

文章编号: 1673-1689(2011)04-0535-07

淀粉胶粘剂接枝参数的影响因素及其压缩剪切强度的影响

王 辉, 顾正彪*, 程 力, 洪 雁, 李兆丰

(食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 以过硫酸铵(简称 APS)为引发剂, 以醋酸乙烯酯为接枝单体, 在水相介质中制备了蜡质玉米淀粉胶粘剂。研究了 APS 的添加量、接枝温度、pH、接枝共聚时间、单体滴加速度、单体与淀粉的质量比、糊化热处理程度等因素对接枝共聚反应的影响, 并研究了接枝参数与胶粘剂压缩剪切强度之间的关系。结果表明: 当 APS 的添加质量为淀粉干基质量的 1.16%、接枝温度为 70 °C、接枝共聚时间为 3.5 h、滴加速度为 0.1058 mL/(kg · s)、单体与淀粉的质量比 6:5、糊化条件 85 °C、30 min 时, 接枝百分率最高(50.83%); 接枝百分率和支链相对分子质量均对淀粉胶粘剂的压缩剪切强度有一定的影响, 且接枝百分率对蜡质玉米淀粉胶粘剂压缩剪切强度的影响比支链淀粉相对分子质量对蜡质玉米淀粉胶粘剂压缩剪切强度的影响大。

关键词: 蜡质玉米淀粉; 接枝共聚; 粘接强度

中图分类号: TS 236.9; TQ 43.1

文献标识码: A

Research on Influencing Factors of the Graft Parameters of the Starch-Based Wood Adhesive and the Relation between Grafting Parameters with Bonding Strength

WANG Hui, GU Zheng-biao*, CHENG Li, HONG Yan, LI Zhao-feng

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The waxy corn starch-based wood adhesive was prepared in aqueous medium with the APS as the initiator, the vinyl acetate as the monomer. The effects of the adding amount of APS, grafting reaction temperature, pH, grafting reaction time, dripping time of monomer, the mass ratio of monomer and starch, the degree of heat treatment temperature on the graft polymerization was studied. And the optimum conditions were acquired and listed as follows: an APS quantity of 1.16% of dry starch weight, a reacting temperature of 70 °C, an reacting time of 3.5 h, a monomer's adding rate of 0.1058 mL/(kg · s), a mass ratio between monomer with starch of 6:5 and the heat treat conditions of 85 °C/30 min, the graft ratio is largest up to 50.83%. The percent grafting and the average molecular weight of branched chain both have an good effect on the bonding strength, besides the percent grafting has a greater effect on the bonding

收稿日期: 2010-05-21

基金项目: 科技部农业科技成果转化基金项目(2008GB23600452)。

*通信作者: 顾正彪(1965—), 男, 江苏阜宁人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事淀粉化学研究。

Email: foodstarch@yahoo.cn

strength than the average molecular weight of branched chain' s.

Key words: waxy corn starch, graft polymerization, bonding strength

随着社会的不断发展、环保意识的日益增强以及石油资源的日趋短缺,合成高分子木材胶粘剂由于不易降解、资源不可再生、成本高等缺陷越来越被人们所关注。因此,以原料来源丰富、可再生、可降解且价廉易得的天然高分子资源(如淀粉等)作为主要原料生产木材胶粘剂将成为该研究领域的发展趋势^[1-2]。目前,大多数厂家为了降低成本在白胶里直接混入原淀粉或经简易处理的淀粉,但这类淀粉易回生,而回生会导致体系增稠而使胶粘剂失去流动性,因此,目前工厂中淀粉的添加量还较少。若淀粉通过接枝共聚改性改善其回生特性,则能够增加淀粉的加入量,进一步降低成本,且接枝共聚物也有一定的粘结强度。淀粉的接枝共聚物既具有多糖化合物分子间的作用力与反应性,又有合成高分子的机械与生物作用的稳定性和线性链展开能力,在胶粘剂、高分子絮凝剂、吸水材料、可降解膜和塑料等多方面的实际应用中具有优异的性能^[3]。

作者研究了工艺条件对接枝参数的影响^[4-6],并分析了接枝参数与胶粘剂强度的关系,为淀粉胶粘剂制备工艺的优化提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

DKB-501A 型超级恒温水槽:上海森信实验仪器有限公司产品;低速大容量多管离心机 RJ-LD-II B:无锡市瑞江分析仪器有限公司产品;DHG-9055A 型电热恒温鼓风干燥箱:上海一恒科技有限公司产品;万能材料试验机:深圳凯强利试验仪器有限公司产品;乌氏粘度计:上海亚太技术玻璃公司产品;pH 计:METTLER TOLEDO 公司产品;FT-IR SPECTROMETER;Thermo Electron Corporation 产品。

1.2 主要原料

蜡质玉米淀粉:工业级,秦皇岛骊华公司产品;过硫酸铵 A. R、醋酸乙烯酯 C. P、无水乙醇 A. R、丙酮 A. R、盐酸 A. R、二甲亚砜 A. R:均为国药集团化学试剂有限公司产品;对苯二酚:A. R,中国医药上海化学试剂产品。

1.3 实验方法

1.3.1 淀粉接枝醋酸乙烯酯共聚物的合成及胶粘

剂的制备 将一定量的蜡质玉米淀粉、APS 和 100 mL 0.5 mol/L 的盐酸配制成一定浓度的淀粉乳,装入配有搅拌器、回流冷凝器的四口烧瓶中,在 60℃水浴下酸解氧化一段时间后,调 pH 至 5 左右,然后升温至 70℃,温度稳定后,以一定的滴速开始滴加醋酸乙烯酯,进行接枝共聚反应,反应 1.5 h 后,补加占淀粉干基质量 0.29% 的 APS,继续进行接枝共聚反应。反应结束后(若继续升温 85℃熟化,既得淀粉胶粘剂),加入 2 mL 质量分数为 1% 的对苯二酚溶液(阻聚剂);反应物冷却至室温后用氢氧化钠溶液调节反应液的 pH 至 7.0 左右,之后再经过脱水、洗涤、干燥得到接枝共聚物粗产品。

1.3.2 接枝粗产物的提纯 称取约 5 g 的粗接枝共聚物,置于滤纸套袋内,将套袋装入索氏抽提器中,用 100 mL 丙酮抽提 48 h 以除去均聚物,回流温度在 75℃左右。提取结束后,取出接枝共聚物,放入恒温干燥箱中,105℃下干燥至恒重,得到纯接枝共聚物^[7-8]。

1.3.3 接枝支链的分离 称取约 1 g 的纯淀粉接枝共聚物于四口烧瓶中,加入 80 mL 浓度为 1.0 mol/L 的盐酸溶液,于 90℃下回流至溶液遇碘不变色为止,冷却、洗涤后将所得沉淀置于恒温干燥箱中,于 105℃下干燥至恒重,得到接枝支链^[9]。

1.3.4 接枝参数的计算^[10-11]

接枝百分率(G)= $\frac{W_2}{W_1} \times 100\%$

接枝效率(GE)= $\frac{W_2}{(W_2+W_3)} \times 100\%$

式中:W₁为淀粉接枝共聚物绝干质量,g;W₂为接枝支链绝干质量,g;W₃为均聚物绝干质量,g。

1.3.5 胶粘剂压缩剪切强度的测试 采用含水率 12%以下,密度大于 0.5 g/cm³ 的桦木边材做试片材料,交接面积为 25 mm×25 mm,涂胶量为 100 g/m²。交接面施以 0.49~0.98 MPa 的压力 48 h,解除压力在同样环境条件下放置 48 h 后备用。粘接后的木材采用万能拉力仪进行压缩剪切实验。

压缩剪切强度 σ=P/A

σ为压缩剪切强度,MPa;

P 为试样断裂时的最大载荷,N;

A 为交接部分的面积,mm²。

1.3.6 粘均相对分子质量的测定 聚合物溶液与

小分子溶液不同,在极稀的情况下,仍具有较大的粘度。粘均相对分子质量是根据 $[\eta]$ 的数据结合 Mark-Houwink 公式计算得到的^[12]。依据 Mark-Houwink 关系: $[\eta]=kM^\alpha$, k 、 α 为常数,某些溶剂下的数值能够查到,但本次试验由于 k 、 α 值查不到,故用 η 代表来表征 M 的相对大小。

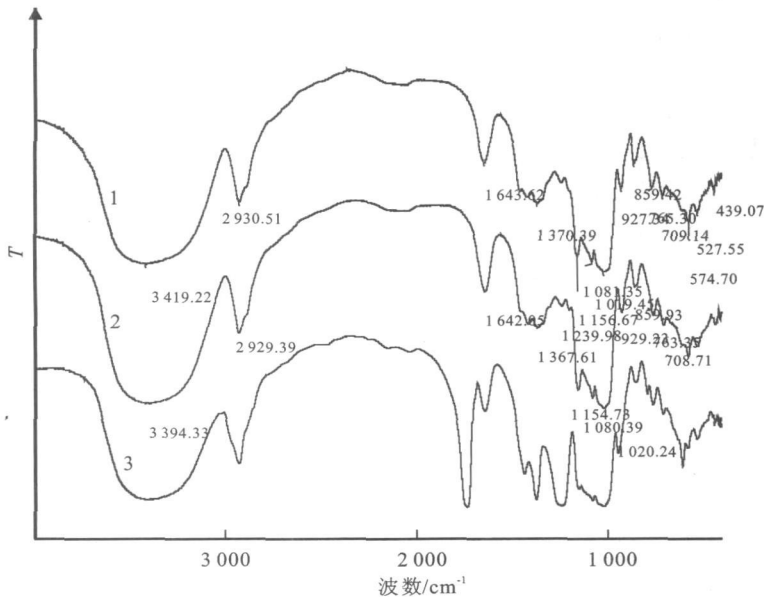
称取 0.2 g (精确至 0.000 1 g) 接枝支链试样 (1.3.3),用二甲亚砜将试样充分溶解并定容至 100 mL 容量瓶中。在 $(30\pm0.5)^\circ\text{C}$ 水浴中恒温,摇匀,用干燥的 3[#] 玻璃砂芯漏斗过滤,得到 0.002 g/mL 的试样溶液,放在恒温水浴中备用。移取一定量的溶液加入到乌氏粘度计中,恒温 30 min,测试溶液流出时间,多次测定,控制误差不超过 0.2 s,分别取平均值。

1.3.7 红外光谱分析 恒重后的蜡质玉米淀粉、酸解氧化处理的蜡质玉米淀粉及纯接枝共聚物分别 Thermo Electron Corporation 公司的 FT-IR 型红外光谱仪测量红外光谱,采用溴化钾压片法。

2 结果与讨论

2.1 接枝证明

由图 1 可以看出,蜡质玉米淀粉和酸解氧化淀粉的谱图几乎差不多,可能是因为 APS 的量比较少,氧化程度很低。但接枝淀粉的谱图在 $1\,739.57\text{ cm}^{-1}$ 有明显的尖而强的吸收峰,典型的 C=O 吸收峰,表明酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯发生了接枝共聚反应。



1-蜡质玉米淀粉, 2-酸解氧化淀粉, 3-复合变性淀粉

图 1 红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrogram

2.2 工艺条件对接枝参数的影响

2.2.1 引发剂 APS 用量对接枝共聚反应的影响

由图 2 可以看出,随着 APS 第一次添加量的增加,接枝参数 G 和 GE 均呈现先增加后降低的趋势,在淀粉干基质量分数 1.16% 处达到峰值。这是因为反应起始时随着 APS 量的增加,产生的自由基数增加,更多的淀粉活性中心被引发,淀粉与单体的接枝几率增大;但当 APS 进一步增加时,自由基生成速率增大,链终止速率亦增大,导致接枝共聚反应很早结束,大部分单体形成了均聚物。实验证明,APS 的添加量对接枝参数的影响是比较大的,当第

一次添加量为淀粉干基质量分数内 1.16% 时, G 和 GE 能够达到最大。图中, St_1/VAC 即淀粉与单体的比例, T 即反应温度, $t_{滴}$ 即单体滴加时间, $t_{反}$ 即单体反应时间,以下同此。

2.2.2 接枝温度对接枝共聚反应的影响

由图 3 可知,接枝共聚反应随着反应温度的升高, G 和 GE 均逐渐增大,当温度达到 70°C 时, G 和 GE 达到最大,之后随着温度的升高, G 和 GE 呈下降趋势。这是由于温度升高加快引发剂的分解速率,自由基产生速度加快,单体活性增加,链增长速率常数增大,促进淀粉与单体的接枝;另一方面,随着温度的升

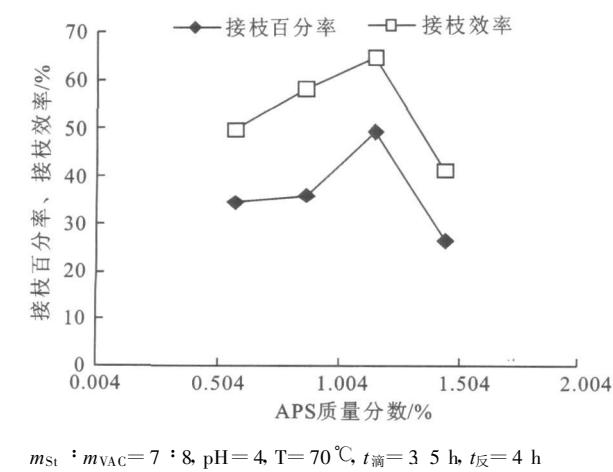


图 2 APS添加量与接枝参数的关系

Fig. 2 Relationship between APS s adding amount and graft parameter

高,淀粉分子溶胀程度增加,表面积增加,与单体接触的几率增加,接枝共聚反应速率升高。但当反应温度过高时,均聚反应速率快速增加,体系中均聚反应占了主导地位,同时自由基生成速率增加,引发剂与活性链的终止几率也随之增加,故接枝反应温度不能太高,应控制在 70 ℃左右。

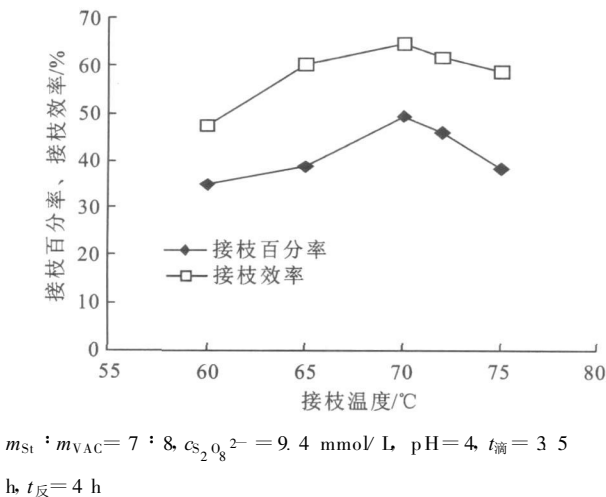


图 3 接枝温度与接枝参数的关系

Fig. 3 Relationship between the reaction temperature and graft parameter

2.2.3 pH 对接枝共聚反应的影响 由图 4 可知,随着 pH 的增大,G 和 GE 都呈现先增大后降低的趋势,在 pH 为 5 左右时达到峰值。过硫酸盐在水相中分解生成自由基的反应速率对于过硫酸根 $S_2O_8^{2-}$ 的浓度为一级反应,而且氢离子对这类反应起催化作用。当 pH 值由高到低变化时,开始 pH 值的降低对 APS 的分解速率常数影响较小,但当 pH 值降低到 3 时,APS 的分解速率常数随 pH 值的降低而显著增加^[13]。而随着 APS 的分解,体系的 pH 逐渐下降,进而使得 APS 的分解更快,所以 pH 在 3

以下时,由于 APS 分解过快,均聚反应的效率快速提高,此时体系中均聚反应占了主导地位。因此,在 $pH = 4 \sim 5$ 条件接枝效果比较好。

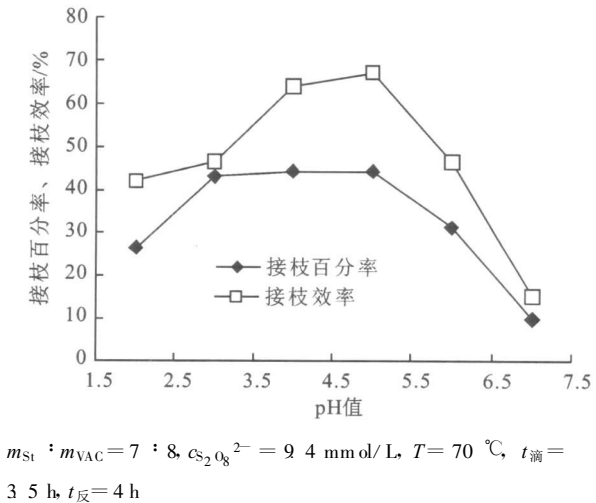


图 4 pH 值与接枝参数的关系

Fig. 4 Relationship between pH and graft parameter

2.2.4 接枝共聚时间对接枝共聚反应的影响 由图 5 可知,接枝反应在 4 h 以内,随着接枝共聚时间的延长,G 和 GE 都呈递增趋势,但在 2.5 h 后 G 和 GE 的增长速度缓慢。在反应时间比较短时,单体还不能完全反应,随着时间延长接枝参数 G 和 GE 会有所提高,但当反应基本结束后,再延长反应时间也无明显作用,G 和 GE 变化不大。因此,从反应效率和成本上讲,接枝反应时间在 3.5 h 左右为宜。

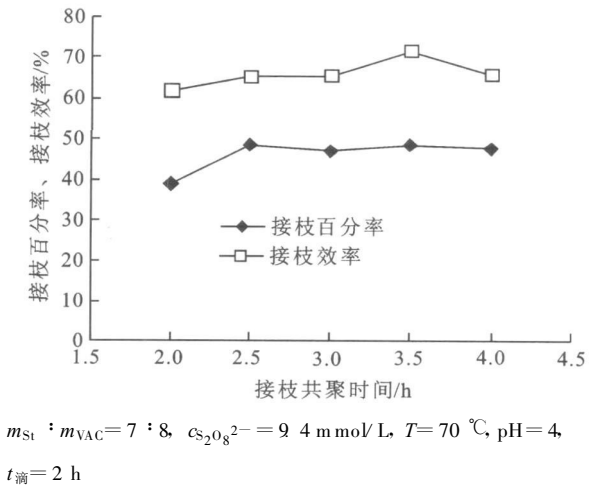


图 5 接枝共聚时间与接枝参数的关系

Fig. 5 Relationship between reaction time and the graft parameter

2.2.5 单体滴加流量对接枝共聚反应的影响 由图 6 可知,滴加流量的改变对接枝参数的影响并不是很大,但基本还是呈现先增后降的趋势。单体滴加速度过大时,体系里单体的浓度较高,单体的均聚速率比淀粉接枝共聚反应的速率要高,倾向于发

生均聚反应;单体滴加流量过小,淀粉的活性中心不能充分与单体反应,随着反应时间的延长,体系粘度增加,单体不能充分分散,接枝反应不容易进行。在实际工业生产白乳胶的过程中,滴加流量不能过大,否则会导致大量起泡(体系中单体过多,反应剧烈,不能及时把热量带出体系就会起泡),滴加速度过小则不经济,综合考虑,单体滴加流量以 $0.1058\text{ mL}/(\text{kg}\cdot\text{s})$ (即每千克淀粉每秒钟滴加 0.1058 mL 的单体)为宜。

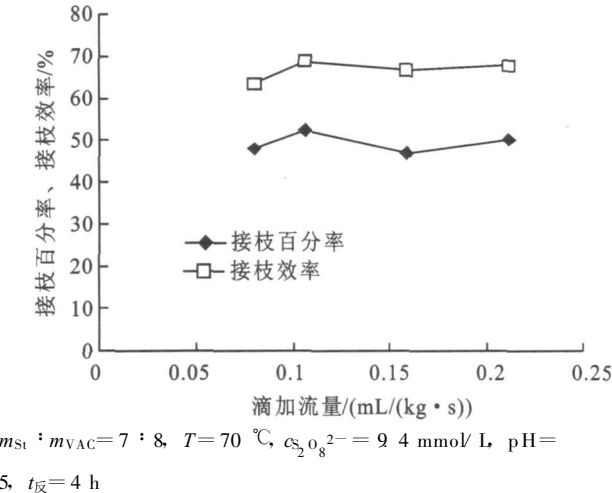


图 6 滴加流量与接枝参数的关系

Fig. 6 Relationship between the monomer's adding time and the graft parameter

2.2.6 单体与淀粉比例对接枝共聚反应的影响
由图 7 可知,随着单体用量的加大, G 和 GE 都呈现先增大后降低的趋势。随着单体用量的加大,体系中单体浓度提高,此时单体仍可以在搅拌的作用下充分分散,与被引发的淀粉活性中心反应;单体浓度进一步提高至单体无法快速充分分散时,由于单体均聚的效率要比共聚反应的效率高得多,此时体系倾向于主要发生均聚反应。因此,单纯从接枝角度考虑,建议单体与淀粉的质量比在 $6:5$ 左右,可根据制备胶粘剂过程中的实际需要进行适当调整。

2.2.7 淀粉糊化对接枝参数的影响 由图 8 可知,随着糊化热处理程度的加深, G 和 GE 都呈现先增大后降低的趋势。随着糊化温度的升高,淀粉胶束结构崩解程度逐步加深,淀粉内部的羟基基团暴露的也越多,但同时由于淀粉分子是链状甚至分支状,彼此牵扯,崩解后形成的糊状溶液粘度也越高。淀粉羟基基团暴露的越多越有利于接枝,因此随着糊化程度的加深,接枝参数也增大,但当糊化温度达到 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,体系的粘度过大导致无法充分搅拌均匀,单体液滴在体系中不易分散,致使单体均聚的几率增大,因此在现有的工艺条件下,糊化处理

条件为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min ,接枝效果最好。

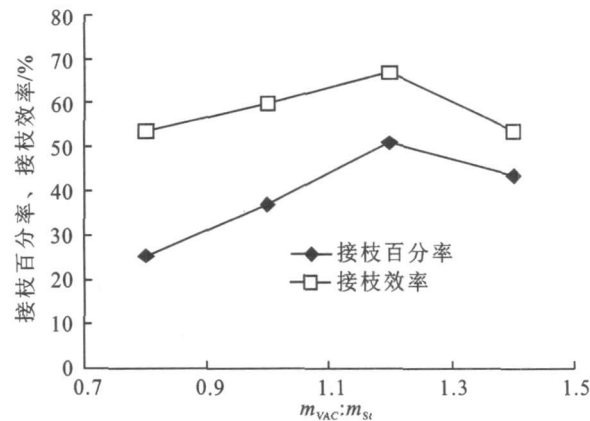


图 7 单体与淀粉的质量比与接枝参数的关系

Fig. 7 Relationship between mass ratio of monomer and starch and the graft parameter

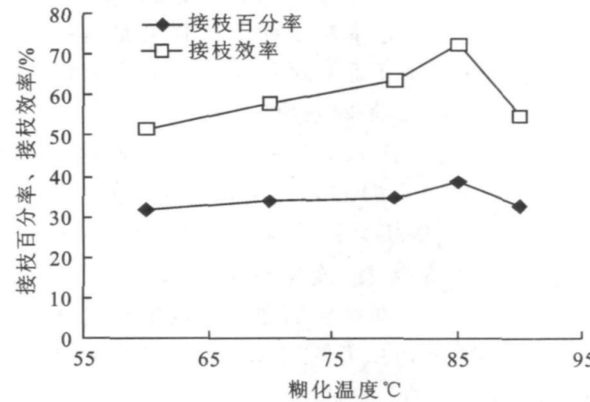


图 8 淀粉糊化温度对接枝参数的影响

Fig. 8 Relationship between starch pasting degree and the graft parameter

2.3 接枝百分率和支链相对分子质量大小与压缩剪切强度的关系

根据上述实验的结果,选择几个对接枝参数影响较大的条件重新制备胶粘剂,并测定其剪切压缩强度及其支链的特性粘度,作进一步的分析。实验结果见表 1。

由表 1 可知,随着接枝百分率的增大,压缩剪切强度基本呈现逐渐增大的趋势;当接枝百分率接近时,支链相对分子质量大的(以特性粘度表示)压缩剪切强度也大。因此,压缩剪切强度是同时受接枝百分率和支链相对分子质量两种因素的影响。为分析这两种因素对压缩剪切强度的影响,采用统计学软件(SPSS)对这组数据进行统计学分析。

表 1 样品的性能数据

Tab. 1 The performance data of some samples

试样号	接枝百分率/%	特性粘度/ × 10 ⁻²	压缩剪切强度/ MPa
1	26.55	6.719	5.191
2	31.30	4.112	4.982
3	34.52	6.372	5.271
4	34.68	3.769	4.687
5	35.95	6.599	5.549
6	49.29	5.796	7.055
7	50.83	1.245	6.238

在多元回归分析中,在消除其他变量影响的条件下,所计算的某两变量之间的相关系数叫做偏相关系数。接枝百分率对压缩剪切强度的偏相关系数 $r=0.942$,显著性系数 $p=0.005$,在统计学中,当 $p<0.05$ 时,说明其线性相关性比较显著,基本可以认为接枝百分率对压缩剪切强度是呈线性关系。支链相对分子质量对压缩剪切强度的偏相关系数 $r=0.781$,显著性系数 $p=0.067$, $p>0.05$,说明支链相对分子质量对压缩剪切强度无明显线性相关性,但 $r=0.781$ 说明这两者还是存在一定的相关性的。根据偏相关关系和显著水平原理,偏相关系数的绝对值越大,该因子对因变量的影响越大^[14]。接枝百分率对压缩剪切强度的关系比较密切,其对压缩剪切强度的影响大于支链相对分子质量对压缩剪切强度的影响。

根据胶接理论,影响高分子强度的因素主要是分子作用力和材料中缺陷大小及其分布情况^[15]。醋酸乙烯酯的极性要比蜡质玉米淀粉大很多,内聚力也就比蜡质玉米淀粉要大,所以蜡质玉米淀粉接上VAC后分子作用力明显提高。其次,蜡质玉米淀粉与聚醋酸乙烯酯的相容性不好,而接枝能够明显改善其相容性,减少在胶接过程中形成的缺陷,

从而提高了强度。这就解释了压缩剪切强度随着接枝百分率的提高而增加的现象。侧链长短对聚合物的性能也有明显影响。直链状的侧链,在一定范围内随着其链长的增大,位阻作用下降,聚合物柔性增大。如果太长,有时会导致分子间的纠缠,反而不利于内旋作用,而使聚合物的柔性和胶接性能降低^[15]。支链相对分子质量与强度呈现正相关,且随着支链相对分子质量的增大,强度也有一定程度的增大,说明支链相对分子质量仍处于有利于胶接性能提高的范围。但是支链相对分子质量大小的有效控制较难实现,有待于进一步的研究。

3 结 语

1) FTIR 分析结果表明,酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯接枝共聚反应之后,除了保证淀粉的特征吸收峰外,在 $1\,739.57\text{ cm}^{-1}$ 出现新的吸收峰,表明酸解氧化淀粉与醋酸乙烯酯发生了接枝共聚反应。

2) 通过单因素实验发现,蜡质玉米淀粉与醋酸乙烯酯的接枝共聚的工艺条件中,APS 的添加量、接枝温度 pH、VAC 与淀粉的比例是影响较大的因素,当接枝温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{PH}=5$,APS 用量为淀粉干基质量的 1.16% ,接枝共聚时间为 3.5 h ,单体滴加流量为 $0.1058\text{ mL}/(\text{kg}\cdot\text{s})$,单体与淀粉的质量比为 $6:5$,糊化条件为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}\,30\text{ min}$ 时接枝百分率能够达到最大(50.83%)。

3) 接枝百分率和支链相对分子质量对压缩剪切强度都存在一定的影响。随着接枝百分率和支链相对分子质量的增大,压缩剪切强度呈现增大的趋势,且接枝百分率对压缩剪切强度的影响支链相对分子质量对压缩剪切强度的影响要大,且接枝百分率对压缩剪切强度的影响要大于支链相对分子质量对压缩剪切强度的影响。

参考文献(References):

[1] 安璐,郭小丽,徐祖顺,等. 木材胶粘剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2008, 29(4): 27—28.
AN lu, GUO Xiao-li, XU Zu-shun, et al. Research progress of wood adhesives[J]. **Adhesion in China**, 2008, 29(4): 27—28. (in Chinese)

[2] 叶为标,高群玉. 木材用改性淀粉胶粘剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(10): 45—46.
YE Wei-biao, GAO Qun-yu. Research progress of modified starch adhesive for wood[J]. **China Adhesives**, 2008, 17(10): 45—46. (in Chinese)

[3] 张燕萍. 变形淀粉的制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[4] 顾正彪,李兆丰,洪雁. 引发剂对淀粉接枝共聚反应影响的研究[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(1): 34—35.
GU Zheng-biao, LI Zhao-feng, HONG Yan. Effects of Initiator on Graft Copolymerization of Starch[J]. **Chinese Cereals**
?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

and Oils Association 2006, 21(1): 34—35. (in Chinese)

- [5] 王嫣, 顾正彪, 洪雁, 等. 淀粉接枝醋酸乙烯酯(VAC)胶粘剂的性能优化[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(6): 26—30.
WANG Yan, GU Zheng-biao, HONG Yan, et al. Studies on optimization of the properties of grafted copolymer of starch with vinyl acetate[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2007, 26(6): 26—30. (in Chinese)
- [6] 刘志敏, 顾正彪, 程力, 等. 原淀粉和预处理方法对淀粉基木材胶粘剂性能的影响研究[J]. 食品与生物技术学报, 2009, 28(3): 325—328.
LIU Zhi-ming, GU Zheng-biao, CHENG Li, et al. The studies of different kinds of starch and preparing ways to the starch-based wood adhesive[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2009, 28(3): 325—328. (in Chinese)
- [7] 卓仁禧, 黄龙, 祝志峰. 乙烯基类单体结构与淀粉接枝共聚物的接枝效率[J]. 武汉大学学报: 自然科学版, 1998, 44(2), 163—166.
ZHUO Ren-xi, HUANG Long, ZHU Zhi-feng. Effect of vinyl monomer structure on graft efficiency of starch graft copolymers[J]. **Wuhan University Journal, Natural Science Edition**, 1998, 44(2), 163—166. (in Chinese)
- [8] Athawale V D, Rathi S C. Graft polymerization of N-methylolacrylamide onto starch using Ce^{4+} as initiator[J]. **Journal of Polymeric Materials**, 1996, 13: 335—340.
- [9] Gom I, Gurruchaga M, Valero Metal. Graft polymerization of acrylic monomers onto starch fractions. I. Effect of reaction time on grafting methyl methacrylate onto amylose[J]. **J Polym Sci Polym Chem**, 1983, 21(8): 2573—2580.
- [10] Fanta G F, Burr R C, Doane W M. Polymerization of alkyl acrylates and alkyl methacrylates with starch[J]. **J Appl Polym Sci**, 1980, 25: 2285—2294.
- [11] Tucker P S, Millson B M, Dollberg D D. Determination of polyacrylate super absorbent polymers in air.[J] **Analytical Letters**, 1993, 26 (5): 965—980.
- [12] 张美珍. 聚合物研究方法[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [13] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [14] 崔素芳, 张振华, 姚付启, 等. 基于偏相关分析的烟台市土壤温度影响因素及预测模型研究[J]. 山东农业科学, 2010, 1: 18—21.
CUI Su-fang, ZHANG Zhen-hua, YAO Fu-qi, et al. Influencing factors and prediction models of soil temperature in yantai based on partial correlation analysis[J]. **Shandong Agricultural Sciences**, 2010, 1: 18—21. (in Chinese)
- [15] 顾继友. 胶接理论与胶接基础[M]. 北京: 科学出版社, 2003.