



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101709130 B

(45) 授权公告日 2011.05.18

(21) 申请号 200910230160.4

C08K 13/04 (2006.01)

(22) 申请日 2009.11.19

C08J 9/10 (2006.01)

(73) 专利权人 海洋化工研究院

C08J 9/14 (2006.01)

地址 266071 山东省青岛市市南区金湖路 4 号

B63C 11/00 (2006.01)

审查员 肖刚

(72) 发明人 陈先 汪杰 吴则华 周媛
梁忠旭

(74) 专利代理机构 青岛联智专利商标事务所有
限公司 37101

代理人 崔滨生

(51) Int. Cl.

C08L 33/22 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

C08L 63/02 (2006.01)

C08L 63/04 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

超低密度固体浮力材料及制作方法

(57) 摘要

本发明提供了一种超低密度固体浮力材料及制作方法,可以解决现有技术存在的密度不够低所带来的问题。浮力材料中的芯材包括以下重量份组分:甲基丙烯腈 50 ~ 100、甲基丙烯酸 40 ~ 70、引发剂 0.2 ~ 0.4、发泡剂 1 ~ 10、交联剂 0.1 ~ 5。用聚甲基丙烯酰亚胺硬质泡沫材料做固体浮力材料的芯材,可以降低固体浮力材料的密度和吸水率,提高固体浮力材料的抗压强度,再用阻水材料为固体浮力材料的面材,防止芯材与水直接接触,降低吸水率,对固体浮力材料形成双重作用。根据本发明的制作方法,可制作出总体密度最小可达到 $0.12\text{g}/\text{cm}^3$,抗压大于 1MPa,压缩强度大于 1.5MPa,吸水率低于 1% 的超低密度固体浮力材料。

1. 一种超低密度固体浮力材料,包括面材和芯材,其特征在于:所述芯材为聚甲基丙烯酸亚胺硬质泡沫材料,所述聚甲基丙烯酸亚胺硬质泡沫材料由以下重量份原料制成:

甲基丙烯腈 50 ~ 100 份
甲基丙烯酸 40 ~ 70 份
引发剂 0.2 ~ 0.4 份
发泡剂 1 ~ 10 份
交联剂 0.1 ~ 5 份;

所述面材由以下重量份原料制成:

环氧树脂 80 ~ 100 份
催化剂 0.3 ~ 2 份
分散剂 0.1 ~ 5 份
固化剂 30 ~ 40 份
增韧剂 10 ~ 20 份
稀释剂 0.2 ~ 10 份
中空微珠 40 ~ 100 份
偶联剂 0.1 ~ 3 份。

2. 根据权利要求1所述的一种超低密度固体浮力材料,其特征在于:所述引发剂选用过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯,或偶氮二异丁腈中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种超低密度固体浮力材料,其特征在于:所述发泡剂选用N,N-二甲基甲酰胺、异丁醇、叔丁醇、戊醇或己醇中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的一种超低密度固体浮力材料,其特征在于:所述交联剂选用甲基丙烯酸烯丙酯,或氧化镁中的至少一种。

5. 根据权利要求1至4中任意一项权利要求所述的一种超低密度固体浮力材料,其特征在于:所述聚甲基丙烯酸亚胺硬质泡沫材料为闭孔结构。

6. 根据权利要求1所述的一种超低密度固体浮力材料,其特征在于:所述环氧树脂选用双酚A型、酚醛型,或脂环族型中的其中一种;

所述催化剂选用2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚,三乙醇胺,三氟化硼-单乙胺络合物;所述分散剂选用Dispers630;所述固化剂选用聚酰胺类,或改性胺类;

7. 根据权利要求1所述的一种超低密度固体浮力材料,其特征在于:所述增韧剂选用聚硫橡胶、液体丁腈橡胶,或丁羟中的一种或几种;所述稀释剂选用苯基缩水甘油醚,或丁基缩水甘油醚;

8. 根据权利要求1所述的一种超低密度固体浮力材料,其特征在于:所述中空微珠选择用耐压的空心玻璃微珠;所述偶联剂选用脂肪酸氯化铬类、硅烷类,或钛酸酯类中的一种或几种。

9. 一种权利要求1所述超低密度固体浮力材料的制作方法,其特征在于:所述方法按照下列步骤进行:

①、按照权利要求1所述聚甲基丙烯酸亚胺硬质泡沫材料的重量份原料配比;

②、将上述各组分充分混合搅拌均匀,注入密封的模具中,放到40 ~ 60℃温水浴中加热2 ~ 3天,形成均匀的共聚物;

③、接着脱模将共聚物放到 90 ~ 120℃烘箱中预热 1 ~ 2h,接着在 180 ~ 220℃下发泡 1 ~ 2h,再经过 155℃ -165℃的烘箱中热处理 4-6h 就可得到聚甲基丙烯酰亚胺硬质泡沫材料;

④、按照权利要求 1 所述面材的重量份原料配比,采用刮腻子的方法,把芯材表面的泡孔填平。

超低密度固体浮力材料及制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有超低密度的固体浮力材料,适用于为浅海水下调查和水下潜器及相关用途的水下仪器设备提供浮力。

背景技术

[0002] 近年来,随着我国海洋科学、海洋技术的不断进步,海洋科研、海洋资源调查、海洋仪器设备研试等项目对固体浮力材料性能提出了更高要求,迫切需要低密度、低吸水率、高耐压强度的固体浮力材料,保证以最小的固体浮力材料的外型尺寸对设备提供足够的浮力,提高设备的有效载荷。公知已用于水深 500m 的低密度固体浮力材料,国外已研制出的有美国海军应用科学院试验室研制的固体浮力材料,其密度为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$,抗压强度为 5.5Mpa;美国洛克希德导弹空间公司研制的固体浮力材料,其密度为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$,压缩强度为 5.6Mpa。国外这两家单位生产的固体浮力材料都是用于 500m 水深,但是这两种材料的密度都不够低。国内 80 年代,哈尔滨船舶工程学院采用在环氧树脂中填充直径 3-5mm 的空心玻璃小球,制成了密度为 $0.58\text{g}/\text{cm}^3$,抗压 5.5Mpa 的固体浮力材料。90 年代初期,海洋化工研究院采用化学发泡的工艺研制出密度小于 $0.33\text{g}/\text{cm}^3$,抗压 5.5MPa,吸水率小于 1% 的固体浮力材料。后来,海洋化工研究院还研制出具有微珠/泡孔复合结构的固体浮力材料,用于浅海的密度最低可达 $0.28\text{g}/\text{cm}^3$,压缩强度为 7.5Mpa。目前,总的来说国内生产服务浅海的固体浮力材料的密度还是不够低。

[0003] 中国专利 CN85106037A 介绍了一种浮力材料,是用电厂废弃的粉煤灰中提取的空心玻璃微珠作为填充材料,用环氧树脂粘接而成,制得浮力材料的密度为 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。耐压 6Mpa,此种浮力材料的缺点是密度偏大,材料不具有可加工性。

[0004] 中国专利 CN200410030821.6 介绍了一种用化学发泡法制备的固体浮力材料,材料用化学泡沫材料作为芯材,外表包敷阻水层而成。材料的密度小于 $0.33\text{g}/\text{cm}^3$,抗压强度达到 5.5MPa。该专利缺点是该专利制的泡沫材料的泡孔大部分为开孔,芯材的吸水率较大,如果阻水层有破损,该材料将失去提供浮力的作用,甚至可能成为水下潜器的负担,另外该材料在服务浅海水深时,该专利制的固体浮力材料密度不够低。

[0005] 在公知技术中,服务浅海的固体浮力材料的密度都不够低,制备的固体浮力材料的密度很难达到比 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ 还要小的密度,技术上遇到了瓶颈。因此,提供一种服务浅海的超低密度固体浮力材料对海洋事业的发展有着重要的作用。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种超低密度固体浮力材料及制作方法,它可以解决现有技术存在的密度不够低所带来的问题。

[0007] 本发明的目的是要提供一种超低密度固体浮力材料及制作方法,其总体密度最小可达到 $0.12\text{g}/\text{cm}^3$,抗压大于 1MPa,压缩强度大于 1.5MPa,吸水率低于 1%,该材料可以采用锯,刨,车,磨,钻等加工方法,将制得标准模块按图纸的要求加工成各种形状,以满足应用

需要。

[0008] 为了达到解决上述技术问题的目的,本发明的技术方案是,一种超低密度固体浮力材料,包括面材和芯材,其特征在于:所述芯材为聚甲基丙烯酸酞亚胺硬质泡沫材料,所述聚甲基丙烯酸酞亚胺硬质泡沫材料包括以下重量份组分:

[0009] 甲基丙烯腈 50 ~ 100 份

[0010] 甲基丙烯酸 40 ~ 70 份

[0011] 引发剂 0.2 ~ 0.4 份

[0012] 发泡剂 1 ~ 10 份

[0013] 交联剂 0.1 ~ 5 份。

[0014] 所述引发剂选用过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二苯甲酰,或偶氮二异丁腈中的至少一种。

[0015] 所述发泡剂选用 N, N- 二甲基甲酰胺、异丁醇、叔丁醇、戊醇或己醇中的一种或几种。

[0016] 所述交联剂选用甲基丙烯酸烯丙酯,或氧化镁中的至少一种。

[0017] 所述面材包括以下重量份组分:

[0018] 环氧树脂 80 ~ 100 份

[0019] 催化剂 0.3 ~ 2 份

[0020] 分散剂 0.1 ~ 5 份

[0021] 固化剂 30 ~ 40 份

[0022] 增韧剂 10 ~ 20 份

[0023] 稀释剂 0.2 ~ 10 份

[0024] 中空微珠 40 ~ 100 份

[0025] 偶联剂 0.1 ~ 3 份。

[0026] 所述环氧树脂选用双酚 A 型、酚醛型,或脂环族型中的其中一种;

[0027] 所述催化剂选用 2,4,6- 三(二甲胺基甲基)苯酚,三乙醇胺,三氟化硼-单乙胺络合物。

[0028] 所述分散剂选用高分子量不饱和聚羧酸与胺衍生物生成的盐,如 Dispers630;

[0029] 所述固化剂选用多元胺型、改性胺型,或酸酐型中的一种或几种。

[0030] 所述增韧剂选用聚硫橡胶、液体丁腈橡胶,或丁羟中的一种或几种;

[0031] 所述稀释剂选用苯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚等各类缩水甘油醚。

[0032] 所述中空微珠选择用耐压的空心玻璃微珠;

[0033] 所述偶联剂选用脂肪酸氯化铬类、硅烷类,或钛酸酯类中的一种或几种。

[0034] 所述制作方法按照下列步骤进行:

[0035] ①、按照上述聚甲基丙烯酸酞亚胺硬质泡沫材料的重量份组分配比;

[0036] ②、将上述各组分充分混合搅拌均匀,注入密封的模具中,放到 40 ~ 60℃ 温水浴中加热 2 ~ 3 天,形成均匀的共聚物;

[0037] ③、接着脱模将共聚物放到 90 ~ 120℃ 烘箱中预热 1 ~ 2h,接着在 180 ~ 220℃ 下发泡 1 ~ 2h,再经过 155℃ -165℃ 的烘箱中热处理 4-6h 就可得到聚甲基丙烯酸酞亚胺硬质泡沫材料;

[0038] ④、按照上述面材的重量份组分配比,采用刮腻子方法,把芯材表面的泡孔填平。

[0039] 本发明经过大量反复实验,发现用聚甲基丙烯酸酞亚胺硬质泡沫材料做固体浮力材料的芯材,可以大幅度地降低固体浮力材料的密度和吸水率,提高固体浮力材料的抗压强度,再用阻水材料为固体浮力材料的面材,防止芯材与水直接接触,降低吸水率,对固体浮力材料形成双重作用。

[0040] 本发明使用的聚甲基丙烯酸酞亚胺硬质泡沫浮力材料,其泡孔之间有泡孔壁相隔,泡孔呈多面体结构,孔径均匀。

[0041] 所述闭孔结构的聚甲基丙烯酸酞亚胺硬质泡沫材料包括以下重量份组分:

[0042] 甲基丙烯腈 50 ~ 100

[0043] 甲基丙烯酸 40 ~ 70

[0044] 引发剂 0.2 ~ 0.4

[0045] 发泡剂 1 ~ 10

[0046] 交联剂 0.1 ~ 5。

[0047] 将上述各组分充分混合搅拌均匀,注入密封的模具中,放到 40 ~ 60℃温水浴中加热 2 ~ 3 天,形成均匀的共聚板。接着脱模将共聚板放到 90 ~ 120℃烘箱中预热 1 ~ 2h,接着在 180 ~ 220℃下发泡 1 ~ 2h,再经过 160℃的烘箱中热处理就可得到聚甲基丙烯酸酞亚胺泡沫材料。

[0048] 所述的甲基丙烯腈提供反应的氰基,甲基丙烯酸提供反应的羧基,氰基和羧基分子间重排生成六元酞亚胺环结构。酞亚胺环结构可提高芯材的力学性能、耐压强度、压缩强度。

[0049] 所述的引发剂是为了使甲基丙烯腈和甲基丙烯酸发生反应生成酞亚胺环结构。可选用过氧化物或偶氮化合物,根据需要引发剂可单独使用过氧化物或偶氮化合物,也可混合使用,但是用量不宜过多,以免反应太快或爆聚,用量也不宜太少,否则反应不能进行或泡沫性能不好。本发明引发剂可选用过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二苯甲酰、偶氮二异丁腈。

[0050] 所述发泡剂应根据其在泡沫生成过程中的作用和成品的性能而定,本发明要求 220℃以下能分解或气化的小分子物质都可以,例如:N,N-二甲基甲酰胺、异丁醇、叔丁醇、戊醇和己醇。

[0051] 所述的交联剂是使聚甲基丙烯酸酞亚胺预聚体分子之间产生交联,使分子结构由线型转变成网型或体型,提高聚甲基丙烯酸酞亚胺泡沫的物理力学性能。但是芯材的密度会跟随着交联剂用量的增加而增加,芯材泡孔的平均孔径随着交联剂用量的增加而减小,而芯材的压缩强度、抗压强度增加。所以,合适的交联剂用量对泡沫性能起着关键性作用。交联剂可选用甲基丙烯酸烯丙酯,氧化镁。

[0052] 超低密度固体浮力材料的面材主要解决阻水性和在性能上与芯材的匹配性,除了需要一定的耐压强度、耐水渗透性外,还需要一定的弹性以起到保护芯材、缓冲压力、转换能量的作用。

[0053] 本发明的面材主要解决芯材表面泡孔的吸水问题,采用刮腻子方法,把芯材表面的泡孔填上,在芯材表面起到阻水、抗压的效果。所述的环氧树脂作为粘接剂,可选用:双

酚 A 型、酚醛型、脂环族型等,例如 E-44, E-51 等。

[0054] 所述的催化剂在于加速固化剂与环氧树脂的反应,缩短工艺过程的时间,可根据不同的固化剂,采用不同的催化剂。如 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚,三乙醇胺,三氟化硼-单乙胺络合物等。

[0055] 所述的分散剂在于减弱微珠之间的相互作用,增加了微珠在环氧树脂中的润湿性和分散稳定性,以获得更小的颗粒尺寸及比较均匀的粒径分布,使材料具有优良的性能。

[0056] 本发明所述的固化剂与环氧树脂在室温条件下进行固化反应,生成立体网状结构的产物,才会显现出各种优良的性能。可选用聚酰胺类固化剂,或改性胺类固化剂如商品牌号 T-31。

[0057] 所述的增韧剂主要是对环氧树脂进行改性,本发明采用的增韧改性剂可以为聚硫橡胶、液体丁腈橡胶、丁羟等。

[0058] 所述的稀释剂主要用来降低环氧胶粘剂体系的黏度,溶解、分散,改善胶液的涂布性和流动性,延长使用寿命的作用。可选用苯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚。

[0059] 所述的中空微珠的作用是降低面材的密度,可选择用耐压的空心玻璃微珠。

[0060] 所述的偶联剂的作用是使胶接面更耐介质、耐水、耐老化、综合性能更佳。可选用:脂肪酸氯化铬类、硅烷类、钛酸酯类。

[0061] 本发明的芯材是用聚甲基丙烯酰亚胺硬质泡沫材料作为芯材,聚甲基丙烯酰亚胺硬质泡沫材料是一种轻质、耐压、闭孔的硬质泡沫材料,泡孔为 100% 闭孔结构,这样就降低了芯材的吸水率。聚甲基丙烯酰亚胺硬质泡沫材料具有比同样作为固体浮力材料的聚氨酯-环氧硬质泡沫材料更高的比强度、比模量,它完全可满足用户对固体浮力材料的高强度密度比的要求。

[0062] 本发明的固体浮力材料的芯材具有可加工性,可以按照用户的要求加工成各种形状,在成型后的芯材表面采用刮腻子方法把面材涂覆在芯材的表面。

[0063] 本发明的超低密度固体浮力材料只能用于浅海的水下机器人,海床基测量仪,潜艇拖曳天线等方面。

具体实施方式

[0064] 表 1:实施例 1

[0065]

芯材实施例 1	重量份
甲基丙烯腈	50
甲基丙烯酸	50
过氧化苯甲酸叔丁酯	0.2
过氧化二苯甲酰	0.05

偶氮二异丁腈	0
异丁醇	4
N,N- 二甲基甲酰胺	0.1
氧化镁	1.5
甲基丙烯酸烯丙酯	0
合计	105.85
密度	0.08g/cm ³
耐静水压	1MPa
吸水率	8%

[0066] 实施例 1 是采用 50 份甲基丙烯腈, 50 份甲基丙烯酸, 0.2 份过氧化苯甲酸叔丁酯和 0.05 份过氧化二苯甲酰, 再加入 4 份的异丁醇和 0.1 份的 N,N- 二甲基甲酰胺, 以及 1.5 份的氧化镁, 混合搅拌均匀后, 注入密封的模具中, 在 50℃ 水浴中 2 天半, 形成共聚物, 共聚物在 200℃ 发泡 2 小时, 再经过 160℃ 的烘箱中热处理 4.5h, 形成硬质泡沫材料, 其密度为 0.08g/cm³, 耐静水压 1MPa, 保压 1 小时芯材的吸水率为 8%。再采用刮腻子, 把面材涂覆在芯材的表面, 把芯材表面的泡孔填平即可, 其中面材在芯材表面起到阻水、抗压的效果。面材厚度约 1-2mm。这样就可得到总体密度 ≤ 0.12g/cm³ 的固体浮力材料。

[0067] 表 2 : 实施例 2

[0068]

芯材实施例 2	重量份
甲基丙烯腈	50
甲基丙烯酸	50
过氧化苯甲酸叔丁酯	0.15
过氧化二苯甲酰	0.15
偶氮二异丁腈	0
异丁醇	3

N, N- 二甲基甲酰胺	0.1
氧化镁	1.5
甲基丙烯酸烯丙酯	0.3
合计	105.2
密度	0.18g/cm ³
耐静水压	3MPa
吸水率	6.9%

[0069] 实施例 2 是采用 50 份甲基丙烯酸, 50 份甲基丙烯腈, 0.15 份过氧化苯甲酸叔丁酯和 0.15 份过氧化二苯甲酰, 再加入 3 份的异丁醇和 0.1 份的 N, N- 二甲基甲酰胺, 以及 1.5 份的氧化镁和 0.5 份甲基丙烯酸烯丙酯, 混合搅拌均匀后, 注入密封的模具中, 放到 55℃ 温水浴中加热 2 天, 形成均匀的共聚物; 共聚物在 210℃ 发泡 2 小时, 再经过 162℃ 的烘箱中热处理 5h, 形成硬质泡沫材料, 其密度为 0.18g/cm³。耐静水压 3MPa, 保压 1 小时芯材的吸水率为 6.9%。再采用刮腻子的方法, 把面材涂覆在芯材的表面, 把芯材表面的泡孔填平即可, 其中面材在芯材表面起到阻水、抗压的效果。面材厚度约 1-2mm。这样就可得到总体密度 ≤ 0.22g/cm³ 的固体浮力材料。

[0070] 表 3 : 实施例 3

[0071]

芯材实施例 3	重量份
甲基丙烯腈	50
甲基丙烯酸	50
过氧化苯甲酸叔丁酯	0.2
过氧化二苯甲酰	0
偶氮二异丁腈	0.2
异丁醇	2
N, N- 二甲基甲酰胺	0.1

氧化镁	1.5
甲基丙烯酸烯丙酯	0.5
合计	104.5
密度	0.25g/cm ³
耐静水压	5MPa
吸水率	8.5%

[0072] 实施例3是采用50份甲基丙烯酸,50份甲基丙烯腈,0.2份过氧化苯甲酸叔丁酯和0.2份偶氮二异丁腈,再加入2份的异丁醇和0.1份的N,N-二甲基甲酰胺,以及1.5份的氧化镁和0.5份甲基丙烯酸烯丙酯,混合搅拌均匀后,注入密封的模具中,放到60℃温水中加热3天,形成均匀的共聚物;共聚物在210℃发泡2小时,再经过160℃的烘箱中热处理5.5h,形成硬质泡沫材料,其密度为0.25g/cm³。耐静水压5MPa,保压1小时芯材的吸水率为8.5%。再采用刮腻子方法,把面材涂覆在芯材的表面,把芯材表面的泡孔填平即可,其中面材在芯材表面起到阻水、抗压的效果。面材厚度约1-2mm。这样就得到总体密度≤0.28g/cm³的固体浮力材料。

[0073] 通过是实施例1、2、3可看出,本发明超低密度固体浮力材料中的芯材制作的所需的原材料种类和工艺方法较多,需要大量的实验才能获得比较可靠的配方,得到所需的密度。

[0074] 在制作过程中,可以根据需要通过模具形成甲基丙烯酸和甲基丙烯腈的共聚板,所述共聚板的形状可以为板块状。

[0075] 表4超低密度固体浮力材料面材的配方及性能

原料	重量份	
	1#	2#
环氧树脂 E-44	100	
环氧树脂 E-51		100
催化剂 DMP30	0.4	0.5
分散剂 Dispers630	1	1
固化剂 T-31	40	35
聚硫橡胶 PS121	20	30
苯基缩水甘油醚	2	2
中空微珠	40	40

[0076]

[0077]

偶联剂 KH550	2	2
密度	0.7 g/cm ³	0.65 g/cm ³
耐静水压	>10Mpa	>10Mpa
吸水率	<1%	<1%

[0078] 本发明的面材主要解决芯材表面泡孔的吸水问题,采用刮腻子方法,把芯材表面的泡孔填平,在芯材表面起到阻水、抗压的效果。面材厚度约 1-2mm。

[0079] 在上述实施例中,各组分的单位为 g。

[0080] 通过表 4 知,面材用于浅海的可靠性是相当高的,但是面材的密度相对比较大,因此固体浮力材料的总体密度主要与面材的涂覆的厚度有关。对于服务不同水深的固体浮力材料,本发明采用不同密度的芯材,服务 100 米水深的固体浮力材料,芯材采用密度为 0.08g/cm³,由于芯材本身就能耐压 1MPa,所以只需采用刮腻子方法,用面材填满芯材表面的泡孔即可,就能达到降低芯材的吸水率,起到阻水的目的,而固体浮力材料的总体密度 ≤ 0.12g/cm³,真正体现了材料的超低密度。对于服务 300 米水深选用芯材密度为 0.18g/cm³,处理芯材表面后固体浮力材料的总体密度 ≤ 0.22g/cm³,对于服务 500 米水深选用芯材密度为 0.25g/cm³,处理芯材表面后固体浮力材料的总体密度 ≤ 0.28g/cm³,本发明的低密度是其它现有技术制作的固体浮力材料所达不到的。本发明最大适用水深大约为 500 米。

[0081] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。