

AFG-90 基固体浮力材料的固化动力学与性能研究

于丝竹, 李晓东, 邹美帅, 郭晓燕, 金信

(北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

摘要: 为了确定 N,N-二缩水甘油对氨基苯酚缩水甘油醚环氧树脂 (AFG-90)/四氢邻苯二甲酸酐 (THPA) 的固化工艺, 采用非等温 DSC 法研究了固化反应动力学, 制备了添加空心玻璃微珠 (HGM) 的固体浮力材料. 结果表明, $m_{\text{AFG-90}} : m_{\text{THPA}} = 1 : 1$ 为最佳配比; Kissinger 法计算的表现活化能 E 为 $67.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $\lg A$ 为 8.20 s^{-1} ; 最概然机理函数为 Avrami-Erofeev 方程; 固化工艺为 100°C , 1.0 h , 125°C , 2.5 h ; 添加 HGM 的固体浮力材料的密度为 $0.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 压缩强度为 113 MPa .

关键词: 固体浮力材料; 环氧树脂; 差示扫描量热法; 固化动力学

中图分类号: TQ322.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-0645(2018)11-1205-06

DOI: 10.15918/j.tbit.1001-0645.2018.11.017

Study on Curing Kinetics and Properties of AFG-90 Based Solid Buoyancy Materials

YU Si-zhu, LI Xiao-dong, ZOU Mei-shuai, GUO Xiao-yan, JIN Xin

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to determine the curing process of N,N-diglycidyl p-aminophenol glycidyl ether epoxy resin (AFG-90)/tetrahydrophthalic anhydride (THPA), curing reaction kinetics was studied by non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) method, and the solid buoyancy material with hollow glass microbeads (HGM) was prepared. Results show that the best ratio of AFG-90/THPA is 1 : 1. The apparent activation energy (E) and pre-exponential factor ($\lg A$) obtained by Kissinger method are $67.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and 8.20 s^{-1} , respectively. The most probable mechanism function of curing process can be described as Avrami-Erofeev equation. The curing process is 100°C , 1.0 h and 125°C , 2.5 h . The density and compressive strength of solid buoyancy material are $0.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ and 113 MPa , respectively.

Key words: solid buoyancy material; epoxy resin; differential scanning calorimetry (DSC); curing kinetics

固体浮力材料是一种低密度、高强度、低吸水率的内部中空或多孔结构复合材料,分为化学泡沫材料、轻质复合材料和微球复合材料3类,为水下作业装备提供净浮力并保证设备的有效载荷量.由于化学泡沫材料和轻质复合材料的耐压强度比较低,目前应用最广的是微球复合材料.微球复合材料由树脂基体和空心微球组成.环氧树脂由于其优良的综

合性能,常用做固体浮力材料的树脂基体,固化后具有非常小的固化收缩率和吸水率,尺寸稳定性好^[1-2].常用的空心微球为低密度、表面光滑、流动性良好、不吸水、耐酸碱的空心玻璃微球.

采用热分析法研究环氧树脂固化动力学的方法主要有非等温法和等温法.等温法要求先将试样升温到一定的温度,待出现明显的反应时方可测量,故

收稿日期: 2018-08-24

作者简介: 于丝竹(1996—),女,硕士生, E-mail: yvsizhu@163.com.

通信作者: 邹美帅(1982—),男,博士,副教授, E-mail: zoums@bit.edu.cn.

存在试样早已反应的质疑^[3]. 非等温法是进行热分析动力学的主要手段,近年来在各个领域均有很好的发展应用^[4]. 通过多重扫描速率,可在不使用动力学模式函数的情况下得到动力学参数.

本文研究了 AFG-90/THPA 体系的固化动力学及固化工艺,确定了动力学参数、固化条件和基体树脂的制备工艺,添加空心玻璃微球制备了固体浮力材料,并对其性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

N,N-二缩水甘油对氨基苯酚缩水甘油醚环氧树脂,环氧值 0.96,上海市合成树脂研究所;四氢邻苯二甲酸酐,纯度 97%,阿拉丁试剂公司;空心玻璃微球,H40,中钢马鞍山集团.

1.2 实验仪器

差示扫描量热仪,204F1 型,德国耐驰仪器公司;台式扫描电镜,TM3000 型,日立公司;电子万能试验机,INSTRON5985,美国 INSTRON 公司.

1.3 样品制备

m_{phr} 表示 100 g 环氧树脂用的固化剂质量,如 $m_{\text{phr}}=100$ 表示 100 g 环氧树脂用 100 g 固化剂.

① DSC 样品的制备.

按 $m_{\text{phr}}=80,100,120$ 精确称量环氧树脂 AFG-90 和固化剂 THPA 于烧杯中,搅拌混合均匀后,取 5~8 mg 样品于铝制坩埚中密封.

② AFG-90/THPA 体系的制备.

按比例称量 AFG-90 和 THPA,将 AFG-90 在 60 °C 下抽真空 30 min 脱泡. 80 °C 下 200 r·min⁻¹ 搅拌混合体系 40 min,混合均匀后,倒入模具,60 °C 下抽真空 30 min,置于鼓风烘箱固化.

③ 固体浮力材料的制备.

AFG-90 和 THPA 的处理同②,待二者混合均匀后,降低搅拌速度至 80~100 r·min⁻¹,分批添加体积分数为 40% HGM,混合均匀后,将混合体系倒入模具,置于鼓风烘箱中进行固化.

1.4 性能表征

① DSC 测试.

DSC 测试温度为 30~260 °C,高纯氮气流量为 20 mL·min⁻¹,升温速率分别为 5, 10, 15, 20 K·min⁻¹.

② 密度测试.

称量试样的质量 m_0 ,倒一定量的水于烧杯中,

用细线使砝码悬浮于水中,电子天平调零;将试样与砝码一起悬浮于水中,记录此时的质量为 m ,根据式(1)计算试样的密度

$$\rho_{\text{试样}} = \rho_{\text{水}} \frac{m_0}{m}. \quad (1)$$

③ SEM 测试.

使用 SEM 观察固体浮力材料的形貌,主要观察空心玻璃微球的分布状况、破碎程度及与基体树脂的粘结情况.

④ 压缩强度测试.

压缩试验按 GBT2567—08 标准测试,试样为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 的圆柱体,速率为 5 mm·min⁻¹,每组测试 5 次,分析误差后取平均值.

2 结果与讨论

2.1 AFG-90/THPA 体系的 DSC 分析

图 1 是 m_{phr} 为 100 的 AFG-90/THPA 体系在不同升温速率下的非等温 DSC 曲线. 表 1 为 AFG-90/THPA 体系 DSC 测试的特征温度和放热值. 从曲线中可以看出在升温过程中存在明显的熔融吸热峰,且随着升温速率的增加,熔融吸热峰尖锐,固化放热峰的峰值温度升高.

特征温度包括固化放热峰的起始温度即凝胶温度 t_g 、峰值温度即固化温度 t_p 和结束温度即后固化温度 t_i . 放热值是由热流量与时间的积分计算得到. 由表 1 可知 $m_{\text{phr}}=80$ 的体系在升温速率为 5 K·min⁻¹ 时放热值是 779.6 J·g⁻¹,是 3 种体系中最大的;但该体系在升温速率 10, 15, 20 K·min⁻¹ 下放热值急剧下降,这是由固化剂含量不足导致的. $m_{\text{phr}}=120$ 的体系固化剂含量足够,但其放热值小于 $m_{\text{phr}}=100$ 的体系,原因是过量的固化剂加快初始固化反应,引起环氧基团被包裹所致^[5]. 通过对不同体系的固

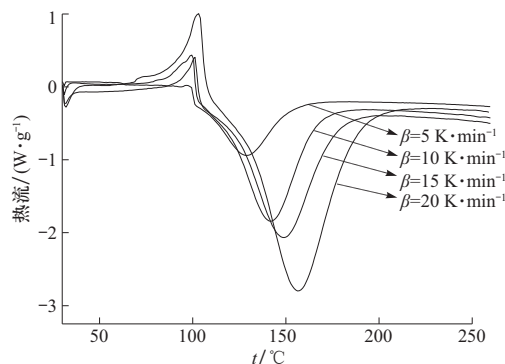


图 1 AFG-90/THPA 体系 DSC($m_{\text{phr}}=100$)

Fig. 1 DSC curves of AFG-90/THPA system ($m_{\text{phr}}=100$)

表 1 不同固化体系的特征温度和放热值
Tab. 1 Characteristic temperatures and exothermic value
in different curing systems

固化体系 m_{phr}	$\beta/$ ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)	$t_i/^\circ\text{C}$	$t_p/^\circ\text{C}$	$t_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
80	5	97.9	127.5	145.9	779.6
	10	100.5	139.3	161.8	486.5
	15	100.4	146.2	169.2	480.3
	20	101.1	154.0	180.7	211.7
100	5	99.8	129.4	151.3	677.8
	10	100.5	141.7	165.1	597.6
	15	101.6	149.0	175.1	485.3
	20	103.9	156.5	186.2	416.6
120	5	95.5	126.8	146.4	677.8
	10	100.5	142.2	167.0	418.2
	15	101.4	150.1	178.0	414.7
	20	103.0	156.3	187.7	386.2

化放热值的比较,发现 $m_{\text{phr}}=100$ 体系放热值普遍高于其他两种,因此确定 $m_{\text{phr}}=100$ 为 AFG-90/THPA 体系的最佳配比。

2.2 AFG-90/THPA 固化动力学

选择 AFG-90/THPA 体系最佳配比为 $m_{\text{phr}}=100$ 的 DSC 数据计算其固化动力学。

2.2.1 Kissinger 法

Kissinger 方程^[6]可以用来分析不同升温速率下的 DSC 曲线,表观活化能 E 和指前因子 A 可从该方程的斜率和截距中获得。该方程表达式如下

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p}, \quad (2)$$

式中: β 为升温速率; R 为普适气体常数; T_p 为 DSC 曲线的峰值温度; E 为表观活化能; A 为指前因子。

$\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 拟合直线的相关系数 $r=0.996\ 5$, 计算得到 $E=67.72\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg A=8.20\ \text{s}^{-1}$ 。

2.2.2 Flynn-Wall-Ozawa 法

Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法^[7]也是用来分析动力学参数的常用方法之一,公式如下

$$\lg \beta = \lg\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.456\ 7 \frac{E}{RT}, \quad (3)$$

式中: α 为转化率; $G(\alpha)$ 为反应机理函数的积分形式; T 为对应转化率下的温度。

由式(3)可知,在不同的升温速率下,选取相同的转化率 α , 式(3)中的 $G(\alpha)$ 为该转化率下的恒定值,此时 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 呈线性关系,通过直线的斜率和截距可以求出对应转化率 α 下的 E , 由此对每一个 α 可以求出对应的 E 值。不同转化率下拟合直线如图 2, 计算结果见表 2。

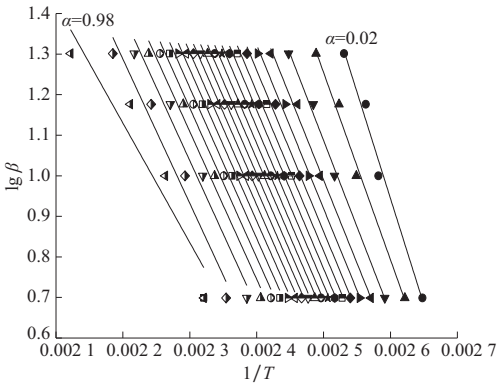


图 2 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 的线性回归曲线
Fig. 2 Relationship of $\lg \beta$ vs. $1/T$

表 2 由 FWO 法计算的 AFG-90/THPA 固化反应的 E 和 A
Tab. 2 E and A for the curing reaction of AFG-90/THPA obtained by FWO method

α	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A/\text{s}^{-1}$	r	α	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A/\text{s}^{-1}$	r
0.02	95.40	11.55	0.988 7	0.55	69.43	8.48	0.994 8
0.05	84.04	10.14	0.994 0	0.60	69.02	8.43	0.994 3
0.10	77.49	9.34	0.996 4	0.65	68.52	8.38	0.993 7
0.15	76.68	9.01	0.996 3	0.70	68.03	8.32	0.993 0
0.20	73.37	8.87	0.996 2	0.75	67.61	8.27	0.991 7
0.25	72.40	8.77	0.996 0	0.80	67.06	8.20	0.990 3
0.30	71.40	8.66	0.995 4	0.85	66.25	8.10	0.987 9
0.35	71.16	8.65	0.995 7	0.90	65.72	8.03	0.983 6
0.40	70.60	8.59	0.995 6	0.95	64.75	7.89	0.975 9
0.45	70.25	8.56	0.995 3	0.98	53.62	6.56	0.930 6
0.50	69.83	8.52	0.995 1				

从表 2 中可以看出, AFG-90/THPA 体系在固化过程中, 表观活化能呈下降趋势, 这是因为随着反应的进行, 体系放出热量越多, 反应更易继续进行, 因此表观活化能降低. 其表观活化能的平均值为 $E_{\text{FWO}} = 70.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.2.3 固化反应的机理函数

Šatava 法通过 $\lg G(\alpha)$ 与 $1/T$ 的拟合直线对 40 种动力学机理函数进行筛选^[8-9], 如果只有一个 $G(\alpha)$ 满足线性关系, 则这一个 $G(\alpha)$ 就是最概然机理函数, 若有多个 $G(\alpha)$ 满足线性关系, 则选择 $E \approx E_{\text{FWO}}$ 条件的 $G(\alpha)$ 为最概然机理函数.

Šatava-Šesták 方程^[10]

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{AE}{R\beta} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}. \quad (4)$$

通过计算发现, 40 种动力学机理函数中, 有 14 种函数满足线性关系, 这 14 种机理函数中, $E_{15} = 72.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $E_{\text{FWO}} = 70.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 最接近, 故经 Šatava 法筛选, Avrami-Erofeev 方程(15)为 AFG-90/THPA 固化体系的最概然机理函数.

为了对最概然机理函数验证, 将 Avrami-Erofeev 方程拟合曲线与实验曲线对比, 结果见图 3, 连续曲线为实验曲线, 分散点为动力学模拟的数据点. 从图 3 中可见, 动力学模拟与实验曲线的匹配良好, 说明 Avrami-Erofeev 方程为 AFG-90/THPA 固化体系的最概然机理函数.

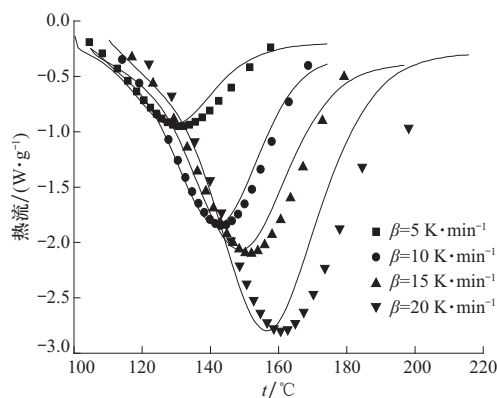


图 3 实验和通过固化反应动力学模型计算得出的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of experimental values and computed values applied curing kinetics model

表 3 为由实验曲线及拟合曲线得到的动力学参数, E 和 $\lg A$ 采用 Kissinger 法计算. 从表 3 中可以看出, 实验曲线与拟合曲线的动力学参数在误差范围之内, 说明得到出的最概然机理函数具有合理性.

表 3 实验曲线和拟合曲线的动力学参数对比

Tab. 3 Kinetic parameters of experimental curves and fitted curves

AFG-90/THPA	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A/\text{s}^{-1}$
实验曲线	67.72	8.20
拟合曲线	60.94	7.24

AFG-90/THPA 体系固化反应机理函数的微分形式

$$f(\alpha) = \frac{4}{3}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}. \quad (5)$$

固化反应机理函数可以用来预测固化反应过程中的反应程度与固化时间的关系, 用于对各种自定义温度程序进行反应过程的推算, 为保证产品质量以及工艺优化提供理论依据^[11].

2.2.4 固化工艺参数的确定

① 固化温度.

环氧树脂的固化通常采用多阶段固化, 固化温度一般通过对非等温 DSC 不同升温速率下的特征温度, 即凝胶温度、固化温度和后固化温度外推至恒温情况得到^[12].

将表 1 中的 $m_{\text{phr}} = 100$ 的 AFG-90/THPA 的数据做不同升温速率下的 $t-\beta$ 曲线, 将不同升温速率下的特征温度外推至 $\beta = 0$ 的等温情况, 表 4 是外推得到的固化温度.

表 4 $m_{\text{phr}} = 100$ 的 AFG-90/THPA 体系固化温度

Tab. 4 Curing temperatures of AFG-90/THPA system ($m_{\text{phr}} = 100$)

$t_i/^\circ\text{C}$	$t_p/^\circ\text{C}$	$t_f/^\circ\text{C}$
98.1	122.0	140.8

综合考虑实验与表 4 的结果, 确定 AFG-90/THPA 体系固化工艺中凝胶温度为 100°C 、固化温度为 125°C 、不进行后固化操作.

② 固化时间.

非模型法是利用不同固化度下不同表观活化能计算等温固化温度下固化时间与固化度的关系, 该计算结果与实际结果符合很好^[13], 故采用非模型法确定固化时间.

非模型等温固化固化时间与固化度的关系为

$$t_\alpha = \int_0^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{R}T\right) dT / \left[\beta \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{R}T_{\text{iso}}\right)\right], \quad (6)$$

式中: t_α 为固化度达到 α 时所需的时间; β 为升温速

率; T_{α} 为 β 升温速率下固化度达到 α 时温度; T_{iso} 为等温固化温度; T_p 为不同升温速率下的固化温度; $E(\alpha)$ 为固化度 α 时的活化能.

图 4 为 AFG-90/THPA 体系在固化温度 125 °C 等温固化时的 $t-\alpha$ 曲线, 由图 4 可知随着固化时间的增加, 固化度先缓慢上升, 后上升较快, 这与表观活化能的变化有关. 图 4 中固化度达到 80% 左右的时间为 25 min 左右. 但随着固化的进行, 体系玻璃化效应明显, 链段运动困难, 因此固化度达到 100% 需要的时间远大于 25 min. 综合考虑上述计算结果与实验, 最终确定 $m_{phr} = 100$ 的 AFG-90/THPA 体系固化工艺为 100 °C、1.0 h, 125 °C、2.5 h.

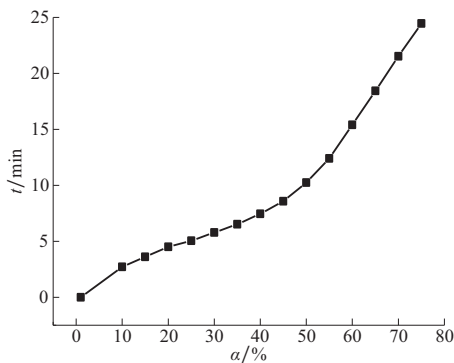


图 4 125 °C 等温固化 AFG-90/THPA 体系 $t-\alpha$ 曲线
Fig. 4 Curve of t vs. α for isothermally curing of AFG-90/THPA system at 125 °C

2.3 固体浮力材料性能

① 密度.

表 5 为 AFG-90/THPA 体系和固体浮力材料的实测密度. 浮力材料的理论密度计算为 $0.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 实际密度比理论密度稍低. 制备过程中可能存在的气泡会降低密度, HGM 的破碎会增大材料的密度. 因此浮力材料密度与理论存在的差距主要由上述两种因素造成的.

表 5 固体浮力材料密度

Tab. 5 Density of solid buoyancy material

试样	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
AFG-90/THPA	1.27
固体浮力材料	0.90

② 形貌.

图 5 为添加 HGM 的固体浮力材料的 SEM 图. 从图 5 中可以看出 HGM 在树脂基体中分布均匀. 粒径较小的 HGM 与树脂基体粘结稳定, 而粒径较

大的 HGM 破碎较多, 这可能是由于 HGM 在与树脂基体混合搅拌时未发生破碎现象, 而在制样的过程中破碎所致.

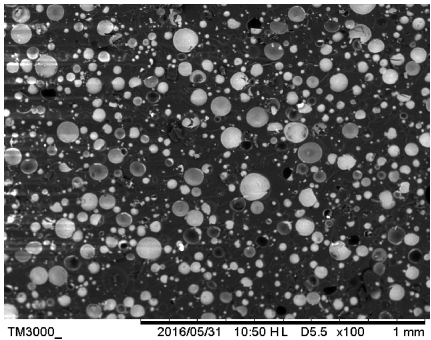


图 5 添加 HGM 的固体浮力材料的 SEM
Fig. 5 SEM image of solid buoyant material with HGM

③ 压缩性能.

表 6 为压缩性能测试结果. 由表 6 可知与 AFG-90/THPA 体系基体相比, 添加 40% HGM 的固体浮力材料的压缩强度有所降低, 这是由于 HGM 强度小、材料中存在气泡、HGM 与基体树脂黏结性较差所致.

表 6 固体浮力材料压缩强度

Tab. 6 Compressive strength of solid buoyancy material

试样	E/MPa			
	1	2	3	平均
AFG-90/THPA	135.0	134.1	131.3	133.5
固体浮力材料	113.1	112.8	113.2	113.0

3 结 论

采用非等温 DSC 法研究了 AFG-90/THPA 体系的固化反应动力学及机理, 确定了固化工艺, 制备出添加空心玻璃微珠(HGM)的固体浮力材料, 进行了性能表征. 得出以下结论:

- ① AFG-90 与 THPA 的最佳质量比为 1 : 1;
- ② 由 Kissinger 法计算的 AFG-90/THPA 固化反应的表观活化能 E 为 $67.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $\lg A$ 为 8.20 s^{-1} ; 最概然机理函数的微分表达式为 $f(\alpha) = \frac{4}{3}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$;
- ③ $m_{phr} = 100$ 的 AFG-90/THPA 体系的固化工艺为 100 °C、1.0 h 和 125 °C、2.5 h;
- ④ 添加 HGM 既降低了固体浮力材料的密度, 也降低了固体浮力材料的压缩强度.

参考文献:

- [1] 陈先,周媛,卢伟. 固体浮力材料[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
Chen Xian,Zhou Yuan,Lu Wei. Solid buoyancy material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011. (in Chinese)
- [2] 陈平,刘胜平,王德忠. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
Chen Ping,Liu Shengping,Wang Dezhong. Epoxy resin and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press,2011. (in Chinese)
- [3] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,1991.
Hu Rongzu,Shi Qizhen. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing:Science Press,1991. (in Chinese)
- [4] 盛江峰,陈雁芳,琚小双,等. 非等温 DSC 法研究环氧树脂固化反应动力学过程[J]. 中国胶粘剂,2013(6):9-12.
Sheng Jiangfeng, Chen Yanfang, Ju Xiaoshuang, et al. Curing reaction kinetics process of epoxy resin investigated by non-isothermal DSC method [J]. China Adhesives,2013(6):9-12. (in Chinese)
- [5] 李孝兰. 环氧/酸酐体系固化制度的优化及性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2012.
Li Xiaolan. Study on the optimization of curing system and properties for expoy/anhydride system[D]. Wuhan : Wuhan University of Technology,2012. (in Chinese)
- [6] Kissinger E D. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Anal Chem,1957,29(11):1702-1706.
- [7] Jimenez A, Berenguer V, Lopez J, et al. Thermal-degradation study of poly(vinyl chloride): kinetic analysis of thermogravimetric data[J]. Journal of Applied Polymer Science,1993,50:1565-1573.
- [8] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2001.
Hu Rongzu, Gao Shengli, Zhao Fengqi, et al. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2001. (in Chinese)
- [9] Šatava V. Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces[J]. Thermochimica Acta, 1971, 2(5): 423-428.
- [10] Škvára F, Šesták J. Computer calculation of the mechanism and associated kinetic data using a non-isothermal integral method[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,1975,8:477-489.
- [11] 牛海霞,周涛,张爱民,等. 耐热苈型环氧树脂的非等温固化动力学[J]. 功能高分子学报,2007,12:358-363.
Niu Haixia,Zhou Tao,Zhang Aimin, et al. Non-isothermal curing kinetics of thermal resistance epoxy resin containing fluorine[J]. Journal of Functional Polymers, 2007,12:358-363. (in Chinese)
- [12] 张雅. 结构吸一体化环氧树脂复合材料的制备及表征[D]. 北京:北京理工大学,2014.
Zhang Ya. Preparation and characterization of epoxy resin composites with structural and absorbing properties combined[D]. Beijing:Beijing Institute of Technology,2014. (in Chinese)
- [13] 范永忠,孙康,吴人洁. 热固性树脂固化的非模型反应动力学研究[J]. 高分子材料科学与工程,2001,17(1):60-63.
Fan Yongzhong, Sun Kang, Wu Renjie. Study on the non-model method of thermosetting resin curing kinetics [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2001,17(1):60-63. (in Chinese)

(责任编辑:李兵)