



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113683856 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202010419228.X

(22) 申请日 2020.05.18

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113683856 A

(43) 申请公布日 2021.11.23

(73) 专利权人 中国科学院理化技术研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村东路29号

(72) 发明人 潘顺龙 张敬杰 杨岩峰

(74) 专利代理机构 北京正理专利代理有限公司
11257

专利代理师 赵晓丹

(51) Int. Cl.

C08L 51/08 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/5435 (2006.01)

C08K 5/5425 (2006.01)

C08K 5/544 (2006.01)

C08K 7/28 (2006.01)

C08F 283/10 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 212/36 (2006.01)

C08F 226/06 (2006.01)

C08F 218/18 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103085191 A, 2013.05.08

CN 110628180 A, 2019.12.31

CN 101985528 A, 2011.03.16

CN 104449419 A, 2015.03.25

US 2015187459 A1, 2015.07.02

审查员 周俊

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种轻质高强固体浮力材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种轻质高强固体浮力材料,包括如下重量份的原料:182.06-472.25份聚合物基材体系和50-100份空心玻璃微珠;所述聚合物基材体系的粘度为100-500mPa·s,包括100份环氧乙烯基酯树脂,20-100份环氧化聚丁二烯,20-80份交联剂,20-100份交联单体,15-70份固化剂,5-20份引发剂,0.05-0.2份促进剂,0.01-0.05份阻聚剂,2份表面处理剂;所述空心玻璃微珠的粒径为10-150 μm,密度为0.10-0.30g/cm³,耐压强度为2-20MPa。该固体浮力材料具有高的空心玻璃微珠的填充率、高模量及优异的机加工性能,是适用于4000米以浅深度的轻质高强固体浮力材料。

1. 一种轻质高强固体浮力材料,其特征在于,包括如下重量份的原料:

182.06-472.25份聚合物基材体系和50-100份空心玻璃微珠;

所述聚合物基材体系的粘度为100-500mPa·s,包括100份环氧乙烯基酯树脂,20-100份环氧化聚丁二烯,20-80份交联剂,20-100份交联单体,15-70份固化剂,5-20份引发剂,0.05-0.2份促进剂,0.01-0.05份阻聚剂,2份表面处理剂;

所述空心玻璃微珠的粒径为10-150 μm ,密度为0.10-0.30g/cm³,耐压强度为2-20MPa;

所述空心玻璃微珠按体积占比计算,包括10-30%的粒径为80-150 μm 的大球,50-70%的粒径为50-80 μm 的中球以及10-20%的粒径为10-50 μm 的小球;

所述交联单体选自丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸正丁酯,丙烯酸叔丁酯中的一种;

所述表面处理剂为硅烷偶联剂;

所述轻质高强固体浮力材料的制备方法包括如下步骤:

(1) 将环氧乙烯基酯树脂、环氧化聚丁二烯、交联剂、交联单体、固化剂混合均匀,在搅拌状态下加入引发剂、促进剂、阻聚剂和表面处理剂;移入真空搅拌机中,抽真空至-0.08~-0.1MPa,高速搅拌;接着加入空心玻璃微珠,抽真空至-0.08~-0.1MPa,持续搅拌至混合均匀,得真空混合物料;

(2) 将真空混合物料浇注至经过脱模剂处理的模具中,置于高频真空振动箱内,抽真空至-0.08~-0.1MPa,振动进行脱泡、致密化处理;然后程序控制加热固化、脱模、去除表层,得固体浮力材料。

2. 根据权利要求1所述的轻质高强固体浮力材料,其特征在于,所述环氧乙烯基酯树脂选自双酚A型环氧乙烯基酯树脂,酚醛型环氧乙烯基酯树脂,氨基甲酸酯型环氧乙烯基酯树脂中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的轻质高强固体浮力材料,其特征在于,所述交联剂选自二乙烯基苯,邻苯二甲酸二烯丙酯,三聚氰酸三烯丙酯中的一种。

4. 根据权利要求1所述的轻质高强固体浮力材料,其特征在于,所述固化剂选自甲基四氢邻苯二甲酸酐,甲基六氢邻苯二甲酸酐中的一种。

5. 根据权利要求1所述的轻质高强固体浮力材料,其特征在于,所述引发剂选自叔丁基过氧化氢,过氧化甲基异丁基酮,异丙基苯过氧化氢,过氧化二叔丁基,过氧化二异丙苯,过氧化二月桂酰,过氧化二碳酸二环己酯,过氧化特戊酸叔丁酯,过氧化甲乙酮,过氧化环己酮中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的轻质高强固体浮力材料,其特征在于,所述促进剂为异辛酸钴或环烷酸钴。

7. 根据权利要求1所述的轻质高强固体浮力材料,其特征在于,所述阻聚剂为对苯醌,对苯二酚,叔丁基对苯二酚,2,6-二叔丁基-4-甲酚中的一种。

8. 根据权利要求1所述的轻质高强固体浮力材料,其特征在于,所述硅烷偶联剂选自 γ -氨丙基三甲氧基硅烷,3-氨丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷,3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的一种。

9. 一种如权利要求1-8任一所述轻质高强固体浮力材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将环氧乙烯基酯树脂、环氧化聚丁二烯、交联剂、交联单体、固化剂混合均匀,在搅

拌状态下加入引发剂、促进剂、阻聚剂和表面处理剂；移入真空搅拌机中，抽真空至 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$ ，高速搅拌；接着加入空心玻璃微珠，抽真空至 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$ ，持续搅拌至混合均匀，得真空混合物料；

(2) 将真空混合物料浇注至经过脱模剂处理的模具中，置于高频真空振动箱内，抽真空至 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$ ，振动进行脱泡、致密化处理；然后程序控制加热固化、脱模、去除表层，得固体浮力材料。

10. 根据权利要求9所述的制备方法，其特征在于，所述高频真空振动箱内的振动频率为 $2000\text{--}10000\text{ Hz}$ ，振动时间为 $3\text{--}5\text{min}$ 。

11. 根据权利要求9所述的制备方法，其特征在于，所述程序控制加热固化包括：温度 $25\text{--}60^{\circ}\text{C}$ 下保持 $6\text{--}48\text{h}$ 的预固化阶段，温度 $150\text{--}180^{\circ}\text{C}$ 下保持 $2\text{--}12\text{h}$ 的后固化阶段，以及降温速率为 $2\text{--}5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温阶段。

一种轻质高强固体浮力材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及特殊材料领域。更具体地,涉及一种轻质高强固体浮力材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 固体浮力材料是海洋勘察及海洋工程中最普遍应用的一种材料,也是深潜器六大关键技术之一。

[0003] 固体浮力材料的性能要求主要为耐压强度及密度。耐压强度与材料应用水深相关,密度则与材料能提供的浮力大小相关。在4000米以浅的海域应用中,因为环境水压较低,因此密度是更为关键的性能指标。密度越小,固体浮力材料提供的浮力越大,也越有利于水下装置有效载荷的增大及制造成本的降低。因此,有效降低浅海用固体浮力材料的密度,一直是其研发的关键。

[0004] 为了降低密度,部分专利采用空心玻璃微珠复配有机空心球的方法,通过添加密度更轻的填料,获得低密度的固体浮力材料。乔英杰等(CN104448719A)采用有机无机空心微球复配的方法,制备出密度 $0.40 \sim 0.45\text{g/cm}^3$ 的固体浮力材料。钟东南等(CN106905662A)等以发泡聚合物微球、空心玻璃微珠为填充材料,制备出密度 $0.25 \sim 0.30\text{g/cm}^3$ 的固体浮力材料。

[0005] 除此以外,提高空心球填充率也是常用的手段。为此,需要在添加空心玻璃微珠的基础上,再引入中空塑料球或毫米级复合空心球来实现。例如,吴新锋等(CN104059334A、CN109651765A)就在体系中加入厘米级碳纤维增强环氧树脂空心球,从而获得密度在 $0.45 \sim 0.57\text{g/cm}^3$,抗压强度达到 $20 \sim 40\text{MPa}$ 的固体浮力材料,可在1000~3000米海洋环境中使用。虽然现有的制备方法可获得低密度的固体浮力材料,但聚合物空心微球的加入往往会降低材料的模量,水分子容易在压力下逐渐渗入材料内部,吸水率不断增高,导致固体浮力材料在水下长期工作时容易产生浮力损失,严重时甚至出现安全问题。毫米级或厘米级空心球的加入则会导致固体浮力材料的机加工性能丧失,只能直接浇注成型。因此,需要开发一种既不损失固体浮力材料的模量和机加工性能,又能实现低密度的轻质高强的固体浮力材料。

发明内容

[0006] 本发明的一个目的在于提供一种轻质高强固体浮力材料,采用低密度、低粘度的环氧乙烯基酯树脂体系,既有利于固体浮力材料密度的降低,也有利于固体浮力材料中空玻璃微珠填充率的提高,同时选用大、中、小三种粒径级配的空心玻璃微珠,配合高频真空脱泡技术,获得低密度、模量不损失的轻质高强的适用于深度为4000米以浅的固体浮力材料。

[0007] 本发明的另一个目的在于提供一种轻质高强固体浮力材料的制备方法。

[0008] 为达到上述目的,本发明采用下述技术方案:

[0009] 第一方面,本发明提供一种轻质高强固体浮力材料,包括如下重量份的原料:

[0010] 182.06-472.25份聚合物基材体系和50-100份空心玻璃微珠;

[0011] 所述聚合物基材体系的粘度为100-500mPa·s,包括100份环氧乙烯基酯树脂,20-100份环氧化聚丁二烯,20-80份交联剂,20-100份交联单体,15-70份固化剂,5-20份引发剂,0.05-0.2份促进剂,0.01-0.05份阻聚剂,2份表面处理剂;

[0012] 所述空心玻璃微珠的粒径为10-150 μm ,密度为0.10-0.30g/cm³,耐压强度为2-20MPa。

[0013] 本发明采用低粘度、低密度的聚合物基材体系,该体系由环氧乙烯基酯树脂、环氧化聚丁二烯、交联剂、交联单体、固化剂、引发剂、促进剂、阻聚剂及表面处理剂等构成。该体系通过加入较大量的低粘度交联剂及交联单体,有效降低了体系粘度,控制在100~500mPa·s;体系中通过引入低密度的环氧化聚丁二烯及交联单体,也有效地降低了固化物密度,其值为0.95~1.0g/cm³;低粘度、低密度的聚合物基材体系的采用为轻质高强固体浮力材料的制备奠定了良好的基础。

[0014] 可选地,所述空心玻璃微珠按体积占比计算,包括10-30%的粒径为80-150 μm 的大球,50-70%的粒径为50-80 μm 的中球以及10-20%的粒径为10-50 μm 的小球。

[0015] 选用不同粒径大小的空心玻璃微珠并调整其搭配比例,有利于提高微珠的堆积能力,进而提高其填充率。在高频振动过程中,空心玻璃微珠表面张力被破坏,不同粒径微珠间发生团聚的可能性减小,有利于微珠的堆积;同时低粘度的聚合物基材体系配合不同粒径的空心玻璃微珠,使得气泡向表面迁移并脱出,有利于获得不含气泡缺陷的固体浮力材料,增强其耐压强度。

[0016] 可选地,所述环氧乙烯基酯树脂选自双酚A型环氧乙烯基酯树脂,酚醛型环氧乙烯基酯树脂,氨基甲酸酯型环氧乙烯基酯树脂中的至少一种。

[0017] 可选地,所述交联剂选自二乙烯基苯,邻苯二甲酸二烯丙酯,三聚氰酸三烯丙酯中的一种。

[0018] 可选地,所述交联单体选自丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸正丁酯,丙烯酸叔丁酯中的一种。

[0019] 可选地,所述固化剂选自甲基四氢邻苯二甲酸酐,甲基六氢邻苯二甲酸酐中的一种。

[0020] 可选地,所述引发剂选自叔丁基过氧化氢,过氧化甲基异丁基酮,异丙基苯过氧化氢,过氧化二叔丁基,过氧化二异丙苯,过氧化二月桂酰,过氧化二碳酸二环己酯,过氧化特戊酸叔丁酯,过氧化甲乙酮,过氧化环己酮中的至少一种。

[0021] 可选地,所述促进剂为异辛酸钴或环烷酸钴;

[0022] 可选地,所述阻聚剂为对苯醌,对苯二酚,叔丁基对苯二酚,2,6-二叔丁基-4-甲酚中的一种。

[0023] 可选地,所述表面处理剂为硅烷偶联剂,选自 γ -氨丙基三甲氧基硅烷,3-氨丙基三乙氧基硅烷,3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷,3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的一种。

[0024] 第二方面,本发明提供一种所述轻质高强固体浮力材料的制备方法,包括如下步骤:

[0025] (1) 将环氧乙烯基酯树脂、环氧化聚丁二烯、交联剂、交联单体、固化剂混合均匀,在搅拌状态下加入引发剂、促进剂、阻聚剂和表面处理剂;移入真空搅拌机中,抽真空至 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,高速搅拌;接着加入空心玻璃微珠,抽真空至 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,持续搅拌至混合均匀,得真空混合物料;

[0026] (2) 将真空混合物料浇注至经过脱模剂处理的模具中,置于高频真空振动箱内,抽真空至 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,振动进行脱泡、致密化处理;然后程序控制加热固化、脱模、去除表层,得固体浮力材料。

[0027] 可选地,所述高频真空振动箱内的振动频率为 $2000-10000\text{Hz}$,振动时间为 $3-5\text{min}$;

[0028] 可选地,所述程序控制加热固化包括:温度 $25-60^{\circ}\text{C}$ 下保持 $6-48\text{h}$ 的预固化阶段,温度 $150-180^{\circ}\text{C}$ 下保持 $2-12\text{h}$ 的后固化阶段,以及降温速率为 $2-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温阶段。

[0029] 制备过程中,本发明还采用高频振动真空脱泡技术,当它与低粘度聚合物体系及高堆积能力的空心玻璃微珠体系相结合,可以实现空心玻璃微珠在聚合物中的高填充,获得微珠致密堆积的材料,也促使微气泡的充分排除泡,获得无气泡等缺陷的产品。

[0030] 本发明的有益效果如下:

[0031] 本发明提供一种轻质高强固体浮力材料,选用低密度、低粘度的聚合物基材体系,搭配特定比例的不同粒径的空心玻璃微珠,并采用高频真空振动的方法来制备,在加速气泡脱离,避免材料因气泡而产生缺陷的同时,提高了空心玻璃微珠的填充率,保证了材料的高模量及机加工性能,获得了轻质高强的适用于 4000米 以浅深度的固体浮力材料。

具体实施方式

[0032] 为使本发明的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合具体实施例对本发明实施方式作进一步地详细描述。

[0033] 实施例

[0034] 实施例1

[0035] 称取 100 份双酚A型环氧乙烯基酯树脂, 100 份环氧化聚丁二烯, 80 份二乙烯基苯, 100 份丙烯酸叔丁酯, 70 份甲基六氢邻苯二甲酸酐在高速搅拌机下充分混合。然后,将 20 份过氧化甲乙酮、 0.2 份异辛酸钴、 0.05 份对苯二酚、 2 份3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷加入上述混合物中,搅拌 10min 。将搅拌好的混合物加入真空搅拌机,抽真空,使真空度达到 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,持续搅拌 20min ,得到真空预混料。真空预混料的粘度为 $500\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0036] 将平均粒径为 $100\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 的大、中、小三种空心玻璃微珠按 $10:70:20$ 的体积比进行级配,获得平均密度为 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、耐压强度 20MPa 的微珠体系。将 100 份级配后的微珠体系加入真空预混料中,抽真空,使得搅拌釜中真空度达到 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,持续低速搅拌 40min ,使得空心玻璃微珠和物料充分混合,得到真空混合物料。真空混合物料的粘度为 $5000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0037] 利用挤出机将搅拌釜中的真空混合物料挤出浇注到经过脱模剂处理的模具中,然后将装有真空混合物料的模具置于特制的高频振动真空箱内,进行致密化、脱泡处理。真空箱抽真空达到 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,随后开启高频振动,振动频率为 5000Hz ,振动 3min 。

[0038] 将装有脱泡处理后的物料的模具置于鼓风干燥箱中,采用程序控温加热固化。预固化阶段温度 25°C ,保持 48h ;后固化温度 180°C ,保持 12h ;降温阶段速率控制在 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0039] 将固化成型的模块从模具中顶出,得到固体浮力材料毛坯块,利用机加工去除表层,获得表面平整光滑的固体浮力材料。

[0040] 按照上述方法制备的固体浮力材料密度为 $0.48\text{g}/\text{cm}^3$,模量为 3.0GPa ,具有优异的机加工性能,可进行切割、钻孔等机加工。另外,聚合物基材体系固化物密度为 $0.97\text{g}/\text{cm}^3$,空心玻璃微珠密度 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$,经计算可知空心玻璃微珠的体积填充率为68%。

[0041] 制备的固体浮力材料密度为 $0.48\text{g}/\text{cm}^3$,破坏强度为 68MPa ,在同等密度下耐压强度相比现有技术有明显提高。

[0042] 实施例2

[0043] 称取100份氨基甲酸酯型环氧乙烯基酯树脂,20份环氧化聚丁二烯,20份三聚氰酸三烯丙酯,50份丙烯酸正丁酯,15份甲基四氢邻苯二甲酸酐在高速搅拌机下充分混合。然后,将10份过氧化二碳酸二环己酯、0.1份环烷酸钴、0.01份对苯二酚、2份3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷加入上述混合物中,搅拌5min。将搅拌好的混合物加入真空搅拌机,抽真空,使真空度达到 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,持续搅拌20min,得到真空预混料。真空预混料的粘度为 $100\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0044] 将平均粒径为 $120\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 的大、中、小三种空心玻璃微珠按20:60:20的体积比进行级配,获得平均密度为 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 、耐压强度 10MPa 的微珠体系。将50份级配后的微珠体系加入真空预混料中,抽真空,使得搅拌釜中真空度达到 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,持续低速搅拌40min,使得空心玻璃微珠和物料充分混合,得到真空混合物料。真空混合物料的粘度为 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0045] 利用挤出机将搅拌釜中的真空混合物料挤出浇注到经过脱模剂处理的模具中,然后将装有真空混合物料的模具置于特制的高频振动真空箱内,进行致密化、脱泡处理。真空箱抽真空达到 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,随后开启高频振动,振动频率为 10000Hz ,振动10min。

[0046] 将装有脱泡处理后的物料的模具置于鼓风干燥箱中,采用程序控温加热固化。预固化阶段温度 60°C ,保持6h;后固化温度 150°C ,保持4h;降温阶段速率控制在 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0047] 将固化成型的模块从模具中顶出,得到固体浮力材料毛坯块,利用机加工去除表层,获得表面平整光滑的固体浮力材料。

[0048] 按照上述方法制备的固体浮力材料密度为 $0.40\text{g}/\text{cm}^3$,模量为 2.5GPa ,具有优异的机加工性能,可进行切割、钻孔等机加工。环氧乙烯基酯树脂体系固化物密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$,空心玻璃微珠密度 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$,经计算可知空心玻璃微珠的体积填充率为70%。

[0049] 制备的固体浮力材料密度为 $0.40\text{g}/\text{cm}^3$,破坏强度为 38MPa ,在同等密度下耐压强度相比现有技术有明显提高。

[0050] 实施例3

[0051] 称取100份酚醛型环氧乙烯基酯树脂,100份环氧化聚丁二烯,20份邻苯二甲酸二烯丙酯,100份丙烯酸甲酯,70份甲基六氢邻苯二甲酸酐在高速搅拌机下充分混合。然后,将10份过氧化二碳酸二环己酯,0.05份环烷酸钴、0.02份对苯二酚、2份 γ -氨丙基三甲氧基硅烷加入上述混合物中,搅拌5min。将搅拌好的混合物加入真空搅拌机,抽真空,使真空度达到 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,持续搅拌20min,得到真空预混料。真空预混料的粘度为 $300\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0052] 将平均粒径为 $120\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 的大、中、小三种空心玻璃微珠按30:50:20的体积比进行级配,获得平均密度为 $0.12\text{g}/\text{cm}^3$ 、耐压强度 5MPa 的微珠体系。将50份级配后的微珠

体系加入真空预混料中,抽真空,使得搅拌釜中真空度达到 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,持续低速搅拌40min,使得空心玻璃微珠和物料充分混合,得到真空混合物料。真空混合物料的粘度为 $3000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0053] 利用挤出机将搅拌釜中的真空混合物料挤出浇注到经过脱模剂处理的模具中,然后将装有真空混合物料的模具置于特制的高频振动真空箱内,进行致密化、脱泡处理。真空箱抽真空达到 $-0.08 \sim -0.1\text{MPa}$,随后开启高频振动,振动频率为 10000Hz ,振动5min。

[0054] 将装有脱泡处理后的物料的模具置于鼓风干燥箱中,采用程序控温加热固化。预固化阶段温度 50°C ,保持24h;后固化温度 180°C ,保持8h;降温阶段速率控制在 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0055] 将固化成型的模块从模具中顶出,得到固体浮力材料毛坯块,利用机加工去除表层,获得表面平整光滑的固体浮力材料。

[0056] 按照上述方法制备的固体浮力材料密度为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$,模量为 2.0GPa ,具有优异的机加工性能,可进行切割、钻孔等机加工。环氧乙烯基酯树脂体系固化物密度为 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$,空心玻璃微珠密度 $0.12\text{g}/\text{cm}^3$,经计算可知空心玻璃微珠的体积填充率为72%。

[0057] 制备的固体浮力材料密度为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$,破坏强度为 20MPa ,在同等密度下耐压强度相比现有技术有明显提高。

[0058] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定,对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动,这里无法对所有的实施方式予以穷举,凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。