

无规聚丙烯填充母料技术的理论基础

文婉元 吴大诚 石殿英

[内容提要] 无规聚丙烯填充母料技术是作者之一(文婉元)在1978年的一项重要发明。近来,我们对母料及有关共混体的结构、形态和性质(尤其是流变性质)作了比较系统的研究,为全面推广和应用此项发明提供了必要的理论基础,本文是此项工作的扼要总结。

引言

聚丙烯(PP)具有良好的综合性能,可采用传统的高聚物加工方法和设备,能生产塑料、薄膜和纤维制品;加之,丙烯为炼油厂中石油裂解的副产物,来源充足,价格低廉,聚合工艺简单,设备要求不高,用低压聚乙烯的设备即可。聚丙烯可生产的品种范围很广,满足市场需要的适应性强。由于这些因素,聚丙烯产品自问世以来,一直以较高速度增长^[1-3]。

无规聚丙烯(APP)是生产全同立构聚丙烯的副产物。从聚合产品中分离出APP是必要的工序,对保证出厂聚丙烯产品的基本性质具有重大作用。但分离后所得的APP过去被认为是废物,由于难燃,熔体粘度又较普通油类高得多,须用特制的燃烧炉焚烧。这样一来,除需增加设备和厂房外,还浪费了物质和增加了空气污染。

自1978年以来,文婉元对此问题进行了研究,提出了一种独创的解决办法,将APP与重质碳酸钙(CaCO_3)和其它辅助成分用适当的技术制成填充母料(简称无规母料或APP母料),再与等规聚丙烯或其它高聚物制成共混体产品,在制造打包带、扁丝编织袋、撕裂膜、泡沫人造革、表面涂饰油漆制品、中空制品和电器制品等方面都取得了成功,为国家创造和节约了大量的财富。

无规聚丙烯填充母料技术的成功,是由于原料和节能等项的利润十分可观,而且在改善加工性能的同时,又保持了制品的性能,有些方面甚至有所提高。加工性能属于流变学研究,而制品最主要的力

学性能属于断裂力学研究,这两类宏观性质又是由各组分及其共混体的结构和形态所决定。在本项工作中,对各种模型或实用共混体系的结构—性质,作了比较系统的研究。

无规和等规聚丙烯的基本性质

聚丙烯分子主链上存在不对称的碳原子,它可采取d型或l型空间构型。若长链分子中,每一单元中的不对称碳原子全部为d型或全部为l型,称为全同立构聚丙烯;若在长链中d、l型规则交替出现,称为间同立构(或间规)聚丙烯;反之,若d、l型出现完全是随机的,则称为无规立构(无规)聚丙烯。应当注意,在同一长链上,往往同时存在立构规整性不同的区段,例如一段为全同立构,而另一段为无规立构,此种分子链称之为立构嵌段。

由于分子立体化学结构的规整性,等规PP容易发生结晶。通常,立体规整性(等规度)愈高,高聚体的结晶度也愈高,由此制得的产品性能更加优良。PP在一般条件下形成 α 型结晶,即单斜晶系结晶。图1是PP的X射线衍射图,可以看出这是典型的结晶图谱。PP的差示扫描量热测定(DSC)图谱见图2。由此可以清楚地看出在室温附近的玻璃化转变温度 T_g 和在高温的熔点 T_m 。由DSC测出的熔点 T_m 与样品的热历史有很大关系,当结晶化温度愈高、结晶时间愈长时,样品的 T_m 也愈高,其范围为150—185℃。有时由于热处理条件不同,尤其当结晶尚未完成时冷却,未结晶部分随后再结晶,于是出现第二吸热峰。

工业生产中的APP,通常是聚合工序产品用己

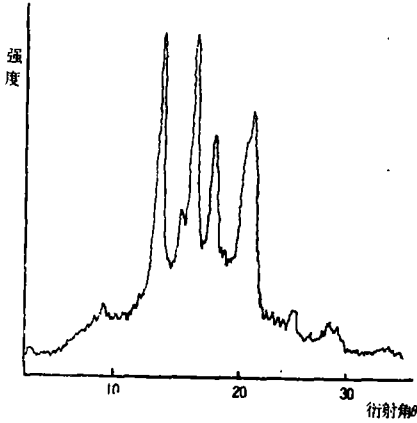


图1 PP的X射线衍射图谱

烷萃取所得的成分,干燥后呈橡胶状。APP与PP不同,分子链的立体结构不规整妨碍了结晶。但是,在APP中,某些分子链可能存在有少量嵌段形式的全同立构链段,也可能存在可萃取的低分子量全同立构链。APP样品的X射线衍射(图3)和DSC图谱(图4)均证明了其中仍有少量结晶。由图3可见,APP的X射线衍射图谱中,出现的主要是非晶态高聚物特征的弥散峰,但是仍有较弱的结晶峰出现。与此相应,由图4可见,DSC图谱中微弱的熔化峰说明的确有微晶存在于样品中。根据

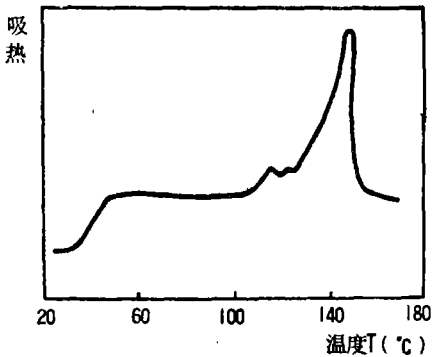


图2 PP的DSC图谱

DSC图中求得的熔化热估计,无规样品中的结晶部分小于3—5%。我们的实验表明,除室温附近的主玻璃化转变温度 T_g 外,还在较低温度(约 -28°C)出现较弱的转变,与其他作者观察到聚丙烯存在多重玻璃化转变的现象相似。所观察到的两种 T_g ,他们称之为上或下玻璃化转变温度^[4]。

根据文献报道^[5],立构嵌段和无规聚丙烯的熔点 T_m 大大低于全同立构化合物的 T_m 。由我们的实

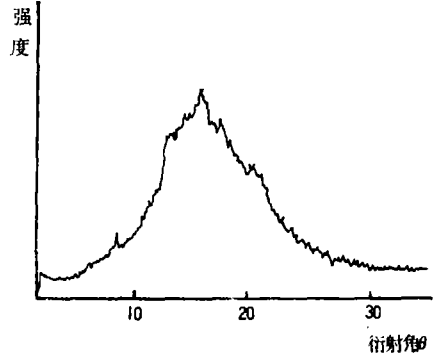


图3 APP的X射线衍射图谱

验可知,这是不确切的。既然,无规聚丙烯完全不能结晶,显然无熔点可言。由溶剂所萃取出的样品结晶部分含量虽少,但其熔点基本上与等规体的熔点相同。

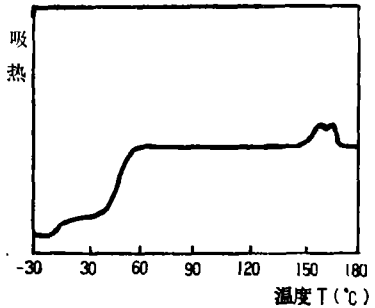


图4 APP的DSC图谱

聚丙烯共混体的基本性质

PP—APP共混体的X射线衍射如图5所示。由此图与图1比较,各结晶衍射峰的位置在实验误差范围内无变化,由此说明,在各共混体中,晶胞参数并没有变化。PP—APP母料X射线衍射图谱(图6),也与此类似,只是因母料中碳酸钙的特征峰太强,使得衍射图形状看来差异很大。根据图5中晶体衍射峰和非晶体弥散峰的面积之比,可估算出结晶度,共混体结晶度与共混体中等规PP的含量基本上呈线性关系(图7)。

同样,我们也采用DSC对上述两类共混体作了系统测定。由DSC测定,可以确定出共混体的 T_g 、 T_m 和熔化热 ΔH 随共混体组成的改变,分别绘于图8—10。结晶高聚物的熔化热 ΔH 也是其结晶度大小的表征,图中 ΔH 与等规PP含量的线性关系与图7是一致的。正如前面指出,这里的 T_g 实际只是

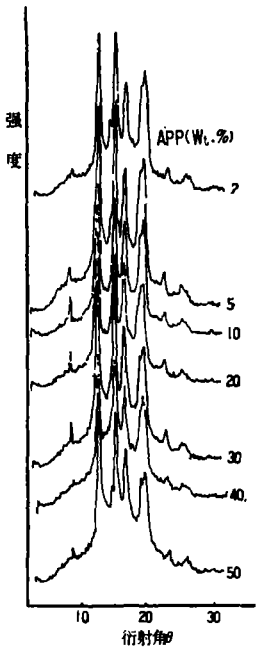


图5 PP—APP共混体的X射线衍射图谱

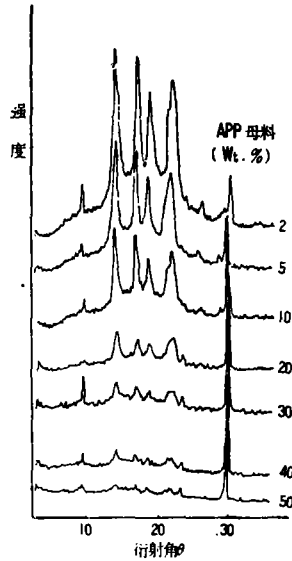


图6 PP—APP母料共混体的X射线衍射图谱

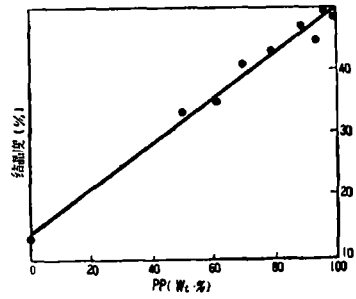


图7 PP—APP共混体的结晶度随组成的变化

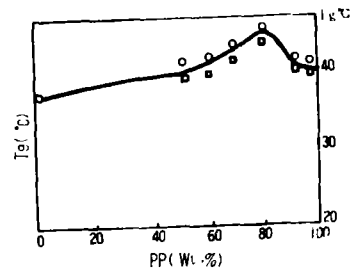


图8 PP—APP和PP—APP母料共混体的玻璃化温度 T_g 随组成的变化

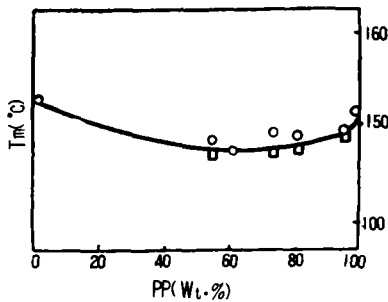


图9 PP—APP和PP—APP母料共混体的熔点 T_m 随组成的变化

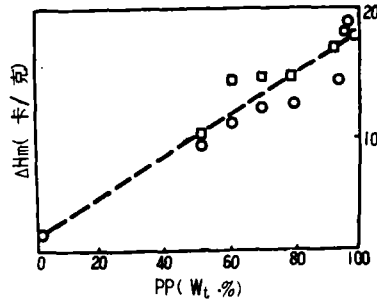


图10 PP—APP和PP—APP母料共混体的熔化热 ΔH_m 随组成的变化

上玻璃化转变温度，理论上它主要由结晶度所决定，但是实验结果通常也比较散乱^[4]。十分有趣的是， T_g 并不随共混体中APP含量的减少而单调下降，也说明APP在共混体中会起增塑作用的假设是没有根据的。

由共混体的X射线衍射和DSC结果可知，APP或母料中的碳酸钙均没有改变等规聚丙烯的晶型，共混体的结晶度随等规部分含量减少而线性降低，说明这种共混体中各组分基本上是机械混合的。但由DSC仅能检测出一种 T_g ，其原因是PP和APP的上玻璃化温度相当接近，实际上不能区分。

无规聚丙烯填充母料的形态

从APP母料的电镜照片清楚可见，碳酸钙粒子四周被APP包覆，即碳酸钙粒子能够较均匀分散在APP的基体中。

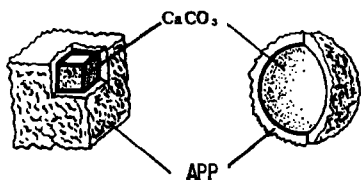
电镜照片同时表明，碳酸钙粒子的尺寸并不均一，形状也有很大差异，很难简单加以表征。此外，碳酸钙与APP形成的分散体系也远非完全均匀。作为一种简单的直观模型，我们假设碳酸钙粒子呈立方体或球体的形状，其边长或直径分别是细度250目对应的尺寸 $63\mu\text{m}$ 附近的尺寸（假设为10、

表1 母料中碳酸钙外围 APP 层的假设厚度(μm)

配料中 $\text{CaCO}_3:\text{APP}$ (wt%)	CaCO_3 粒子假设尺寸 (μm)	100	50	20
		(μm)	(μm)	(μm)
3:1		12.5	6.3	1.3
4:1		9.6	4.8	1.0
5:1		8.0	4.0	0.8
6:1		7.0	3.5	0.7

50、100 μm), 若粒子在APP中的分散是完全均匀的, 则可算出每一粒子外包复 APP 的平均假想厚度(参见图11), 此厚度决定于母料制备中 APP 与 CaCO_3 的配料关系, 如表1所示。

APP 母料的理想形态是碳酸钙粒子均匀分散在 APP 基体中, 应该避免碳酸钙粒子彼此之间的粘结。为此必须对碳酸钙粒子进行适当的预处理。在80~140 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 当切变速率较高时($\dot{\gamma}=10^2\sim 10^4\text{秒}^{-1}$), APP的熔体粘度仅为 $10^2\sim 10^3$ 泊, 比加工条件下等规聚丙烯的粘度低一个数量级。因此, 碳酸钙粒子在 APP 中远比在PP中更加容易分散。

图11 母料中APP对 CaCO_3 的均匀包复模型

聚丙烯共混体的形态

我们曾用电镜研究了PP-APP和PP-APP母料两类共混体的形态。在此基础上, 提出这些共混体的形态结构模型。由于采用溶剂刻蚀技术处理样品, 可以更清楚地表征出APP在这两类共混体中的分散形态。所研究的两种共混体从APP在PP基体中的分散的角度来看, 可以观察到APP的分散尺寸差异很大, 出现了小至 $1\mu\text{m}$ 和大至 $50\mu\text{m}$ 左右的分散“微区”。共混体物料在挤出机中配料时, 由于流场的形式极其复杂, 而且在挤出机通道中不同部

位的切变速率有很大差异, 形成不同尺寸的分散区是很容易理解的。电镜观察还表明, 在PP区域之间还有不同尺寸的微丝相连, 从某些部位还可以长出宽度很窄的微纤丛, 估计这种微纤的直径仅为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 。根据这些电镜观察, 我们可以用相互穿透网络(IN)来表征这些共混体的形态结构(见图12)。

按照双组分共混体的形态与组分含量的一般关系, 当某一组分含量很低时, 它将以“岛”的形式

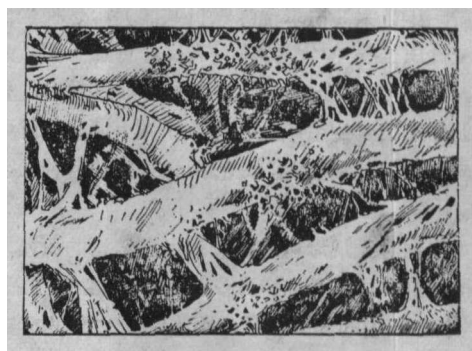


图12 PP-APP共混体的相互穿透网络(IN)结构示意图

分散在含量较多组分形成的“海”中; 即含量较多的组分为连续相, 含量较少的组分成为不连续的分散相。对于PP-APP和PP-APP母料两种共混体, 当PP与另一种组分体积分数相当时, 如上文讨论指出, 将形成两种组分均连续的IN结构, 然而, 当PP或另一种组分的含量显著偏多时, “海岛”结构的出现是必然的。当APP或APP母料的含量更多时, 它们将成为连续相, 在溶剂刻蚀实验中, 样品颗粒分散为粒子极细的悬浮液, 说明其中的PP成分不再是一种完整的网络。电镜实验表明, 这两类共混体, 当PP含量少于30%时, 将形成另一种组分为连续相的“海岛”分散体系。当PP含量占明显优势时, PP将成为连续的“海”相, APP重量分数为10%或APP填充母料重量分数为10%~50%的共混体的电镜照片清楚表示出这种结构。但是, 对于这两类PP含量较高的共混体, 很难估计出某一确切组分下将发生形态的转变, 由“海岛”结构转变为IN结构。电镜结果还表明, 甚至当APP母料含量小于10%时, 它在基体中的分散有时也极不均匀, 形成母料的连续区域, 这些缺陷在良好的加工条件和配方中必须尽量排除。

共混体的流变性质

在 高 分 子 熔 体 中，加 入 固 体 粒 子 填 料 后，通 常 导 致 粘 度 增 大，当 填 料 的 体 积 分 数 甚 大 时，这 种 效 应 十 分 明 显，从 而 对 加 工 过 程 产 生 不 利 影 响。因 此，填 充 体 的 流 变 学 研 究 是 十 分 重 要 的。但 是，根 据 大 量 生 产 实 践 的 经 验，尤 其 是 根 据 作 者 等 对 APP 母 料—PP 共 混 体 系 统 的 流 变 学 实 验 研 究，在 相 同 温 度 和 相 同 切 变 速 率 之 下，此 共 混 体 与 纯 等 规 聚 丙 烯 相 比，其 粘 度 几 乎 不 发 生 变 化（由 挤 出 机 共 混）或 稍 有 增 大（由 二 辊 炼 胶 机 共 混）。这 种 优 良 的 流 变 性 质 正 是 APP 母 料 具 有 良 好 可 加 工 性 质 的 原 因。当 加 工 APP 母 料—PP 共 混 体 时，仅 需 对 纯 聚 丙 烯 制 品 加 工 线 的 生 产 工 艺 参 数 作 微 小 调 整，就 可 以 适 应 APP 母 料 重 量 分 数 范 围 相 当 宽 的 各 种 工 艺 配 方。

根 据 对 无 规 母 料 的 组 成 和 形 态 结 构 的 研 究，我 们 得 知 这 种 体 系 是 经 特 殊 处 理 的 碳 酸 钙 粒 子 在 APP 基 体 中 的 分 散 体 系，固 体 粒 子 的 体 积 分 数 多 达 30—50%。这 种 体 系 流 动 性 质 的 非 牛 顿 特 征 有 两 个 根 源：一 方 面，APP 本 身 并 不 是 牛 顿 流 体；另 一 方 面，作 为 填 料 加 入 的 固 体 粒 子 的 体 积 分 数 相 当 高，而 且 这 种 粒 子 的 尺 寸 不 均 匀，形 状 也 各 不 相 同，使 得 体 系 的 流 变 性 质 更 为 复 杂。PP-APP、PP-APP 母 料 和 PP-CaCO₃ 这 类 共 混 体 体 系，在 结 构 上 表 现 出 更 多 样 化 的 特 征。显 然，对 这 些 复 杂 体 系 很 难 用 理 论 方 法 导 出 其 流 变 性 质 所 遵 循 的 规 律。^[6]

根 据 过 去 报 道 的 结 果，可 以 明 显 看 出，在 高 分 子 流 变 学 中 最 广 泛 采 用 的 幂 律 经 验 方 程^[7] 并 不 适 用 于 APP 母 料 的 $\tau-\dot{\gamma}$ 关 系。在 处 理 浓 悬 浮 液 或 高 分 子 糊 时，Casson 方 程 是 一 种 相 当 好 的 近 似：^[8]

$$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + K\dot{\gamma}^{1/2}$$

式 中 τ_y 是 Casson 屈 服 应 力， K 是 经 验 常 数。屈 服 应 力 与 悬 浮 粒 子 的 性 质 和 浓 度 有 很 大 关 系。我 们 首 先 用 此 方 程 处 理 了 APP 母 料 的 $\tau-\dot{\gamma}$ 关 系，得 到 了 相 关 性 很 好 的 结 果。

当 悬 浮 液 基 体 是 非 牛 顿 流 体 的 情 况，Matsumoto 等^[9] 曾 建 议 采 用 修 正 的 Casson 方 程：

$$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + K_1 (\eta/\eta_0)^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$$

式 中 η 和 η_0 分 别 是 基 体 的 表 观 粘 度 和 零 切 粘 度，吴 大 诚 等 曾 证 明，对 于 高 分 子 浓 溶 液—玻 璃 微 球 体 系，此 式 与 实 验 值 符 合 甚 好。采 用 这 种 修 正 的 Cas-

son 方 程，我 们 处 理 了 PP-CaCO₃、PP-APP 和 PP-APP 母 料 三 类 共 混 体，也 得 到 了 令 人 满 意 的 结 果，考 虑 到 零 切 粘 度 η_0 不 易 进 行 实 验 测 定，而 在 恒 定 的 温 度 下，同 一 样 品 的 聚 丙 烯 的 η_0 为 常 数，可 以 对 修 正 的 Casson 方 程 进 行 改 写：

$$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + K_2 \eta^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$$

式 中 $K_2 = K_1/\sqrt{\eta_0}$ 。显 然，用 $\tau^{1/2}$ 对 $(\eta\dot{\gamma})^{1/2}$ 作 图，无 论 基 体 是 牛 顿 流 体 还 是 非 牛 顿 流 体 都 应 得 到 直 线。

实 验 得 出 的 PP-APP 母 料 共 混 体 在 215℃ 下 的 $\tau-\dot{\gamma}$ 关 系 的 修 正 的 Casson 作 图 见 图 13。十 分 有 趣 的 是，在 同 一 温 度 下，当 APP 母 料 的 重 量 百 分 数 在 2—50% 的 范 围 内 变 化 时，共 混 体 的 修 正 Casson 作 图 几 乎 落 在 同 一 条 直 线 上，且 几 乎 与 纯 等 规 聚 丙 烯 的 $\tau-\dot{\gamma}$ 关 系 图 重 合，在 185—215℃ 的 温 度 范 围 内 均 如 此。按 修 正 的 Casson 方 程 回 归 求 出 的 τ_y 和 K_2 值 在 实 验 误 差 范 围 内 基 本 上 可 视 为 常 数，显 然，这 是 对 此 类 共 混 体 良 好 流 变 性 质 的 另 一 种 定 量 说 明。

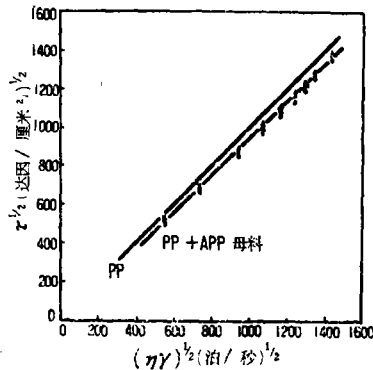


图 13 PP-APP 母 料 共 混 体 的 修 正 的 Casson 作 图 (215℃)

为 了 更 直 观 说 明 第 二 种 组 分 对 高 分 子 基 体 粘 度 的 影 响，最 好 采 用 粘 度—组 成 图。由 挤 出 机 制 得 的 PP-APP 母 料 共 混 体 的 粘 度—组 成 图 示 于 图 14。由 图 可 见，在 不 同 表 观 切 变 速 率 之 下，此 共 混 体 的 粘 度 非 且 不 随 填 料 的 加 入 而 增 大，而 稍 有 下 降，可 用 如 下 方 式 简 单 解 释 这 一 现 象。固 体 填 料 粒 子 的 加 入 的 确 会 使 体 系 粘 度 上 升，尤 其 当 填 料 浓 度 较 大 时，这 种 效 应 十 分 明 显。但 是，与 刚 性 球 在 牛 顿 液 体 中 的 悬 浮 体 系 的 粘 度 行 为 比 较，由 于 基 体 的 假 塑 性，高 分 子 填 充 体 系 的 粘 度 上 升 要 小 一 些。在 无 规 聚 丙 烯 填 充 母 料 的 场 合，填 料 外 有 一 层 低 粘 度 液 膜 (APP 熔 体)，固 体 粒 子 在 其 中 容 易 运 动，与 悬

浮的液滴相似, 这将减小流动时的能量耗散, 因而粘度上升的现象进一步受到抑制。另一方面, 母料中的APP并不会完全结合于碳酸钙, 其中有一部分将进入基体, 这相当于形成了PP-APP共混体。实验表明(图15), 这将导致粘度的下降。无规母料与高分子共混后, 形成共混体系的粘度对母料含量变化并不敏感, 正是上述因素的综合效果。十分有意义的是, 使用无规母料技术处理了数种填料, 都表现出这种效果。因此, 这里关于粘度基本恒定的行为是一种普适的现象。

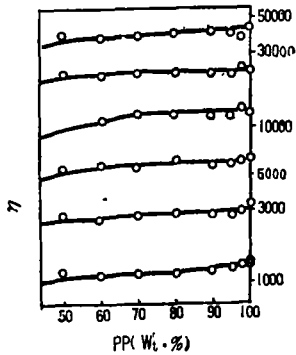


图14 PP-APP母料共混体在不同切变速率 $\dot{\gamma}$ 下的粘度 η 随组成的变化

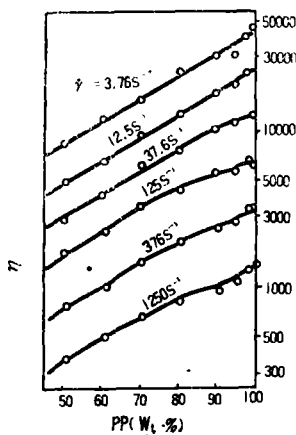


图15 PP-APP共混体在不同切变速率 $\dot{\gamma}$ 下的粘度 η 随组成的变化

制品性质

我们的实验表明, 以共混体形式在PP中添加APP或APP母料, 只会引起共混体的结晶度降低, 并不会引起熔点和玻璃化温度显著下降, 从而在适量加入母料时可保证等规聚丙烯的基本性质, 如较高强度, 热畸变温度, 不发粘等。由于填料碳酸钙的加入, 使其刚性、屈服强度, 耐燃性等有所增

大。此外, 以共混体的形式加入APP, 由于与PP接触的面积足够大, 同样能降低结晶化速率, 因而在某些中间工序中可以创造更好加工条件, 如增大拉伸倍数, 从而使最终产品得到更好的强度。

在填充塑料的制造中, 填料与高分子基体之间的粘合是极端重要的。改善填料—高分子界面的粘附性, 可以提高许多重要的力学性质。尽管填料粒子一般使填充体的抗张强度、伸长和断裂韧性减低, 但可使其冲击强度增大。曾有人指出^[10], 在粒子上覆盖一层聚合物, 可以显著改善破坏性能。由于室温下, APP基本上处于橡胶态, 因此, 橡胶—塑料共混提高冲击强度的原理在这里也可能起作用。由于纯聚丙烯制品耐冲击性能很差, 母料共混体的这种特性是十分宝贵的。十分遗憾, 无规母料所制得共混体制品的力学性质还缺乏系统数据。从断裂力学和结构—力学性质关系两方面来考查这些共混体, 是既有理论意义又有重要实用价值的课题, 有待进一步研究。

参考文献

- [1] J. Boor, Jr., Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, Academic Press, N. Y., (1979).
- [2] N. G. Gaylord and H. F. Mark, Linear and Stereoregular Polymer, Wiley, N. Y., (1959).
- [3] 高木谦行, 聚丙烯树脂, 科学出版社, (1972).
- [4] R. F. Boyer, J. Macromol. Sci. Phys. B8, 503 (1973).
- [5] С. С. Иванчев и др., Пласт. Массы, №.4, 48 (1983).
- [6] 古大治、吴大诚, 高分子填充体和共混体的切粘度, 大自然探索, 1985年1期。
- [7] R. B. Bird et al., Dynamics of Polymeric Liquids, Vol.1, Wiley, N. Y., (1977).
- [8] H. Casson, Rheology of Disperse Systems, ed. by C. C. Mill, Pergamon Press, London, (1959).
- [9] T. Matsumoto et al., Trans., Soc. Rheol. 14, 617 (1970)
- [10] G. J. Fallick et al., Proc. 22nd Ann. Tech. Conf. Reinforced Plastics Div. SPI, Section 17-E, P. 1.

THEORETICAL BASIS OF TECHNIQUE USING CaCO_3 -ATACTIC
POLYPROPYLENE MASTER BATCH IN PLASTICS PROCESSING

Wen Wanyuan

(Beijing Plastics
Industrial Company)

Wu Dacheng Shi Dianying

(Chengdu University of
Science and Technology)

Abstract

The technique of CaCO_3 -atactic polypropylene master batch is a significant invention contributed by one of us (Wen) in 1978. Recently, we have completed a systematic study on the structure, morphology, and properties (especially, rheological) of this kind of filler and its polyblends in order to give the necessary theoretical basis for popularizing the invention. This article is a summarized review of this work.

致谢：本工作蒙轻工部塑料局总工程师、中国塑料工程学会副理事长陈文瑛高级工程师的指导，北京市经委在研究经费上给予支持，许多同事热心协助各项实验，谨致谢忱。

【作者简介】文婉元：女，43岁，1964年成都工学院高分子化工系毕业。现任北京市塑料工业公司副总工程师。她负责的“无规聚丙烯填充母料的制备及应用”一科研荣获轻工业部科技成果二等奖。

石殿英，43岁，1964年成都工学院基本化工系毕业。讲师，现任成都科技大学理化中心副主任。

科技视野

海洋凹陷

水面是平的，然而在印度洋海面上却有一个深达 300 英尺的凹陷。因为这个凹陷下陷很平缓，宽度达 1200 英里，所以长期以来未被发现。最近，科学家们发现当卫星通过该处洋面上空时，其轨道稍向外凸，这表明该处的地球引力较小，由此才注意到这种水面凹陷现象。

常言道，水往低处流。当地球引力恒定时，水总是寻找最低的平面。在印度洋发现的水面凹陷正是由于引力有偏差所致。万有引力定律表明，两物体间的引力大小取决于其质量。作用于海水的引力取决于海水下方的质量大小，当海底有山时，作用于海水的引力就强。美国科罗拉多大学的地球物理

学家惠特科姆认为，海面出现凹陷说明在该处的地壳缺少一定的质量。但是，为什么出现凹陷而不是形成水峰呢？他认为，在低重力区上方的水被周围引力较高地区拉过去，故只应形成凹陷。如果在海底有大山，则会形成水峰。惠特科姆还认为，水下引力减少的原因在于，深层融熔的岩浆朝地心的流动可以拉动地壳下陷，从而减少了这部分的地壳质量。还有一种可能是，由于印度洋板块向北运动，在该处海下造成岩石洼地，恰如航行的船在海面上留下航迹一般。

李自茂

译自《Science Digest》