. 刘东利和王国俊于 2009 年在文献[5]中引入了效应代数中模糊滤子和模糊理想的概念并研究了它们的一些性质, 引入并研究了强模糊滤子. 在全序效应代数中提出了一个模糊同余关系并证明了这样生成的同余类是一个全序格效应代数. 在此基础上, 本文进一步研究模糊滤子的性质, 引入了正规模糊滤子的定义, 并给出了模糊滤子可以诱导出效应代数的同余关系.

在本文中  $E$  是一个效应代数.

\* 收稿日期:2012-03-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10571113, 10871224)

作者简介:王 敏(1983—), 女, 陕西省咸阳市人, 在读硕士研究生, 研究方向:算子理论

### 1 效应代数的模糊滤子

**定义 1**<sup>[5]</sup>  $F$  是  $E$  的非空子集, 如果  $F$  满足下列条件, 则称  $F$  是  $E$  的滤子.

- (1) 若  $a \in F$ , 则  $b \in E, a \leq b$ , 则  $b \in F$ ;
  - (2) 若  $a \in F, b \in E, b \leq a$ , 则  $a' \oplus b \in F$ ;
- 映射  $f: E \rightarrow [0, 1]$  称为  $E$  的模糊子集, 记  $f' = 1 - f$ , 对任意  $x \in E$ , 定义  $(1 - f)(x) = 1 - f(x)$ . 记  $FI(E)$  为  $E$  中所有滤子之集, 则易知  $FI(E)$  是一完备格.

**定义 2**<sup>[5]</sup>  $E$  的模糊子集  $f$  如果满足下面条件, 则称  $f$  为  $E$  的模糊滤子

- (F1) 任意  $x, y \in E$ , 若  $x \geq y$ , 则  $f(x) \geq f(y)$ ;
- (F2) 任意  $x, y \in E$ , 若  $x \geq y$ , 则  $f(y) \geq f(x' \oplus y) \wedge f(x)$ .

事实上, 由 (F1) 成立容易验证 (F2) 等价于 (F2')

- (F2') 任意  $x, y \in E$ , 若  $x \geq y$ , 则  $f(y) \geq f(x' \oplus y) \wedge f(x)$ .

进而, 我们可以从 (F2') 得到 (F1). 所以若  $f$  只满足 (F2'), 则  $f$  仍是  $E$  的模糊滤子.

记  $F(E)$  为  $E$  中所有模糊滤子之集, 易验证, 若干个模糊滤子的交集仍是模糊滤子. 若  $f$  是  $E$  的一个滤子, 令  $\langle f \rangle = \bigcap \{g \mid g \text{ 是 } E \text{ 的一个模糊滤子且 } f \subseteq g\}$ , 则  $\langle f \rangle$  是包含  $f$  的最小模糊滤子, 称为由  $f$  生成的模糊滤子.

易知  $F(E)$  是一个完备格, 其中对于任意  $f, g \in F(E)$ ,  $f \wedge g = f \cap g, f \vee g = \langle f \cup g \rangle$ .

**定理 1** 设  $f$  是  $E$  的一个滤子, 则对任意  $x \in E, \langle f \rangle(x) = \sup\{t \mid t \in [0, 1] \text{ 且 } x \in \langle f_i \rangle\}$

**证明** 设  $g$  是  $E$  的一个滤子, 对任意  $x \in E, g(x) = \sup\{t \mid t \in [0, 1] \text{ 且 } x \in \langle f_i \rangle\}$

(1) 以下证明  $g$  是  $E$  的一个模糊滤子. 对于任意  $x \in E$ ,

$$\begin{aligned}
 g(1) &= \sup\{t \mid t \in [0, 1] \text{ 且 } 1 \in \langle f_i \rangle\} \\
 &\geq \sup\{t \mid t \in [0, 1] \text{ 且 } x \in \langle f_i \rangle\} \\
 &= g(x)
 \end{aligned}$$

若存在  $x, y \in E$  且  $x \geq y$ , 使

$$\begin{aligned}
 g(y) &< g(x' \oplus y) \wedge g(x) \\
 &= \min\{g(x), g(x' \oplus y)\},
 \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned}
 g(y) &< g(x) = \sup\{t \mid t \in [0, 1], \text{ 且 } x \in \langle f_i \rangle\} \\
 g(y) &< g(x' \oplus y) = \sup\{t \mid t \in [0, 1], \text{ 且 } x' \oplus y \in \langle f_i \rangle\}
 \end{aligned}$$

从而存在  $t_0, t_1 \in [0, 1]$ , 使  $x \in \langle f_{t_0} \rangle, x' \oplus y \in \langle f_{t_1} \rangle$  且  $g(y) < t_0, g(y) < t_1$ , 不妨设  $t_0 \leq t_1$ , 则  $x' \oplus y \in \langle f_{t_0} \rangle$ , 这与  $g(y) < t_0$  且  $\langle f_{t_0} \rangle$  为一滤子矛盾. 因此  $g$  是  $E$  的一个模糊滤子.

(2) 以下证明  $f \subseteq g$ . 对于任意  $x \in E$ , 设  $f(x) = t_2$ , 则  $x \in f_{t_2} \subseteq \langle f_{t_2} \rangle$ . 从而有  $g(x) \geq t_2 = f(x)$ .

(3) 若  $f \subseteq h$  且  $h$  是  $E$  的一个模糊滤子, 则  $g \subseteq h$ . 事实上, 对于任意  $x \in E, t \in [0, 1]$ , 若  $x \in \langle f_i \rangle$ , 则存在  $f_i$  中有限个元素  $a_1, a_2, \dots, a_n$ , 使得  $a_1 \otimes \dots \otimes a_n \leq x$ , 对于任意  $i, 1 \leq i \leq n$ , 因  $f(a_i) \geq t$ , 故  $h(a_i) \geq t$ , 即  $a_i \in h_t$ , 又  $h_t$  为  $E$  的滤子, 故  $a_1 \otimes \dots \otimes a_n \in h_t$ , 即  $h(x) \geq h(a_1 \otimes \dots \otimes a_n) \geq t$ . 从而有  $h(x) \geq \sup\{t \mid t \in [0, 1] \text{ 且 } x \in \langle f_i \rangle\} = g(x)$ .

综上所述,  $g$  是包含  $f$  的最小模糊滤子, 即  $\langle f \rangle(x) = g(x) = \sup\{t \mid t \in [0, 1] \text{ 且 } x \in \langle f_i \rangle\}$ ,

**定义 3** 设  $f$  是  $E$  的一个模糊滤子, 若  $f(1) = 1$ , 则称  $E$  的模糊滤子  $f$  是正规的.

$NF(E)$  表示  $E$  的所有正规模糊滤子之集.

**推论 1**  $NF(E)$  是  $F(E)$  的一个子格.

**定理 2** 令

$$\begin{aligned}
 \phi: NF(E) &\rightarrow FI(E), \\
 f &\mapsto \phi(f) = \{x \in E \mid f(x) = 1\},
 \end{aligned}$$

则  $\phi$  是态射且为一格同态.

**证明** 易知  $\phi(1) = 1$ . 对任意  $x, y \in E$ , 有  $\phi(x \oplus y) = (f \oplus g)(x) = f(x) + g(x) = 2, \phi(f) \oplus \phi(g) = f(x) + g(x) = 2$ , 即  $\phi(f \oplus g) = \phi(f) \oplus \phi(g)$ , 所以  $\phi$  是态射.

对于任意  $f, g \in NF(E)$ ,

$$\begin{aligned}
 (1) \phi(f \wedge g) &= \phi(f \cap g) \\
 &= \{x \in E \mid f(x) \wedge g(x) = 1\} \\
 &= \{x \in E \mid f(x) = 1\} \cap \{x \in E \mid g(x) = 1\} \\
 &= \phi(f) \wedge \phi(g). \\
 (2) \phi(f \vee g) &= \phi(\langle f \cup g \rangle) \\
 &= \{x \in E \mid \langle f \cup g \rangle(x) = 1\}, \\
 \phi(f) \vee \phi(g) &= \langle \phi(f) \cup \phi(g) \rangle \\
 &= \langle \{x \in E \mid f(x) \vee g(x) = 1\} \rangle.
 \end{aligned}$$

若  $x \in \phi(f) \vee \phi(g)$ , 则存在  $E$  中有限个元素  $a_1, a_2, \dots, a_n$  使  $f(a_i) \vee g(a_i) = 1, 1 \leq i \leq n. a_i \otimes \dots \otimes a_n \leq x$ . 因  $\langle f \cup g \rangle(a_i) = 1, 1 \leq i \leq n$  且  $\phi(f \vee g)$  为一滤子, 故有  $a_i \otimes \dots \otimes a_n \in \phi(f \vee g)$ , 从而  $x \in \phi(f \vee g)$ . 若  $x \in \phi(f \vee g)$  则

$1 = \langle f \cup g \rangle(x) = \sup\{t \in E \mid x \in \langle (f \cup g)_t \rangle\}$ ,  
故对任意  $t \in [0, 1], x \in \langle (f \cup g)_t \rangle$ , 从而存在  $(f \cup g)_t$  中有限个元素  $b_1, \dots, b_n$  使  $b_1 \otimes \dots \otimes b_n \leq x$ .

由  $t$  的任意性知  $x \in \phi(f) \vee \phi(g)$ ,

故  $\phi(f \vee g) = \phi(f) \vee \phi(g)$ .

综上所述,  $\phi$  为一格同态.

## 2 模糊滤子诱导的同余关系

**引理 1** 设  $f$  是  $E$  的一个滤子,  $E$  上的二元关系  $\sim$  定义为:

$\forall x, y \in E, x \sim y$  当且仅当  $x' \oplus y \in f$  且  $y' \oplus x \in f$ , 则  $\sim$  是  $E$  上的同余关系.

**定义 4** 设  $E$  是一个效应代数,  $f$  是  $E$  的一个模糊滤子,  $\alpha \in [0, 1]$ , 定义  $E$  上的一个二元运算  $f^\alpha$  为

$$f^\alpha = \{(x, y) \mid (x, y) \in E \times E, f(x' \oplus y) > \alpha, f(y' \oplus x) > \alpha\}$$

**定理 3** 设  $f$  是  $E$  的一个模糊滤子, 对于  $\alpha \in [0, 1], f^\alpha \neq \emptyset$  当且仅当  $f(1) > \alpha$ .

**证明** 必要性 若  $f^\alpha \neq \emptyset$ , 则存在  $(x, y) \in E \times E$ , 使  $f(x' \oplus y) > \alpha$ , 由模糊滤子定义(F1)知, 当  $x \geq y$  时有

$$f(1) = f(x' \oplus x) \geq f(x' \oplus y) > \alpha.$$

充分性 若  $f(1) > \alpha$ , 则

$$\forall x \in E, f(x' \oplus x) = f(1) > \alpha,$$

因此  $\forall x \in E, (x, x) \in f^\alpha$ , 故  $f^\alpha \neq \emptyset$ .

**推论 2** 设  $f$  是  $E$  的一个模糊滤子,  $\alpha \in [0, 1]$ , 如果  $f^\alpha \neq \emptyset$ , 那么  $f^\alpha$  是  $E$  上的一个自反关系.

**证明** 由定理 3 可得

$\forall x \in E, f(x' \oplus x) = f(1) > \alpha$ , 所以  $(x, x) \in f^\alpha$ . 因此  $f^\alpha$  是  $E$  上的一个自反关系.

**定理 4** 设  $f$  是  $E$  的一个模糊滤子,  $\alpha \in [0, 1]$ , 若  $f^\alpha \neq \emptyset$ , 则  $\forall (x, y) \in f^\alpha, \forall x, y, z \in E, x, y, z$  两两可加, 都有

$$f((x' \oplus z)' \oplus (y' \oplus z)) > \alpha,$$

$$f((y' \oplus z)' \oplus (x' \oplus z)) > \alpha,$$

$$f((z' \oplus x)' \oplus (z' \oplus y)) > \alpha,$$

$$f((z' \oplus y)' \oplus (z' \oplus x)) > \alpha.$$

**证明** 因为

$$\begin{aligned} f((y' \oplus x)' \oplus (x' \oplus z)' \oplus (y' \oplus z)) \\ = f(y \oplus y') = f(1) > \alpha, \end{aligned}$$

又由  $(x, y) \in f^\alpha$  知,  $f(y' \oplus x) > \alpha$ . 所以由这两个不等式及  $f$  是  $E$  的一个模糊滤子可得

$$f((x' \oplus z)' \oplus (y' \oplus z))$$

$$\geq f((y' \oplus x)' \oplus (x' \oplus z)' \oplus (y' \oplus z)) \wedge f(y' \oplus x)$$

$$= \min\{f((y' \oplus x)' \oplus (x' \oplus z)' \oplus (y' \oplus z)), f(y' \oplus x)\} > \alpha$$

在上述证明过程中除  $(x, y) \in f^\alpha$  外交换  $x$  和  $y$  的位置即可证  $f((y' \oplus z)' \oplus (x' \oplus z)) > \alpha$ .

类似地可以证明后两个不等式.

**推论 3** 设  $f$  是  $E$  的一个模糊滤子,  $\alpha \in [0, 1]$ , 若  $f^\alpha \neq \emptyset$ , 则  $\forall (x, y) \in f^\alpha, \forall z \in E$  都有

$$(x' \oplus z, y' \oplus z) \in f^\alpha, (z' \oplus x, z' \oplus y) \in f^\alpha$$

**证明** 因为  $\forall (x, y) \in f^\alpha, \forall z \in E$ , 有

$$f((x' \oplus z)' \oplus (y' \oplus z)) = f(x \oplus y') > \alpha$$

$$f((z' \oplus x)' \oplus (z' \oplus y)) = f(x' \oplus y) > \alpha$$

所以

$$(x' \oplus z, y' \oplus z) \in f^\alpha, (z' \oplus x, z' \oplus y) \in f^\alpha.$$

**定理 5** 设  $f$  是  $E$  的一个模糊滤子,  $\forall \alpha \in [0, 1]$ , 若  $f^\alpha \neq \emptyset$ , 则  $f^\alpha$  是  $E$  上的等价关系.

**证明** (1) 自反性: 由推论 2 可知.

(2) 对称性: 显然.

(3) 传递性: 设  $(x, y), (y, z) \in f^\alpha$ . 下面

证明  $(x, z) \in f^\alpha$ .

由  $(x, z) \in f^\alpha$  及定理 4 可得,

$$f((y' \oplus z)' \oplus (x' \oplus z)) > \alpha.$$

又由于  $(y, z) \in f^\alpha$ , 所以  $f(y' \oplus z) > \alpha$ .

因此

$$f(x' \oplus z)$$

$$\geq \min\{f((y' \oplus z)' \oplus (x' \oplus z)), f(x' \oplus y)\} > \alpha.$$

类似可证,  $f(z' \oplus x) > \alpha$ . 因此  $(x, z) \in f^\alpha$ .

综上所述,  $f^\alpha$  是  $E$  上的等价关系.

**定理 6** 设  $f$  是  $E$  的一个模糊滤子,  $\forall \alpha \in [0, 1]$ , 若  $f^\alpha \neq \emptyset$ , 则  $f^\alpha$  是  $E$  上的同余关系.

**证明**  $\forall (x_1, y_1), (x_2, y_2) \in f^\alpha$ , 则由推论 3 可得

$$(x_1' \oplus x_2, y_1' \oplus y_2) \in f^\alpha,$$

$$(y_1' \oplus x_2, y_1' \oplus y_2) \in f^\alpha.$$

再由  $f^\alpha$  的传递性可得  $(x_1' \oplus x_2, y_1' \oplus y_2) \in f^\alpha$

所以  $E$  上的运算  $'$ ,  $\oplus$  与等价关系  $f^\alpha$  是相容的. 因此  $f^\alpha$  是  $E$  上的同余关系.

**注 1** 设  $f$  是  $E$  的一个模糊滤子,  $\alpha = f(1)$ , 则由文献[5]中的定理 2.1 可知  $f_\alpha$  是  $E$  上的一个滤子. 此时将  $E$  上的二元关系  $f^\alpha$  定义为

$$f^\alpha = \{(x, y) \mid (x, y) \in E \times E, x' \oplus y \in f_\alpha, y' \oplus x \in f_\alpha\}$$

$$= \{(x, y) \mid (x, y) \in E \times E, f(x' \oplus y) = \alpha, f(y' \oplus x) = \alpha\}$$

$$f = (y' \oplus x) = \alpha\}$$

引理 1 说明, 当  $\alpha = f(1)$  时, 上面定义的  $f^\alpha$  仍是  $E$  上的同余关系.

**注 2** 设  $f$  是  $E$  的一个模糊滤子, 令  $A_f = \{f^\alpha \mid \alpha \in [0, f(1)]\}$ , 由  $f^\alpha \neq \emptyset$  可知  $A_f$  不是空集. 由定理 6 和注 1 知  $A_f$  中每一个成员都是  $E$  上的一个同余关系.  $(A_f, \subseteq)$  构成一个偏序集, 且是一个链, 其中  $\subseteq$  是二元关系的包含, 此偏序集诱导的格记为  $(A_f, \wedge, \vee)$ .

**推论 4**  $f^0$  是  $(A_f, \subseteq)$  中的最大元,  $f^{f(1)}$  是  $(A_f, \subseteq)$  中的最小元.

**定理 7** 设  $\Gamma \subseteq [0, f(1)]$ , 则

$$\sup_{\alpha \in \Gamma} (f^\alpha) = f^{\inf(\Gamma)}, \inf_{\alpha \in \Gamma} (f^\alpha) = f^{\sup(\Gamma)}.$$

**证明**  $\forall \alpha \in \Gamma, \alpha \geq \inf(\Gamma)$ , 所以  $\forall \alpha \in \Gamma, f^\alpha \subseteq f^{\inf(\Gamma)}$ , 因此  $f^{\inf(\Gamma)}$  是  $\{f^\alpha \mid \alpha \in \Gamma\}$  的上界.

要证明  $f^{\inf(\Gamma)}$  是  $\{f^\alpha \mid \alpha \in \Gamma\}$  的最小上界, 只需证明对  $\forall \beta \in [0, f(1)]$ , 若  $f^\beta \subseteq f^{\inf(\Gamma)}$ , 则  $f^\beta$  不是  $\{f^\alpha \mid \alpha \in \Gamma\}$  的上界.

若  $f^\beta \subseteq f^{\inf(\Gamma)}$ , 则存在  $(x, y) \in E \times E$  使  $(x, y) \in f^{\inf(\Gamma)}$ ,  $(x, y) \notin f^\beta$ . 所以  $f(x' \oplus y) > \inf(\Gamma), f(y' \oplus x) > \inf(\Gamma)$  且  $f(x' \oplus y) < \beta$  或

$f(y' \oplus x) < \beta$ . 因为  $\inf(\Gamma)$  是  $\Gamma$  的下确界, 所以存在  $\alpha \in \Gamma$  使得  $\inf(\Gamma) \leq \alpha < \min\{f(x' \oplus y), f(y' \oplus x)\}$ . 从而  $(x, y) \in f^\alpha, (x, y) \notin f^\beta$ , 即  $f^\beta \not\subseteq f^\alpha$ , 因此, 若  $f^\beta \subseteq f^{\inf(\Gamma)}$ , 则  $f^\beta$  不是  $\{f^\alpha \mid \alpha \in \Gamma\}$  的上界, 所以  $\sup_{\alpha \in \Gamma} (f^\alpha) = f^{\inf(\Gamma)}$ . 类似可证,  $\inf_{\alpha \in \Gamma} (f^\alpha) = f^{\sup(\Gamma)}$ .

### 参考文献

- [1] Foulis D, Bennett M K. Effect algebras and unsharp quantum logics[J]. Foundations of Physics, 1994, 24: 1 331-1 352.
- [2] Wu Jing. Ideals, filters, and supports in Pseudo effect algebras[J]. Inter national Journal of Theoretical Physics, 2004, 43:349-358.
- [3] 徐 扬, 秦克云. 模糊格蕴涵代数[J]. 西南交通大学学报, 1995,30(2):121-127.
- [4] Li Hai yang, Li Sheng gang. Congruences and ideals in pseudoeffect algebras[J]. Soft Computer, 2008, (12): 487-492.
- [5] 刘东利, 王国俊. 效应代数中的模糊滤子[J]. 模糊系统与数学, 2009, 23(3): 6-16.

(上接第 122 页)

- [5] S. Yan, B. Yao. Radiation forces of a highly focused radially polarized beam on spherical particles[J]. Phys. Rev. A, 2007, 76, 053 836-053 841.
- [6] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, et al. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles[J]. Opt. Lett, 1986, 11, 288-290.
- [7] D. G. Grier. A revolution in optical manipulation[J]. Nature (London), 2003, 424, 21-27.
- [8] A. Ashkin. Forces of a single-beam gradient laser trap on a dielectric sphere in the ray optics regime[J]. Biophys. J, 1992, 61, 569-582.
- [9] J. Arlt, M. J. Padgett. Generation of a beam with a dark focus surrounded by regions of higher intensity: the optical bottle beam[J]. Opt. Lett, 2000, 25:191-193.
- [10] A. T. O'Neil, M. J. Padgett. Three-dimensional optical confinement of micron-sized metal particles and the decoupling of the spin and orbital angular momentum within an optical spanner[J]. Opt. Commun, 2000, 185, 139-143.
- [11] C. Zhao, L. Wang, X. Lu. Radiation forces of highly focused Bessel-Gaussian beams on a dielectric sphereOptik (Stuttgart) [J]. 2008, 119, 477-480.
- [12] S. Kulin, S. Aubin, S. Christe, et al. A single hollow-beam optical trap for cold atoms[J]. J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt, 2001, 3, 353-357.
- [13] Yaoju. Zhang, Biaofeng. Ding, Taikai. Suyama. Trapping two types of particles using a double-ring-shaped radially polarized beam[J]. Phys. Rev. A, 2010, 81:023 831-1-023 831-5.
- [14] Youngworth, K. S., T. G. Brown. Focusing of high numerical aperture cylindrical-vector beams [J]. Opt. Express, 2000,7(2):77-87.
- [15] Y. Zhang, J. Bai. Improving the recording ability of a near-field optical storage system by higher-order radially polarized beams[J]. Opt. Express, 2009, 17, 3 698-3 706.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0127-04

# 基于“技术—艺术”思维的中国动画造型设计

米高峰, 周红亚

(陕西科技大学 设计与艺术学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**动画造型设计,是动画创作中非常重要的前期工作,其质量的优劣直接关系到动画作品的观赏效果,以及后续的商业系列开发.中国动画角色设计,伴随着时代的发展,跨越了不同的造型阶段.在新的形势下,以商业化的“技术—艺术”模式,统筹技术性因素与艺术表现形式之间的关系,去主动选择适应市场需求,这对中国动画产业的发展具有积极的现实意义.

**关键词:**动画角色;造型设计;技术因素;艺术特征;技术—艺术

中图分类号:J204

文献标识码:A

## Technology-art mode of Chinese character animation design

MI Gao-feng, ZHOU Hong-ya

(College of Design and Art, Shaanxi University of Science &amp; Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Character animation design is very important in the preliminary work, its quality will directly affect the merits of viewing the film and the subsequent series of commercial development. Chinese animation character design along with the development of the times across the different modeling stages. In the new situation, the commercial “technology-art” mode of co-ordination of technical factors and the relationship between artistic expression and actively adapt to market demand, the development of China’s animation industry has a positive and practical significance.

**Key words:** pulp bleaching; character design; technical factors; artistic features; technology-art

### 1 传统动画造型设计中的普遍艺术特征

#### 1.1 精简化

同所有的绘画形式相比,动画的最直接区别便是“动”,作品中几乎所有的角色都要具备动起来的功能,且最少要满足每秒8帧画面的条件限制.这也就要求在进行角色设计的过程中,务必将繁文褥节尽量避免,或进行简单化处理,以最简洁的造型语言传递相对丰富的内涵信息.尤其是在有着一定

现实参考原型,或通过漫画角色改变的情况下,更要舍弃复杂的衣物、配饰及华丽的装饰性图案等琐碎、次要的造型信息,来提高制作效率、节约成本,而增加创作的可行性.动画片《名侦探柯南》的角色人物设定即是如此,如图1所示.

#### 1.2 夸张化

动画由于其自身的艺术特点,在题材的选择上涵盖的范围非常广泛,且绝大多数以虚拟想象为主,即使有一定的现实作为原型,其整体上也是承

\* 收稿日期:2012-03-21

基金项目:国家社科基金项目(11XMZ032);陕西科技大学人文社科基金项目(ZX11-41)

作者简介:米高峰(1978—),男,新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市人,副教授,硕士,研究方向:艺术传播与产业、动画叙事与语言

载着创作者意愿,而编织出来的“另类”世界,夸张的成分贯穿影片的每一个部分.纵观世界动画史,除去极少数的超写实类作品,几乎所有的动画造型都对现实中的形体,进行了某一部分或全面的夸张变形,如瘦者更削、胖者更墩、美者更俊、丑者更庸…….除了外形上的明显变化外,在角色性格的表现上,也是将其本身的气质明显地加深加强,善、恶、强、弱能够更加直观地呈现<sup>[1]</sup>,如图 2 所示.



图 1 《名侦探柯南》人物设定稿



图 2 《功夫熊猫 2》中“五虎”

### 1.3 符号化

符号是人类社会在发展过程中,为了能够更加直观地表达一种事物或情感认知,所积累总结出的概念化产物.艺术作品中的此类“潜规则”更是以一种“章法”式的地位渗透其内.在动画表现形式上,最具代表性的当属美国的“圆套圆”与日本的“方套方”绘制技法,这两种符号化的绘制方式已在无形中“统治”了整个动画界.不仅整体外形有据可依,而且在角色的情绪和动作表达上也都已经有了丰富的规律可循,如图 3 所示.



图 3 美国的“圆套圆”绘制技法(上)与日本的“方套方”绘制技法(下)图例

## 2 当代动画造型设计中的技术性影响因素

传统的动画角色造型设计规律为动画发展提供了宝贵的创作经验,但伴随着时代的进步,影响其发展的新型因素也逐渐增加,尤其是技术性因素占据着相当重要的位置.

### 2.1 动画制作技术

商业化的动画影片,目的是创造最大化的经济效益,因此,设计者首先要考虑的问题是在符合大众审美要求下,如何做到制作成本的最小化.传统二维动画繁杂的制作方式与大量财力物力的使用,已经无法与新兴的无纸动画相抗衡,在商业市场中的昔日雄风已是不复存在.在现今二维动画制作上,比较流行的软件有 Flash、Toon Boom 和 Retas

三种,它们虽同属于无纸动画制作工具,却因为开发者面向的受众群不同,因此在功能与效果上,也有着较明显区别。

Flash动画,由于具备制作相对简单、成本低廉、占用资源小、画质清晰、便于传输与发布等优点而受到动画创作者的普遍推崇。在国内,也由刚开始的闪客文化,迅速壮大成为二维动画的中流砥柱。如目前赢得市场极大认可度的动画电视剧《喜羊羊与灰太狼》及其贺岁系列电影,就是这方面的成功典范。但由于Flash在绘画上的人机结合性能较弱,模拟的真实笔触感不能够适应相对复杂的角色要求,加之软件本身采用分解动画的制作方式,就直接要求了角色造型上的尽量简单化。

Toon Boom系列是一款优秀的矢量动画制作软件。具有十分先进的唇型对位功能,引入镜头观念,控制大型动画场面游刃有余,并且在绘画手感上特别灵动亲切<sup>[2]</sup>。美国式的“圆套圆”绘制方式很适合用该软件制作完成。2009年,迪斯尼二维动画回归力作《青蛙与公主》,以及由湖南宏梦卡通推出的《虹猫蓝兔》系列电视剧、电影等优秀作品的制作,都是基于该软件完成。

Retas系列是由日本Celsys株式会社开发的一套应用于普通PC和苹果机的专业二维动画制作系统,从1993年问世以来,已占领了日本动画界80%以上的市场份额,雄踞近四年日本动画软件销售额之冠<sup>[3]</sup>。因为是日本为了适应本国动画制作而研发的产品,在性能方面更是倾向于日本“方套方”式的绘画风格,恰与Toon Boom软件系列形成互补之势。

无论是传统二维动画,还是新兴无纸动画都是同属二维动画范畴,对角色的统一要求都是不能太复杂、容易绘制,而三维动画技术的出现则为角色设计的发展做了一次全新的诠释。因为是基于计算机运算的制作方式,二维动画所忌讳的角色信息过于复杂的表现死角,在三维动画制作中得到了相对简易的解决方式。当然,这一切轻松实现的前提,是必须拥有优良的软硬件条件,否则,丰富的细节将重新面临“不给力”的状况。

## 2.2 衍生品开发技术

动画是一种特殊的娱乐产业,在现行的商业模式下,其盈利方式一般可分为三个环节:动画片播放、图书音像制品和动画形象衍生品的开发。相对于动画作品在电视台、电影院或网络上播映所获利润而言,其后的衍生品开发,在很大程度上占据着大额盈利比例。

国内的动画产品开发概念提出较晚,但随着商业化模式运转的逐渐成熟,也取得了一定成就,如“蓝猫模式”即是较早的成功案例。近年来,在这方面的大赢家则被《喜羊羊与灰太狼》获得,不仅做到了影片本身的成功,更是在衍生品的开发上也取得极大商业利润,已经涵盖玩具、文具、服装、日用品、饰品等多个领域。探究其成功原因,除去优良的运作模式外,在最初进入市场时,就已经为后期开发这块“蛋糕”做好了充分准备,这是必不可少的条件。

广东原动力文化传播有限公司主席苏永乐先生在谈到后期产品开发的成功时说:“比如喜羊羊的羊角为什么是我们现在看到的动画片的长度?因为建模时这个长度最合适,再长做出来的玩具模型就要断掉了”;“《喜羊羊和灰太狼》中虽然角色众多,但都设计得表情夸张、颜色分明,也是为了方便印刷”<sup>[4]</sup>。从这样简单的几句话中,就可以清楚地认识到“从来没有一事情能一劳永逸”<sup>[4]</sup>,想获得成功就要在“我考虑的是如何把作品产业化”<sup>[4]</sup>的各方面下功夫。而当所有的艺术效果都在向这一目标靠拢时,产品开发环节中的技术,就更加成为影响动画创作的重要技术性因素之一,如图4所示。

## 3 “技术—艺术”模式下的中国动画造型设计<sup>[5,6]</sup>

中国动画角色造型设计由于对“民族性”的片面理解,长期间定于中国传统绘画艺术中,以民族色彩浓厚的艺术人物造型为依据进行“继承式”设计,造成多部动画片角色严重雷同,而缺乏鲜明个性,成功形象屈指可数。近年来虽渐有改善,却依然有着较强的影响力,加之面临着动画发展中艺术形式多样化和技术日新月异的双重局面,动画的角色设计进入到重新审视时刻。而“技术—艺术”理念旨在将动画角色设计过程中技术性的制约与艺术性的社会需求紧密结合,突出反映一方面因素在另一方面构成中的地位和作用,去适应目前国内动画产业发展中资金不足、思维混乱、后期开发疲软等现状,以全面辩证看待问题的方法,去探索符合市场的动画设计。

目前,国内商业动画发展程度尚未成熟,该阶段下的创作会很大程度受限于制作成本、制作手段、后期制作工艺等方面限制,这些因素会在相当长的时间段内扮演着重要角色。从动画影片的制作技术来看,二维方面目前占据大的市场份额的是Flash动画,已经为中国动画提升做出了很大贡献;三维方面采用的基本上是Maya与3DMAX两种国际流行的制作软件,但由于软件本身技术层次



图4 《喜羊羊和灰太狼》的衍生品开发

的不断提升,以及与其配套使用的周边技术不断更新,导致国内三维制作技术无法掌握最新的核心动态,因而大幅度滞后。故此,在设计角色过程中,不得不考虑软件层面上所设置的“关卡”。

若是使用Flash为手段的作品,必不可能将角色设计为今敏般的写实风格;若是三维作品,也定不能将目前难以实现的技术难题推到角色身上。这是中国动画发展的一个必经阶段,同时必须要以“巧妙”的方式避开自身弱点,强化优势所在。

从衍生品开发的工艺技术来看,国内虽具有强大的制造业优势,但在对角色开发过程中的成本预算,以及产品上市之后的价格定位等也是要特别考虑的问题。角色设计十分精美,却在后期制造中无

法充分体现,或者能够充分体现,却要大大提高制造成本而加大市场运作难度,都是十分不可取的。“适度性”与“前瞻性”的角色设计才具备更大的竞争优势。

艺术性是动画角色的基本属性,从发展过程中所总结出来的艺术特征是创作中不可缺少的元素。中国动画角色设计经过了模仿、写实、写意、符号化等几个阶段,虽正在向多样性的方向发展,却依然存在着“狭隘民族性”的理念,对发扬民族传统的热情仅限于表面化,且往往淡化甚至忽略角色设计本身所应具备属性,导致“民族性”的深层次挖掘与使用极度欠缺,同时,“时尚化”、“亲和力”等时代发展要求也未能跟上,大大丧失了动画的观赏性和传播文化的功能性。这方面不妨对日本动画角色设计的一些优秀理念进行深入研究,剖析其在统筹各方面因素中的高明之处,取其精华,谋求自强。

中国和世界各地的深入交流,给文化的相互融合提供了优越的外部条件,从上世纪八十年代日本动画的大量涌入,到国内动画市场被“洋货”完全充斥,再到现今政府扶持下国产动画的逐渐转机,中国动画产业的发展面临着前所未有的机遇与挑战。在这种多元化的发展大环境下,国产动画角色设计必须立足于市场及民族内涵的文化形象考虑,做到各类技术发展和艺术性的深入认识,以商业化的“技术—艺术”创作模式将中国动画角色放置于大的国际社会背景下进行全面的考核与验收。

## 参考文献

- [1] 胡晓晶. 当代影视动画造型分析[J]. 大众文艺(理论), 2009, 8(1): 117-118.
- [2] 百度百科. Toon boom studio[EB/OL]. <http://baidu.com/view/465576.aike.bhtml#sub465576>, 2010-5-30.
- [3] 百度百科. Retas[EB/OL]. <http://baike.baidu.com/view/2033725.htm#sub2033725>, 2011-4-21.
- [4] 卓雨. 没有一事情一劳永逸——采访广东原动力文化传播有限公司主席苏永乐[J]. 数码设计, 2010, 3(12): 40-41.
- [5] 杨岗, 罗维亮. 技术—艺术思维[M]. 西安: 西北大学出版社, 2010: 90-95.
- [6] 米高峰, 刘子建. 浅谈动画的技术性与艺术性因素[J]. 艺术与设计, 2006, 22(8): 119-121.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0131-04

# 解析创新设计获奖作品《www.唐.cg》的创作与制作

曹钰, 陈茜

(陕西科技大学 设计与艺术学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**随着计算机技术的日趋成熟,运用CG技术复原古代盛景已非难事.但具备创新性思维的复古创作,除却拥有强大的技术支持外,还需要设计师拥有开阔的思维与艺术创新的理念.作品《www.唐.cg》以现代科技结合中国盛唐文化,将技术与艺术的精髓紧密结合,向人们展示了一系列跨越时空的视觉作品.通过技术层面,全面解析了该获奖作品制作的全过程.

**关键词:**CG; 盛唐文化; 模型制作; 材质贴图

**中图分类号:**J205

**文献标识码:**A

## Analysis of the creation and production of the award-winning creative design work ——《www. Don. cg》

CAO Yu, CHEN Xi

(College of Design and Art, Shaanxi University of Science &amp; Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** With the increasing maturity of computer technology, it is no longer difficult to restore the ancient scenery using CG technology. Apart from strong technical support, innovative retro creation also requires the designer to have an open mind and the concept of artistic innovation. Combining Chinese culture of Tang dynasty with modern technology, technology with the essence of art, “www. Don. cg” shows a series of visual works across time and space. This paper carries out a comprehensive analysis of the entire production process of the awarded work at the technical level.

**Key words:**CG; culture of the glorious Tang dynasty; model making; texture mapping

### 0 引言

科技飞速发展的今天,计算机数字技术几乎可以帮助人们实现所有能够想象到的效果,借助CG技术,我们可以随心所欲地感受不同于这个时代的远古或未来的文明与艺术,体验穿越时空的奇妙感觉.CG表现作品《www.唐.cg》是陕西科技大学设计与艺术学院动画系师生联合创作的优秀动画作品.它运用现代的CG绘图工具和语言,以当代大

学生的理解力,去展示和解读大唐盛极一时的人文艺术及建筑成就,表达了对于那段历史的荣誉感与自豪感.该系列作品包含CG场景效果图设计、CG人物角色设计、CG怪兽角色设计、CG室内效果图设计等.《www.唐.cg》凭借其新颖的创意、精良的技术勇夺第三届“全国三维数字化创新设计大赛”总决赛一等奖.在肯定作品创新价值的同时,还验证了陕西科技大学动画专业近年来在教学改革与教学实践方面所取得的突出成效.

\* 收稿日期:2012-05-06

基金项目:陕西省教育厅人文社会科学基金项目(12JK0335)

作者简介:曹钰(1980—),女,山西省沁县人,讲师,硕士,研究方向:影视艺术、三维动画创作

### 1 技术综述

计算机图形学 CG (Computer Graphics 的缩写) 是一门融合了技术与艺术, 几乎包含了当今数码时代所有视觉创作的学科, 被广泛应用于影视、动画、漫画、游戏、广告、工业设计、建筑等行业, 内容形式包含有二维 (2D)、三维 (3D)、静帧表现、动画等. CG 静帧表现是相对于动态形式的一个概念, 它的创作思路自由、表现方法多样, 可选择的应用软件众多, 例如 Photoshop、Painter、CorelDRAW、Illustrator、3ds Max、Maya、Zbrush、Poser、Freehand 等, 甚至用 Windows 画图工具都能创作出惊人的 CG 作品.

作为一门包容性非常强的综合学科, 单纯掌握以上软件和技术是远远不够的, CG 创作还要求艺术家具备超前的理念、开阔的思维、全方位的知识结构, 以及对工业化生产流程的熟悉. 在这个追求创新的年代, 唯有能够博得众人眼球的作品才是好作品. 因此不断寻求新突破是推动 CG 行业不断向前发展的原动力.

陕西科技大学动画专业 (数字方向) 所培养的是以三维动画制作为核心的, 具有原创精神和动手

能力的专业动画人才. 要求学生在大学三、四年级时, 能够将在校期间所累积的专业理论知识、多元学科常识, 以及动画技术能力等综合转化为艺术创作, 例如三维模型制作、三维动画创作、CG 表现创作等. 作品《www. 唐. cg》正是运用三维技术, 一方面将创作团队的概念性创意传达给观众, 另一方面则展示出陕西科技大学动画专业学生在校期间所学之成效. 该系列作品是学生在日积月累地操作练习后, 切实地将动画知识和三维技术, 纯熟应用到作品中的成功范例.

该作品在制作时主要使用三维软件 3ds Max, 并结合功能强大的雕刻软件 ZBrush 进行模型制作, 拓扑模型后在插件 UNFOLD3D 中进行 UV 拆分, 之后在 Zbrush 和 Photoshop 中进行颜色贴图的绘制, 同时在 xNormal 中烘焙出低面数模型所需要的法线贴图、AO 贴图和 cavity 贴图, 最后在 Vray 中进行灯光、渲染设置, 以达到最终照片级别的良好效果. 从创意产生到最终制作完成, 《www. 唐. cg》系列静帧作品共耗时十五天, 九人参与创作, 最终夺得一等奖的桂冠, 倾注了主创团队大量的心血. 下面, 就让我们一同穿越时空, 进入《www. 唐. cg》的奇幻世界, 了解制作的全部过程.

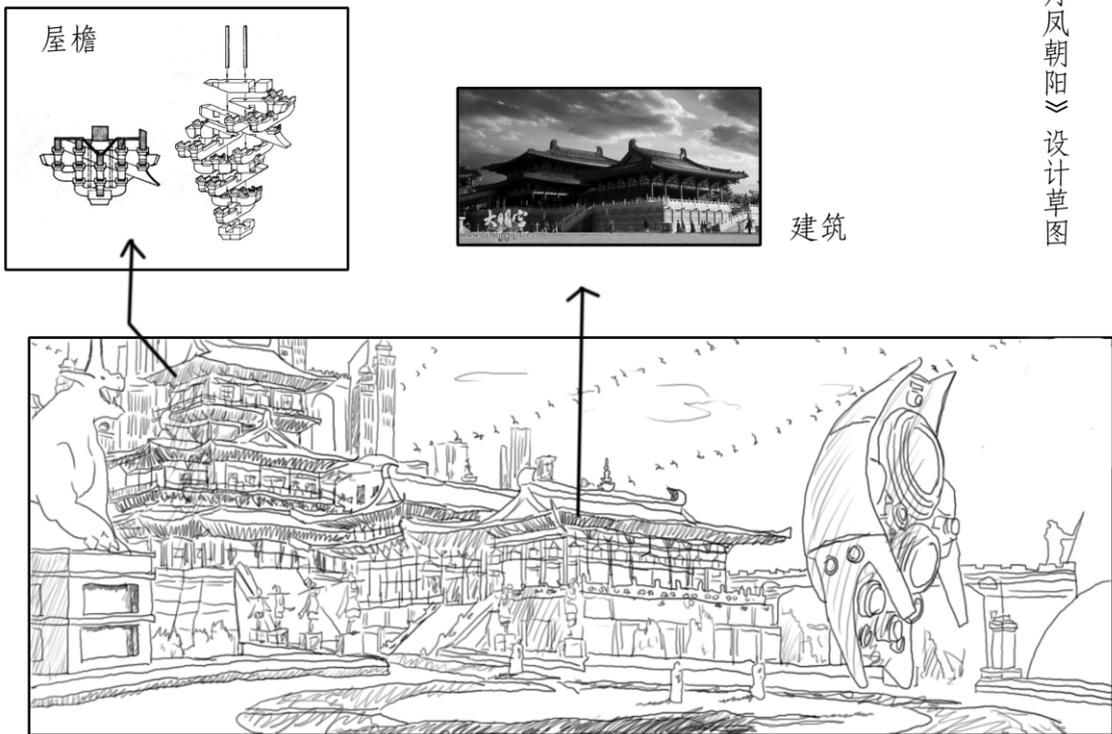


图 1 《丹凤朝阳》设计草图

## 2 前期创意

三维 CG 创作不同于绘画,制作前期往往需要收集大量的资料,例如历史文献、建筑结构图、人物造型参考图、服饰配饰资料、道具资料、图案花纹资料等。之后,将创作灵感转化为文字记录下来,同时根据所搜集到的资料,开始设计草图。在《www. 唐. cg》系列静帧作品中,作为开篇的《丹凤朝阳》是拥有着宏大场景的 CG 效果图设计,主创团队将远古文明与现代科技相结合,借助 CG 技术的力量,让观众全方位感受到那来自盛唐的大气磅礴与不同凡响,其设计草图如图 1 所示。

作品《丹凤朝阳》的主体设计来源于世界历史上最为宏伟的宫殿建筑群之一——大明宫。整组建筑气魄雄伟,反映出唐代宏大、严整而又开朗的建筑风格,代表了当时高度发达的文化技术。建筑以青瓦、红柱、白墙、金色瓦片等来表现,体现简朴中

所透出的华丽之感,给人庄重典雅的视觉享受。斗拱的设计可以通过三维模型的制作,表现出其错落有致的木架结构特点。为呈现出一个与众不同的长安盛景,主创团队在场景中添加了很多现代及未来的元素,例如金属质感的外星飞船、现代西方的石材建筑、远景中高耸入云的摩天大楼等,显示出盛唐文化与现代文明的强烈碰撞,从而体现出古今,以及与未来相互融合的设计理念。

## 3 作品实现

经过对前期设计的细化和分析整理,参照最终草图,就可进入精细的三维效果实现阶段。三维制作阶段主要是三维模型制作、材质贴图赋予、灯光设置、渲染设置,以及后期特效的制作。《丹凤朝阳》的最终效果图如图 2 所示。

### 3.1 模型制作



图 2 《丹凤朝阳》最终效果图

模型制作是整个 CG 创作中的基础,其它效果及操作都需要依附在这个模型之上。开始制作模型时,创作者可先根据草图,在 3ds Max 软件视图窗口创建出建筑物的整体框架,然后使用可编辑多边形命令,进行模型细节的制作和调整。唐朝建筑棱角分明、布局对称统一,使用对称命令不仅可使模型左右整齐划一,还能起到节省面数,提高效率的作用。作品《丹凤朝阳》的场景比较复杂,景物偏多,需要创作者在模型的制作上严格控制面数。

例如,屋顶瓦片的制作就主要使用面片建模方式,通过手绘材质贴图和凹凸贴图来展现瓦片立体效果,既节省了资源,又不失其真实效果。但材质贴图的立体效果,与模型真实的结构质感,还是存在一定的差距,因此在制作唐代建筑中的斗拱模型时,仍沿用了传统的多边形堆砌建模,使建筑物带

有大量细节的同时,又增添了厚重之感。

除使用传统建模手段外,主创团队还尝试用新的建模技术,完成更为复杂的场景制作。图 2 画面中位于左侧的麒麟神兽造型是皇家的象征,威武雄壮,象征着大唐文明的守护者。这一造型材质制作的难点是,一方面要表现出动物的肌肉走向和皮肤纹理,另一方面又不能占用太多资源空间,因此选用法线贴图的方式进行制作。法线贴图是 CG 行业的一大主流技术,CG 表现、影视大片、三维游戏等都需要法线贴图对模型细节表现,它是一种可以应用到 3D 表面的特殊纹理,作为凹凸纹理的扩展,它能够在平淡无奇的事物上创建出多种特殊的立体外形,是一种在硬件水平不足的情况下,能够表现更多物体细节的建模方式。法线贴图所制作出的细节,要比普通的凹凸贴图,呈现出更多真实的纹

理与质感。

在完成麒麟神兽这一高精模型时,我们先在 3ds Max 软件中制作出一个低精模型,将其进行 UV 展开,导入 Zbrush 中进行雕刻,运用笔刷制作出表现麒麟神兽肌肉走向和皮肤纹理的高精模型,之后正确生成法线贴图,再将其应用到物体的低精模型上,从而达到以低面数模型展现高精效果的目的。法线贴图最大的优势就在于既有真实的凹凸质感,又能达到节省面数资源的效果,这也是制作团队大量选用这种方法的原因。

### 3.2 材质贴图

材质贴图是 CG 制作中至关重要的一环,可说是模型的灵魂,它能赋予模型活灵活现的质感,让一个普通的造型顿生异彩。在这个次世代游戏盛行的时代,材质贴图的效果直接影响着模型的质量。三维软件的材质库都是以现代材质为主,例如水泥、不锈钢、瓷砖等,因此《www. 唐. cg》系列作品需要依靠大量手绘材质,才能最终实现预期效果。通常手绘材质的制作,需要将完成的三维模型在修改面板中转为可编辑多边形,为模型添加 Unwrap UVW 命令,通过点、线、面等级别对其进行编辑,使其形状与三维模型相符,之后对展开的 UV 进行设置及渲染输出。随后在 Photoshop 中对 UV 图进行更为细致的绘制和纹理的添加,最终达到贴图与模型相适配的艺术效果<sup>[1]</sup>。

位于画面右侧的外星飞船是未来的造访者,流线形的设计,配合磨砂的金属材质,营造出一种神秘、科技的氛围,更加能够衬托出盛唐的古韵魅力。在制作外星飞船时,我们使用 Vary 进行金属质感的渲染。Vary 是一款可以达到照片级别、电影级别的渲染插件,它能够使 CG 效果更加逼真。在调节飞船表面材质时,可以先将 Diffuse 漫射参数设置为黑色,Reflect 反射参数设置为浅灰色,以此得到金属的色泽和质感,之后,通过调节光泽度来控制金属表面的磨砂效果,最后使用 VaryHdri 高动态反射贴图进行环境效果的营造。高动态反射贴图是一种特殊的贴图类型,主要用于大场景的环境贴图,还可以将其当做光源,使材质的反光中呈现出周边倒影,让反射效果更加真实<sup>[2]</sup>。

### 3.3 渲染输出及后期

在作品《丹凤朝阳》的后期处理上,我们主要使用 Vary 的分层渲染技术。通常规模较大的场景,渲染起来速度都比较慢,当电脑的硬件设备承载不

了过大负荷时,就可以选择将场景中的景物进行分层渲染。和二维动画片的制作一样,三维渲染中也可将场景分为背景、远景、中景、近景,对其进行分别渲染。合理的分层渲染不仅能够提高速度,还可以方便地在后期软件中调节出各种效果,因此它是动画生产流程中必不可少的一个环节。我们对场景中的各部分进行分层渲染后,将文件渲染保存为有通道的图片格式,例如“. tga”格式。在渲染设置上使用 1 200 × 476 的宽屏比例,使整个画面达到电影级别的效果,更加符合观众的黄金视觉比例。

谈到后期制作,大家容易想到的是 Premiere 或 After Effects 等软件,但这些软件更为适合运用到动态作品之中。主创团队在作品《www. 唐. cg》中,主要运用 Photoshop 进行后期特效的合成处理。制作时将分层渲染的文件按顺序逐一合成,之后加入天空,进行统一校色。制作者根据画面效果加入了雾效、飞禽、远景,增加整幅作品的层次感和深度感,营造出一种大气飘渺的感觉,将观众带入到一场古韵与现代科技完美结合的视觉盛宴中。

## 4 结束语

从十五年前的《泰坦尼克号》,到两年前的《阿凡达》,再到 2012 年上映的《大闹天宫 3D 版》,不难发现 CG 技术已然与我们的现代生活融为一体了,而三维静帧表现,正是 CG 技术中,正在冉冉升起的一颗新星,亟待人们去发掘<sup>[3]</sup>。

借助 CG 的力量,作品《www. 唐. cg》获得了全国三维数字化创新设计大赛总决赛的认可。主创团队将美学知识、软件技术、人文素养等加以融合,通过运用创新设计,体现了当代大学生的创作激情与青春活力,为观众展示出一幅当代大学生眼中的盛唐景象。通过本次创作体验,创作团队在取得荣誉的同时,也提升了原创能力、实践能力与团队协作能力,极大地激发了大学生的创作热情,实现了大学期间自我的人生价值。

## 参考文献

- [1] 郑 艳,徐 慧,李少勇. 3ds max2012 入门与提高[M]. 北京:印刷工业出版社,2011:81-90.
- [2] 郑勇群. 3ds Max/Vray 印象灯光/材质/渲染技术精粹 2 [M]. 北京:人民邮电出版社,2011:136-145.
- [3] 曹 钰,曹巨江. 梦工厂 VS 皮克斯,引爆一场华丽的数字影像对决[J]. 电影评介,2009,368(3):19-20.



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0135-03

# 中国传统餐饮企业经营困境及营销对策研究

苗志娟<sup>1</sup>, 赵 茜<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 管理学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西师范大学 政治经济学院, 陕西 西安 710061)

**摘要:**中国传统餐饮具有悠久的历史,丰富的文化内涵;具有巨大的无形价值和天然的品牌优势。然而,随着社会的发展,许多传统餐饮企业却面临着经营困难,甚至破产的尴尬。通过对中国传统餐饮企业经营现状的调查和分析,开发出一套适合中国传统餐饮企业的营销模式及实施策略。

**关键词:**中国; 传统餐饮业; 营销策略

**中图分类号:**F272.3

**文献标识码:**A

## Research on business difficulties and marketing strategy of traditional restaurant in China

MIAO Zhi-juan<sup>1</sup>, ZHAO Qian<sup>2</sup>

(1. College of Management, Shaanxi University of Science &amp; Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Politics and Economic, Shaanxi Normal University, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** China has a long history of traditional food, rich cultural connotations; has enormous intangible value and natural brand. With the development of society, many traditional food companies are facing operational difficulties or even bankruptcy of embarrassment. Based on the tradition of catering enterprises in Chinese survey and analysis, develop a suitable experience of catering enterprises in Chinese traditional marketing model and implementation strategy.

**Key words:** China; traditional restaurant; marketing strategy

### 0 引言

中国传统餐饮企业历史悠久,内涵丰富,具有其他餐饮业所没有的文化价值和天然品牌优势。但随着我国市场经济的发展,一些传统餐饮企业无法跟上时代发展的步伐,在激烈的市场竞争中败下阵来。因此,认识我国传统餐饮企业的特点,并对其经营所面临的困境,及其原因进行分析,是十分必要的。这可为我国传统餐饮企业营销战略的提出奠定基础。

### 1 中国传统餐饮企业的经营困境与原因分析

#### 1.1 中国传统餐饮企业面临经营困境

随着时间的推移和市场环境的改变,我国传统餐饮业面临日益激烈的市场竞争和多变的顾客需求,然而,大多数传统餐饮企业却固守原有的经营方式,不愿意进行创新和改变,其前景令人担忧。如何对我国传统餐饮业的营销方式进行变革是现阶段

\* 收稿日期:2012-04-10

作者简介:苗志娟(1978—),女,陕西省西安市人,讲师,研究方向:市场营销学

段整个中国传统餐饮业普遍面临的问题之一。

## 1.2 中国传统餐饮企业面临经营困境的原因

### 1.2.1 经营思想落后

(1)产品观念浓厚,营销意识淡薄.现阶段,中国传统餐饮企业存在浓厚的产品观念,主要表现为:第一,我国传统餐饮普遍实行“传帮带”模式,这样虽然可以保持传统餐饮的独有特色,但同时可能因为跟不上时代和消费者需求,而逐渐被市场淘汰;第二,宣传和营销意识淡薄.在产品同质化严重、市场信息充斥的今天,传统餐饮企业普遍不愿意花钱宣传,还有的则抱着“酒香不怕巷子深”的观念,使得传统餐饮企业虽捧着“金饭碗”,却不能获取利润;第三,由于坚持产品观念,不少传统餐饮企业在发展产品品种及规格时,主要从企业内部进行,未深入调查了解顾客需要,造成适销不能对路、成本难以回收的结果,反而成为企业沉重的负担,加速了其衰落<sup>[1]</sup>.

(2)经营思想落后,缺乏竞争性.其表现为:第一,竞争意识缺乏.一些传统餐饮企业固守原来计划经济时代的经营思想,对市场缺乏敏锐性,使得其在激烈的市场竞争中,无法与种类繁多、服务上乘的其他餐饮企业同日而语;第二,经营管理者普遍缺乏现代企业管理经验,遇到问题时往往依照过去的经验解决.企业内部还存在管理不善、权责不明晰、激励制度不合理等问题;第三,传统餐饮企业员工普遍学历素质不高,加之一些传统餐饮企业不愿意增加成本给员工进行培训,造成企业基层管理者和员工无法学习先进的管理与服务理念,从而使管理者与员工沟通存在障碍,大量优秀员工纷纷流失.

### 1.2.2 经营环境发生变化

(1)竞争环境的改变.企业的竞争环境,是指企业所在行业及其竞争者的参与、竞争程度,它代表着企业市场成本及进入壁垒的高低.我国传统餐饮企业面临的竞争环境的改变主要表现为:第一,竞争壁垒低,竞争者数量增多.由于餐饮行业技术要求低、投资成本小,投入到这个行业的人数越来越多,竞争日趋激烈;第二,竞争对手势力强大,竞争方式多样.传统餐饮业的竞争对手主要包括新兴餐饮企业和国外餐饮企业,虽然各自的特色和卖点都不同,但新兴餐饮企业和国外餐饮企业却大多都经历过市场经济的“洗礼”,营销经验丰富,市场竞争力和适应能力都较强;第三,竞争方式由传统的单纯依靠产品转变为渠道、价格、服务等多层次、立体式的竞争,这使得传统餐饮企业更加难以适应.

(2)技术环境的改变.中国传统餐饮企业与外国餐饮企业最大的区别就是工艺的传授和实施方法的不同.外国餐饮企业多采用集中学习方式,产品标准一致且手法相似,而中国传统餐饮企业工艺多采用手工业时代的技术,并且限于当时的条件,手段较为落后,具体表现为制作标准不统一,生产工艺陈旧、过程落后.

(3)需求环境的改变.需求环境是指顾客的需求与偏好情况.顾客的需求决定了企业的产品能否销售出去.目前,中国传统餐饮企业面临的需求环境早已发生翻天覆地的变化,从计划经济时代的国家统购包销,产品不愁出路,发展到现今的产品竞争激烈、同质化现象严重.因此,传统餐饮企业若仍然遵循原有的营销思路,势必无法满足市场和顾客多样化及变化的需求,导致竞争失败和顾客流失.

### 1.2.3 营销战略的缺失

(1)存在严重“营销近视”现象.我国传统餐饮企业的“营销近视”表现为:第一,中国传统餐饮企业往往视野比较狭窄,对自己的产品过于自信,不思进取,有的虽然开发出了新产品却没有从消费者的需求上考虑,以至于无法适销对路,成为企业新的负担;第二,产品不能以市场需求为导向,开发的产品品种主要以企业自身的特点为主,不能深入地了解消费者,导致生产出来的产品在激烈的市场竞争中败下阵来.

(2)目标市场战略模糊.我国市场经济的发展和市场环境的变化,使得餐饮行业遭遇巨大变革,但同时也面临新的机遇.近年来,中国传统餐饮企业原有的市场开始分化,旧的目标市场需求量不断下降,新的目标市场占有率又不高.面临这种不利情况,传统餐饮业应重新进行市场细分,针对新确定的目标市场确立营销策略.遗憾的是,我国的传统餐饮企业却并未完全意识到这点,从而不能适时调整目标市场战略,导致战略针对性弱、无法满足消费者日益变化的需求;另外,目标市场战略模糊还可能使企业经营者的过份关注扩大目标市场顾客数量,造成产品的同质化而失去企业原有的特色优势;最后,战略模糊还会导致市场定位不明,不能了解消费者的需求,又将产生新的问题.

(3)战略规划策略缺失.中国传统餐饮企业的营销方式大多古老守旧,经营者的营销意识不强.传统餐饮企业如同一艘身躯庞大、但却苍桑陈旧的大船,在餐饮行业市场竞争的汪洋大海中摇摇晃晃、步履蹒跚.因此,只有改革经营战略,才能使传统餐饮业焕发新的生机.

中国传统餐饮企业缺少战略规划,首先会造成企业目标的缺失和任意化,使企业没有发展的方向和动力,无法产生更高的企业愿景,最终导致员工积极性不足,人员流失,最直接结果就是企业竞争力下降、业绩下滑;其次,战略规划是企业发展的总方针,是企业进步的方向,没有方针战略,势必会造成企业创新动力不足。

无疑,中国传统餐饮企业要想在激烈的市场竞争中获胜,就必须进行深入地自我反思,进行产品的创新,同时还要进行经营理念革新和发展战略重新定位。因此,充分了解我国传统餐饮企业的特点及问题,将为中国传统餐饮企业走出困境、实现发展提供一条重要的思路<sup>[2]</sup>。

## 2 中国传统餐饮企业经营战略选择

### 2.1 中国传统餐饮企业的品牌营销战略

#### 2.1.1 品牌形象

品牌形象体现为社会公众对该品牌的认可程度、评价和态度,它能够反映出品牌的知名度、信誉度等一系列特征。一个好的品牌形象,对企业的营销活动会产生巨大的促进作用。但在现实中,一些传统餐饮企业固步自封,对自有品牌盲目自信和乐观,认为老字号的名气就是对品牌最好的宣传和营销,同时认为大众都会自然而然了解和忠诚其品牌;另外,由于传统餐饮企业法律意识不足,很少进行商标注册,这也是非常错误且危险的。中国传统餐饮企业虽然众多,但绝大多数品牌的知名度仅限于一些历史悠久的城市,如西安本土的德发长,却在全国范围并不特别出名。因此,中国传统餐饮应转变以往的营销策略,综合利用公共媒介,用实物和广告宣传相结合的方式,向人们传播品牌信息,不断与消费者进行交流沟通,强化在消费者中的形象<sup>[3]</sup>。

#### 2.1.2 品牌定位

正确的品牌定位可以导出正确的市场定位,正确的市场定位又将使得企业的发展目标更加明确化。因此,企业必须通过广泛调研,深入了解顾客的需要、特征以及喜好。相比国外同类企业,中国传统餐饮行业目前急需改变的地方,就是要对产品市场进行准确定位;同时,还要及时关注并提升产品服务范围的多样化,针对不同人群开发不同层次的产品。针对于特定群体的产品应有明显区别于其他消费群体的特点,尤其是高档次、高利润产品,先要准确定位,进而进行产品的宣传、包装等手段,使之凸显出与众不同之处,从而充分挖掘我国传统餐

饮的品牌潜力,并进一步开发其市场潜能。

#### 2.1.3 品牌特有性

我国传统餐饮业一般都采用“师带徒”的模式,代代相传的独特工艺和秘方是传统餐饮企业的独有特色,这些“家底儿”都是历经时间磨练、文化熏陶而流传下来的精华。所以,中国传统餐饮企业应该充分利用好这一独具魅力的特色,着力宣传产品的文化涵义,以及内在价值。这些独特的工艺是其他餐饮企业所无法比拟的,其口感也是独一无二的,这些特点都将对餐饮企业的宣传发展,起着举足轻重的作用。

### 2.2 中国传统餐饮企业的旅游营销战略

通过旅游业为我国传统餐饮企业提供发展路径,已经在国内许多城市成功实现。旅游热一方面带动旅游城市当地传统餐饮市场的销售,另一方面可以通过在全国旅游景点增设零售网店,将富有特色的产品提供给更多的游客。

通过旅游营销手段,可形成新的细分市场,对市场重新定位又形成新的营销点。同时,政府可以发挥其导向作用,打造传统餐饮商业集群。将传统餐饮企业集中在一起形成集群效应,一方面可提升品牌形象与影响力,另一方面又可形成极富本地特色的旅游项目,实现双赢结局。

因此,通过促进传统餐饮企业与旅游行业的结合,把传统美食作为一个旅游节目或项目,并向游客讲解传统饮食业背后所依托的文化内涵、历史发展以及产品制作过程,就能给游客们留下深刻印象,让他们领悟传统饮食的特有魅力,从而心甘情愿地购买。

### 2.3 中国传统餐饮企业的节日促销战略

我国历史悠久、文化博大精深,通过中华民族的传统节日进行传统餐饮的营销,是传统餐饮企业发展的必由之路。在节日的礼品市场,已经有很多传统餐饮企业发现了商机,如西安德发长的饺子,在春节推出特色礼盒,引领老百姓新的“时尚消费”;在端午、中秋等节日,很多企业也会利用品牌形象,推出月饼、粽子礼盒等;除夕之夜各家团聚,越来越多的中国老百姓愿意去餐厅吃年夜饭,传统餐饮企业所独有的正宗口味、浓浓怀旧情怀,已经成为许多家庭的首选。

因此,建议传统餐饮企业在重大节假日期间,推出代表自身特色的节日食品及包装食品,将传统餐饮与中华民族传统节日相结合,抓住节日期间的

(下转第142页)



\* 文章编号:1000-5811(2012)03-0138-05

# “中国模式”的逻辑发展及价值显现

鲁杰

(陕西科技大学 思政部,陕西 西安 710021)

**摘要:**“中国模式”是适合中国国情、有其自身内在逻辑演绎的全新发展模式,形成于我国四代领导人关于社会主义建设思想的逻辑发展进程中。其逻辑发展内涵是以建设社会主义市场经济为发展途径、以社会主义核心价值观体系为内核、以中华民族的伟大复兴为实现目标、以人的全面发展为最终指向。“中国模式”的内在发展逻辑是异质于西方世界的,显现了其所具有的历史性与世界性的价值。

**关键词:**中国模式;逻辑;发展;价值

**中图分类号:**D619

**文献标识码:**A

## Logical development of the “China Model” and the value of apparent

LU Jie

(Department of Ideological and Political Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** “China Model” is suitable for China, its own inner logic interpretation of a new development model, which was formed in the logic of the development process of China's four generations of leaders of the socialist construction ideas. Its logical connotation is building a socialist market economy approach to development, the socialist core value system as the core, to achieve the target, for the final round development of people point to the great rejuvenation of the Chinese nation. The internal logic of “China Model” is heterogeneity in the Western world, the show has a historical and global value.

**Key words:** China Model; logic; development; value

## 0 引言

中国自改革开放以来,一直遵循走有中国特色的社会主义发展道路,短短三十年间,中国的经济增长速度平均保持在百分之九以上,远高于全球的平均经济增长速度。同时,被认为社会主义无法解决的“短缺经济”也随着改革开放的发展而消除了。中国人均国内生产总值已达到一千美元,总体进入小康水平,贫困人口大幅度减少,人民生活水平明

显提高。这条有中国特色的社会主义道路的成功实践与经验,被世人称之为“中国模式”。“中国模式”越来越展现出生命力,它是完全不同于资本主义国家所谓的“华盛顿共识”所主张的走私有化、自由化和透明化的经济发展道路,而是一个适合中国国情的、有其自身内在逻辑发展的全新发展模式。

## 1 “中国模式”的逻辑发展进程

19世纪中叶,中国的现代化才得以开始,但

\* 收稿日期:2012-04-12

基金项目:陕西省特色学科建设项目(2010TSSK-1)

作者简介:鲁杰(1975—),男,湖北省天门市人,副教授,博士研究生,研究方向:马克思主义理论与思想政治教育

“百年的变革始终在抄袭外国和回归传统之间摇摆,时断时续,杂乱无章,不论在理论和实践上都找不到具有中国特色的发展模式”<sup>[1]</sup>。直到新中国成立后,中国才开始在真正意义上自觉探索自己的发展模式。

作为新中国奠基人的毛泽东,历来反对教条主义和本本主义,他主张马克思主义基本原理同中国具体实际相结合,在革命时期的“农村包围城市”等战略的成功,就是其思想的具体写照。中华人民共和国成立后,作为毛泽东思想逻辑的延续,虽然他认为生存是国家首要任务,但有中国特色的社会主义模式的探索必须开始。于是,在“一五”计划后期,毛泽东基于对苏联模式弊病的分析,开始了在社会主义现代化问题上进行“走自己的路”的伟大探索;毛泽东在《论十大关系》中总结了苏联、东欧社会主义建设的经验教训,提出从中国实际出发寻找正确的发展道路;“八大”提出全国人民的主要任务是集中力量发展社会生产力,实现国家工业化,逐步满足人民日益增长的物质和文化需要;1964年三届人大一次会议明确提出实现四个现代化的发展目标。新中国前三十年的探索,虽然对前苏联模式进行了反思与纠正,但是由于当时的国际国内环境影响,有些方面违背了“实事求是”的思想,出现了重大失误。尽管如此,毛泽东思想中“实事求是”的思想逻辑一直是中国社会主义建设的指导,“中国模式”的逻辑起点也正是源起于此。

1976年之后,被誉为“总设计师”的邓小平用他的解放思想、实事求是的精神,把握世界大势,重新阐述了“什么是社会主义,怎样建设社会主义”的问题,据此,他提出改革开放的理论,并着力于实践。而这些正是“中国模式”形成的关键逻辑理路。1978年党的十一届三中全会,在马克思主义指导下,根据国家面对的实际状况,邓小平提出了调整国民经济和实行对外开放的重大方针,打开了现代化建设的新局面,“中国模式”的基本逻辑得以在毛泽东之后沿续。此后,党的历次大会又分别提出了“走自己的道路,建设有中国特色的社会主义”的指导思想;系统、深刻阐述了社会主义初级阶段的理论,明确了党在初级阶段的基本路线;系统概括了建设中国特色社会主义的主要内容。尤其是1992年初邓小平南巡讲话后,形成了建设有中国特色社会主义的科学理论体系;制定了“一个中心、两个基本点”的基本路线,确立了分“三步走”基本实现社会主义现代化的战略目标、战略步骤;明确了物质文明和精神文明两手抓的基本方针,至此,邓小平

建设有中国特色社会主义理论正式形成。邓小平理论标志着“中国模式”逻辑进程的基本构架的完成。

党的“十五大”以后,以江泽民为核心的党的第三代领导集体,高举邓小平理论伟大旗帜,坚持党的基本路线不动摇,抓住历史机遇,进行了改革的进一步深化。江泽民在前瞻中国发展方向时,确立了社会主义市场经济的改革目标,使得中国发展的道路更为清晰,这既延续了“中国模式”的基本逻辑,又在基本逻辑的基础上予以深化。尤其是江泽民集中全党智慧所提出的“三个代表”重要思想,是在邓小平理论的基础上,与时俱进地对“什么是社会主义,怎样建设社会主义”问题的回应,同时创造性地解决了“建设什么样的党,怎样建设党”的问题。这样,“中国模式”逻辑进程的内容得到进一步充实。

进入21世纪之后,处于历史发展最快时期的中国,开始确定自己特有的发展模式。科学发展观指引下的改革已经不再是摸着石头过河,而是目标明确、路径清晰;中国的发展已经不再是单纯强调经济发展,而是追求全面协调发展;中国从偏重经济增长逐渐转向经济、社会协调发展,转向促进社会和人的全面发展。中国这种良性发展的模式开始引起研究者的关注。2004年5月7日,美国《时代》周刊高级编辑雷默在伦敦《金融时报》上首次提出了“北京共识”;5月11日,英国著名思想库——伦敦外交政策中心,发表了题为《北京共识》的论文,该文对中国20多年的经济改革成就做了全面理性的思考与分析,指出中国通过艰苦努力、主动创新和大胆实践,摸索出了一个适合中国国情的“中国模式”。

经过几代中国人的探索,有中国特色社会主义道路被总结为基于“北京共识”的“中国模式”,它的逻辑发展与新自由主义的“华盛顿共识”的逻辑有着本质差异,其特有的核心价值在世界范围产生了涟漪效应,给全世界,特别是广大发展中国家带来了新的希望。

## 2 “中国模式”的逻辑发展内涵

“中国模式”作为有中国特色社会主义的发展模式,与西方的发展模式有着本质差异,它既植根于中国传统文化,又吸收了人类文明的精华,它既具有社会主义特征,又兼收了世界进步方法。因此,它具有其自身独有的逻辑发展内涵。

### 2.1 以建设社会主义市场经济为发展途径

早在1845年,马克思、恩格斯就已经在《共产

党宣言》中指出,“无产阶级将利用自己的政治统治,一步一步地夺取资产阶级的全部资本,把一切生产工具集中在国家即组织成为统治阶级的无产阶级手里,并且尽可能快地增加生产力的总量”<sup>[2]</sup>. 社会主义制度优于资本主义制度,就应该创造出比资本主义制度更高的生产力. 但是长期以来,以前苏联为代表的社会主义国家一直处于商品供给缺乏的状态,人民物质生活水平处于匮乏状态,社会主义制度与“物质短缺”紧密相关,甚至前苏联、东欧的易帜,与人民无法摆脱的物质缺乏状况有直接的相关性. 而新中国的前三十年,人们记忆中最深刻的事情也是生活物质的稀缺.

“中国模式”逻辑发展的基点,就是彻底地改变了社会主义的“短缺经济”,建设物质大量丰富的社会主义中国. 面对“文革”之后的满目疮痍,邓小平提出“贫穷不是社会主义”,认为社会主义的优越性一定要表现在生产力上,要学习资本主义的先进制度,于是他支持建设“经济特区”,之后他又明确提出“社会主义和市场经济之间不存在根本矛盾,问题是用什么方法才能更有力地发展社会生产力”<sup>[3]</sup>、“计划与市场都是发展生产力的方法”<sup>[4]</sup>. 1987年,党的第十三次全国代表大会明确指出,从社会主义初级阶段的实际出发,必须坚持公有制为主体,大力发展有计划的商品经济. 商品经济的充分发展,是社会经济发展不可逾越的阶段,是实现生产社会化、现代化的必不可少的基本条件. 这些关于社会主义商品经济的论断是对马克思主义政治经济学的一个重大发展. 随后,邓小平在“南巡讲话”中又进一步深化引导出“社会主义市场经济”这一全新范畴. 社会主义市场经济是以经济建设作为发展途径,把市场与计划有机地融为一体,从而形成中国特色社会主义市场经济体系,摆脱了传统的社会主义发展桎梏,开辟了不同于西方的经济发展模式. 这条建设社会主义市场经济的发展途径的实践,已经彻底地改变了中国人传统的物质生活状况,使中国人进入到全面小康的生活水平,“中国模式”的生命力得到最真切地体现.

## 2.2 以社会主义核心价值体系为文化内核

韦伯在《新教伦理与资本主义精神》中认为,资本主义的兴起不仅仅是一个经济和政治制度的综合体,它还有着特殊的精神风格和文化意义,其所呈显的特征处处和某种宗教上的伦理态度相互呼应,共同构成了现代人普遍的生活方式. 他指出文化与民族精神对一个国家的发展起着至为重要的作用. “中国模式”得以形成与发展,也正是立足于

传统文化,兼容现代文明,汲取制度价值,建构社会主义核心价值观体系作为其文化内核.

社会主义核心价值观的基本内容包括马克思主义指导思想、中国特色社会主义共同理想、以爱国主义为核心的民族精神和以改革创新为核心的时代精神、社会主义荣辱观等四个方面,它们是一个相互联系、相互贯通的有机统一整体. 在世界的全球化进程中,我国价值观的多元化问题日益凸显,社会主义核心价值观在我国多样化价值观中居中心地位,对社会具有强有力的引领作用,使我国内在道德精神具有其独特价值. 同时,它还体现了当代社会价值观的核心地位与包容性的统一、现实价值与目标价值的统一、个人价值与社会价值的统一、人类普遍价值观念与国家核心价值观念的统一、先进文化的绝对性与相对性的统一,是“中国模式”发展的文化内核.

## 2.3 以中华民族的伟大复兴为实现目标

中华民族曾长期处于世界领先地位,具有悠久灿烂文化和底蕴深厚的历史. 自秦汉以来,经过近两千多年的发展,直至“康乾盛世”,中国社会相对稳定,经济总量居世界第一位. 但是,在西方世界经历了大机器工业革命与资产阶级的政治革命之后,一种新兴文明迅速崛起. 这使得 1840 年鸦片战争之后,中华民族陷入了屈辱的历史时期,中华儿女致力于救亡图存. 直至中华人民共和国建立,中华民族伟大复兴的契机才得以显现.

改革开放三十余年,中国以世界上少有的速度持续快速发展起来. 经济从一度濒于崩溃的边缘发展到总量跃至世界第二、进出口总额位居世界第三;人民生活从温饱不足发展到总体小康;农村贫困人口从两亿五千多万减少到两千多万;政治建设、文化建设、社会建设取得举世瞩目的成就;综合国力上了一个大台阶,国际地位和影响力不断提高与扩大. 中国的发展,不仅使中国人民稳定地走上了富裕安康的广阔道路,而且为世界经济发展和人类文明进步作出了重大贡献. “谱写了中华民族自强不息、顽强奋进的新的壮丽史诗,中国人民的面貌、社会主义中国的面貌、中国共产党的面貌发生了历史性变化”<sup>[5]</sup>. “中国模式”使中华民族重新崛起于世界东方,开始了中华民族伟大复兴的征程.

## 2.4 以人的全面发展为最终指向

马克思与恩格斯认为共产主义社会“将是一个联合体,在那里,每个人的自由发展是一切人的自由发展的条件”<sup>[6]</sup>. 他们把“人的全面发展”作

为共产主义的最终指向。“中国模式”承接了这一社会主义特征的基点,把“以人为本”作为核心理念。这表现为一方面把人作为社会发展的目的,经济社会的发展最终是“为了人”;另一方面把人作为社会发展的主体,经济社会的发展必须“依靠人”。体现在党的群众路线里,就是一切为了群众,一切依靠群众。人的全面发展,人民群众物质文化需要的满足和综合素质的提高,既是社会发展的价值目标,也是实现现代化的重要手段,以人为本的价值诉求体现了目的和手段的统一。

“三个有利于”标准把提高人民的生活水平作为衡量价值实践的尺度,都指向人民群众的根本利益,彰显了人民群众的价值主体地位;“三个代表”重要思想强调立党为公,执政为民,始终代表最广大人民群众的根本利益;科学发展观中“以人为本”核心理念的提出,从价值取向上根本实现了从“见物不见人”到“见物又见人”的转换,各级政府从群众切身利益出发,在促进城市就业、推进社会保障、加大扶贫力度、保护农民工合法权益等方面采取了一系列卓有成效的措施,充分体现了“中国模式”以人为本的理念。

### 3 “中国模式”的逻辑价值显现

“中国模式”引发的中国崛起,是一个具有世界历史意义的重大事件,它深刻地改变了国际政治格局,甚至改变着世界历史的演绎进程。“中国模式”的伟大成就和成功经验,是在落后国家如何建设社会主义、如何实现现代化的经验。它虽然具有特殊性,但是也蕴涵着普遍性,它不仅是巨大的精神财富和宝贵的文化遗产,也是人类社会共同的精神财富和文化遗产,对人类社会具有重要贡献,具有历史性、世界性的价值。

#### 3.1 “中国模式”破灭了西方现代化途径的神话

当代西方资本主义的现代化,是建立在全球范围进行殖民扩张的基础之上的。这种扩张不仅依赖于政治、经济与军事方面的硬实力,同时也借助于文化、思想与学术方面的软实力。不仅表现为现实层面的开疆拓土,将整个世界变成以“西方”为中心而以“其他”为附属的大工场、大市场、大商场的“中心—边缘”结构;同时也体现为意识形态层面的重组一切话语的冲动:一方面在摧残与摧毁其他文化的基础上大力推行西方的文化标准与价值观念,另一方面则对“非我族类”的社会形态,按照自己的需要和理解进行意义解说、话语建构和理念重塑。

于是,资本主义的现代化不仅表现为现实层面

上重组世界的政治经济格局,而且也体现为思想文化层面上形成与之相适应的一套看待世界的话语体系,即人类中心主义和欧洲中心主义相结合的意识形态,从而使全球人类能够自觉自愿地按照这套理论各就各位,最终西方现代化发展道路被塑造成人人类现代化发展的唯一途径。

“中国模式”的崛起破除了西方资本主义的话语霸权,戳穿了欧洲中心主义的现代化普世意识形态,形成了中国自我发展的座标体系,“中国模式”证明了西方资本主义现代化道路不是人类现代化发展的唯一道路,更不是终极道路,人类现代化有更多的道路选择,凸显了“中国模式”的历史价值。

#### 3.2 “中国模式”摆脱了西方文化霸权的桎梏

第二次世界大战之后,世界形成东西方两大阵营对立的国际格局,即以前苏联为首的后发社会主义国家与以美国为首的先发资本主义国家之间的对峙。在这场对峙中,前苏联作为崭新的社会主义制度的代表,显露出极多异于西方国家的特征,如社会制度、经济模式、政治运作等。但是,虽然前苏联是横跨欧亚的国家,可它的主流文化的源泉却是西方,它仍然不能摆脱深蕴其间的西方文化源流。

在文化范围方面,前苏联的民间除了马克思主义主流文化外,传统的东正教依然是俄罗斯文化的精神基础,它与西方国家同样处于基督教文化所关照的范围;在物理地理归属上,虽然前苏联把自己称为东方国家,而历史事实上,它作为老牌殖民扩张主义的继承者,主要城市的地理位置仍是归属于西方;在政治理念方面,前苏联的政治发展目的与美国等西方国家的追求相同,那就是制度同一化,寻求谋得全球霸权。总之,前苏联与美国对峙的格局仍然是基于西方文化对“一”的追求的分立表现,即对同质性的追求,其实并没有出现与西方文化真正异质性的分庭抗礼的文化。

“中国模式”则与西方的发展模式的内在文化精神完全异质。中国在物理地理上归属从来都是完全属东方的国家,在政治划界上也把自己归属于东方世界,其主要文化源流也处于东方文化尤其是儒家文化圈之中,在政治追求上也是遵循传统“和谐”理念,寻求对话合作,并不崇尚霸权,它是完全异质于西方文化的东方文化国家。因此,“中国模式”现代化的文化逻辑也是东方式的、中国化的文化现代化逻辑。近代以来,首次有人类社会群体中的东方大国发展模式的内在文化精神因子,打破了西方“同一化”的文化逻辑,摆脱了西方国家文化霸权的桎梏,走出了一条全新的发展道路,构建了多元的、

差异的文化意义世界. 因此, 仅就“中国模式”打破西方文化霸权、建构了全新的文化而言, “中国模式”具有世界性价值.

### 3.3 “中国模式”动摇了西方中心统治的地位

西方文化凭借西方强大的经济、政治和军事力量, 取得了长达近二个多世纪的强势地位, 世界上与西方文化源流异质的区域, 则被边缘化, 因此, 丰富的、多元的世界文化格局不复存在. 华夏文明则凭借其“中国模式”的相对成功, 使中国传统文化又重新赢得了宝贵的话语权, 展示了与西方文化源流不同的丰富内蕴. “中国模式”带来的可能是一种全新的思维、一种深层次的范式变化、一种西方现存理论和话语还无法解释的新认知. 它既关系到经济利益, 又关系到政治利益, 但是在现代社会中, 文化话语则成为重心. 如果“中国模式”能够成功地让国际社会接受“北京共识”, 北京就可以使得世界重新意识形态化, 发展中国家的边缘文化重新获得宝贵的话语权, 从而能质疑西方文化的普世性, 动摇西方中心统治的地位. 这样, 西方依靠其器物层面的强大而形成的世界文化“中心—边缘”的格局被解构, 异质性的非西方文化被解放, 被边缘化的其它文化又将有可能会重新走向世界中心.

国际金融危机暴露出经济全球化的深刻弊端, 但经济全球化的进程不会也不应因此而中断. 事实

上, 只有全球的、多样性的相互交流才能催生世界的和谐. “中国模式”是经济全球化背景下一种积极回应和参与全球发展的社会发展模式, 是坚持社会主义, 强调民族特色, 同时又倡导不同社会制度和意识形态“共处竞争、对话合作”的社会发展模式. “中国模式”的出现, 丰富和发展了世界发展模式, 为全球的发展注入了强劲、健康、鲜活的因素, 必将为人类文明不断走向繁荣与发展做出自己的贡献<sup>[7]</sup>.

### 参考文献

- [1] 罗荣渠. 现代化新论[M]. 北京: 北京大学出版社, 1993: 337.
- [2] 马克思, 恩格斯. 马克思恩格斯全集(第 1 卷)[M]. 北京: 人民出版社, 1995: 293.
- [3] 邓小平. 邓小平文选(第 3 卷)[M]. 北京: 人民出版社, 1993: 148.
- [4] 邓小平. 邓小平文选(第 3 卷)[M]. 北京: 人民出版社, 1993: 203.
- [5] 胡锦涛. 中国共产党第十七次全国代表大会报告[R]. 北京: 人民出版社, 2007.
- [6] 马克思, 恩格斯. 马克思恩格斯全集(第 1 卷)[M]. 北京: 人民出版社, 1995: 294.
- [7] 压俊举, 张西立. “中国模式”研究[J]. 决策与信息, 2009, 292(3): 24-26.

(上接第 137 页)

机遇做好产品的促销和推广, 彰显出传统餐饮与节日的密切联系, 使广大顾客能够在节日期间, 在品尝美食的同时了解中国传统文化<sup>[4]</sup>.

### 3 总结与启示

传统餐饮业的生存和发展问题, 在新兴餐饮行业不断壮大和外国饮食业大量涌入的形势下, 已成为我国社会广泛关注与讨论的热点话题. 传统餐饮业的优势是老字号品牌, 以及其中所蕴含的人们对传统文化的认可. 发展我国传统餐饮业的关键是创新, “变则强, 不变则亡”, 如何协调传统与创新这两者之间的关系, 是每个传统餐饮企业所必须面对的问题. 通过开展品牌营销、节日营销和旅游营销战

略, 是对我国传统餐饮企业有力的创新和探索, 必将成为传统餐饮企业的发展注入新的活力.

### 参考文献

- [1] 吴健安. 市场营销[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 71-86.
- [2] 约瑟夫·派恩, 詹姆斯·H·吉尔摩. 夏业良, 鲁炜译. 体验经济[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 38-41.
- [3] 余明阳, 杨芳平. 品牌学教程[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2007: 208-214.
- [4] 刘希荣, 杨铭铎. 老字号的品牌效益与品牌管理[J]. 商业时代, 2006, 25(3): 42-43.