

# 氧等离子体处理对纳米二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维拉伸性能的影响<sup>\*</sup>

张迎晨<sup>1)2)3)4)</sup> 朱海燕<sup>2)</sup> 黄婧南<sup>2)</sup> 邹 静<sup>2)</sup> 吴红艳<sup>4)</sup> 邱夷平<sup>1)2)†</sup>

1) 复旦大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

2) 东华大学纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620)

3) 中原工学院河南省功能性纺织材料重点实验室, 郑州 450007)

4) 中原工学院纺织学院, 郑州 450007)

(2008 年 12 月 18 日收到; 2009 年 3 月 5 日收到修改稿)

基于艾琳方程, 提出用于定量分析纤维表面和纳米涂覆层间的纳米界面结构的理论模型. 实验结果表明, 纤维高分子链段受力塑性变形时, 纳米界面结构内纳米微粒阻碍其形貌变化产生热激活体积, 该热激活体积是纳米界面结构性能的重要表征. 氧等离子体处理对纳米二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维有增韧作用. 由不同处理样品的扫描电子显微镜图片和傅里叶变换红外光谱曲线对比分析可知, 经氧等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维的纳米涂覆层纳米颗粒分布均匀, 纳米颗粒还填补纤维表面微观缺陷, 活性官能团被引入到纤维表面.

关键词: 激活体积, 氧等离子体, 高强、高模聚乙烯纤维, 纳米界面结构

PACC: 8120T, 5275R, 0630C

## 1. 引言

高强、高模聚乙烯纤维因其高强、高模、低密度的优异性能被广泛应用于民用和军事领域<sup>[1-7]</sup>. 然而, 高结晶度以及规则的无极性分子链聚集致使高强、高模聚乙烯纤维显示较低的表面能和很强的表面化学惰性, 在纤维增强复合材料中纤维/基体界面形成较差黏附性, 限制了高强、高模聚乙烯纤维的应用领域<sup>[8-17]</sup>.

纳米增强复合材料界面因其同时具有增强、增韧的特点日益受到关注. 纳米二氧化硅表面存在大量羟基和不饱和残键, 具有很强的吸附性, 被广泛应用于改善树脂复合材料的强力、刚度和韧性. Zhamu 等<sup>[18]</sup>研究表明, 纳米环氧树脂能有效改善高强、高模聚乙烯/纳米基体界面性能; Yang 等<sup>[19]</sup>在环氧树脂中加入纳米二氧化硅大大提高了碳纤维增强复合材料界面黏结性能, 纳米颗粒活性组分在界面层中充当应力传递和粘连桥的角色. Xu 等<sup>[20]</sup>在真空中

300—550 °C 退火并用溶胶的方法成功地将氧化铁纳米涂覆层均匀涂于碳纤维表面. 在我们过去的工作中, 一系列的商业化纳米填充材料(如二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳纳米管和蒙脱土)通过使用常温常压等离子射流处理仪已得到成功改性以及激活, 使纳米颗粒能均匀分布在聚丙烯/聚乳酸的基体中, 增强了纳米颗粒与聚丙烯和聚乳酸的互相结合<sup>[21-26]</sup>. 热激活体积的对比发现, 纳米颗粒在塑性变形等机械变形过程中会阻碍大分子链段移动<sup>[27-31]</sup>.

从几何学角度可知, 所谓的界面是由纤维表面与基体间的复杂微观空间结构组成, 见图 1. 如何构造并表征纤维增强复合材料中纤维与基体界面, 是当前复合材料基础理论研究的一个热点. 从传统意义上看, 由于涉及到操作纳米尺度材料的技术难度, 用直接的实验方法定量表征纳米界面结构是一个挑战. 纳米刻痕和划痕技术已成为测量微薄涂覆层力学性能的主要应用方法, 因测试区域有限、程序复杂和附加摩擦力, 划痕技术的可靠性欠佳. 因而, 这类方法仅能用于能对刻痕和划痕产生裂缝后发生脆性

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划(批准号: 2007AA03Z101)和教育部长江学者和创新团队发展计划(批准号: IRT0526)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: ypqiu@dhuf.edu.cn.

反应的材料<sup>[28]</sup>。当我们从分子力学角度考察纳米颗粒与周围其他大分子之间的关系时,热激活体积因其能定量分析纳米界面结构中微观机械变形、可准确反映纳米涂覆层的力学性能而使艾琳方程再次得以关注<sup>[29]</sup>。力学测试中所得屈服应力的热激活体积,反应了整体纳米界面结构微观塑性变形过程中对大分子链段阻碍能垒的效应<sup>[30—33]</sup>。

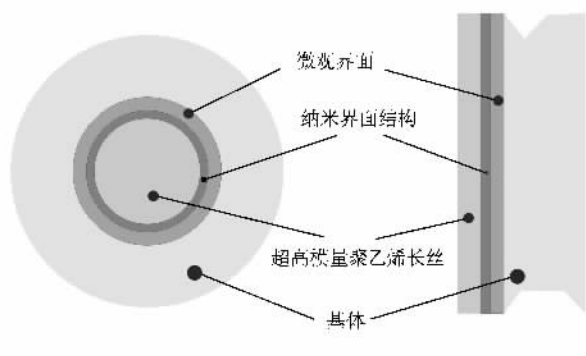


图1 纤维表面与基体间的界面示意图

本文借助研究氧等离子体处理对纳米二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维的拉伸损伤的影响,提出在纤维表面构造出特定的纳米空间结构形成新的界面形态和结构。根据艾琳方程,利用塑性变形导致的纳米界面结构内纳米微粒形貌变化的热激活体积,提出一个用于定量分析介于高强、高模聚乙烯纤维表面和二氧化硅纳米涂覆层间的纳米界面结构的理论模型。本文工作可为高强、高模聚乙烯纤维适应不同树脂的需求广泛应用于纤维增强复合材料提供技术和理论依据。

## 2. 实 验

纳米二氧化硅溶胶使用原始粒径为 14 nm 的二氧化硅颗粒分散到丙酮溶剂中制成。通过调整浸轧速度和浸轧次数实现对高强、高模聚乙烯长丝表面涂覆纳米二氧化硅涂覆层厚度的控制,利用传统的浸轧技术将纳米二氧化硅溶胶均匀涂覆到高强、高模聚乙烯长丝表面。本实验中,二氧化硅溶胶的浓度为 0.5wt%,浸轧速度为 0.13 mm/s。

高强、高模聚乙烯长丝经过浸轧涂覆后,经烘干处理直接进入等离子体处理区进行等离子体表面处理。使用美国 SurfX 公司生产的 Atomflo-R 型常温、常压等离子体设备,等离子体载气为 20 L/min 的氦气或将其与 0.1 L/min 的功能性处理气体氧气相混合

的混合气。等离子体喷头由具有 1.6 mm 间隙的同轴电极组成,利用 13.56 MHz 的射频激发等离子体,功率为 40 W。等离子体温度为 70 ℃,喷头与纤维间距离和纤维移动速度分别为 5 mm 和 10 mm/s。高强、高模聚乙烯表面连续处理加工原理如图 2 所示。

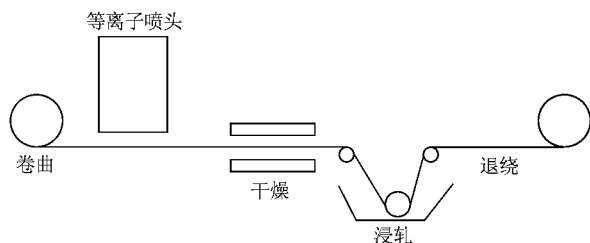


图2 常温常压等离子体连续处理高强、高模聚乙烯长丝工艺示意图

高强、高模聚乙烯纤维涂覆纳米二氧化硅等离子体处理前后的样品如下:样品 A 为高强、高模聚乙烯原纤维,样品 B 为二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维,样品 C 为氧等离子体处理高强、高模聚乙烯纤维,样品 D 为氧等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维。

采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察纤维样品表面形貌变化。纤维样品的接触角采用 JC2000A 型接触角测量仪测量,对比纤维表面能的变化<sup>[34]</sup>。纤维样品表面化学基团的变化情况用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 5700 型傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪测定,光谱范围为 700—4000  $\text{cm}^{-1}$ 。纤维样品在不同应变率下的力学性能用 YG001A 型单纤强力仪测试,应变率分别为 0.02083、0.20833 和 0.625  $\text{s}^{-1}$ 。每个样品取 50 根纤维测试,用于计算纤维样品的热激活体积和应变率敏感性变化规律。

## 3. 结果及讨论

通过对比 SEM 照片(图 3),可以观察到经表面处理的样品 B、样品 C 和样品 D 的表面形貌与样品 A 的差异很大。样品 C 除了表面较粗糙,氧等离子体处理后纤维表面被部分刻蚀,有很小的碎片留在纤维表面。二氧化硅纳米涂覆聚乙烯纤维(样品 B)和氧等离子体处理二氧化硅纳米涂覆聚乙烯纤维(样品 D)表面呈现出特定形貌的二氧化硅纳米植被层,二氧化硅纳米颗粒明显分散在高强、高模聚乙烯纤维表面,可防止纤维过早断裂并且增加了高强、高模

聚乙烯纤维的表面能. 由于等离子体对纤维表面的非结晶区以及纳米颗粒表面同时被刻蚀并激发大量活性基团, 这些作用的综合效果起到填补纤维表面微观缺陷, 同时提高二氧化硅纳米涂覆层分散均匀

性的效应. 经氧等离子体处理的二氧化硅纳米涂覆层均匀分布于样品 D 的纤维表面, 未经等离子体处理的样品 B 表面的二氧化硅纳米涂覆层有明显的分散不均现象.

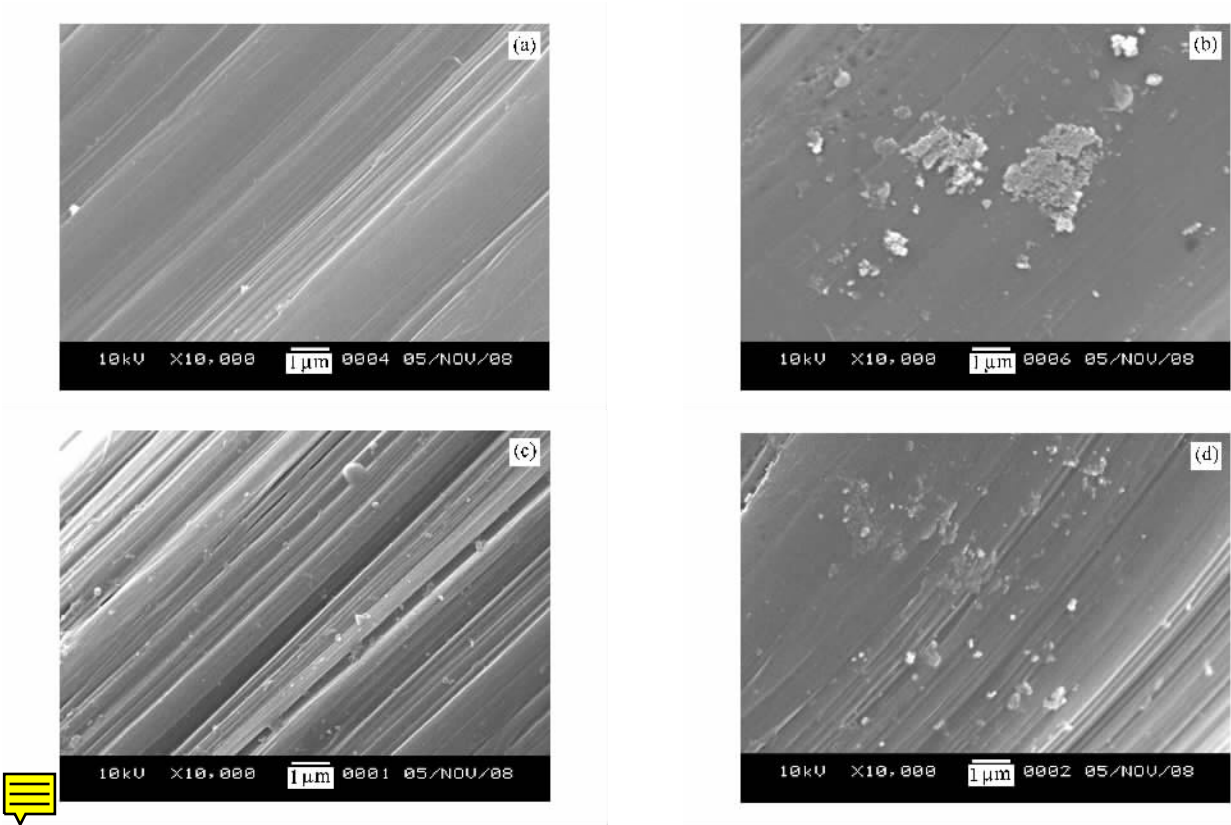


图3 表面处理前后的高强、高模聚乙烯纤维表面 SEM 照片 (a)样品 A,(b)样品 B,(c)样品 C,(d)样品 D

从纤维表面沟槽深度、宽度、清晰度观察对比, 可以进一步验证以上分析. 对比图 3 中样品 C 与样品 A 纤维表面沟槽分布情况, 充分证明等离子体对纤维非结晶区的刻蚀作用. 样品 B 表面二氧化硅纳米涂层几乎将纤维表面沟槽填平. 样品 D 经等离子体处理后纳米涂覆层被明显刻蚀, 而纤维表面也同时被刻蚀, 纳米颗粒与纤维表面间的键合概率增大, 这可从 SEM 照片观察到大量纳米颗粒明显填充到沟槽中加以验证.

图4 是样品 A 和经表面处理的三种样品的 FTIR 谱. 样品 A 和样品 B 纤维表面基团的伸缩振动谱带 Si—H ( $2342\text{ cm}^{-1}$ ), Si—O—Si ( $1125\text{ cm}^{-1}$ ) 和 Si—CH<sub>3</sub> ( $748\text{ cm}^{-1}$ ) 等对应的吸收峰变化表明, 二氧化硅溶胶涂覆效果显著. 样品 C 表面因氧等离子体处理刻蚀作用, 反应比较强烈, 纤维表面非结晶区乙烯基直接被整体刻蚀掉. 反映到 FTIR 谱上, 各个峰值明显趋平, 仅观察到很少的活性官能团峰值. 在样

品 D 的 FTIR 图谱中, 氧等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维表面基团振动谱带 C=O ( $1723\text{ cm}^{-1}$ ), C—O—C ( $1264\text{ cm}^{-1}$ ), Si—O—Si ( $1097\text{ cm}^{-1}$ ) 和 Si—OH ( $875\text{ cm}^{-1}$ ) 等吸收峰升高, 表明氧等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维的处理方式引入新的活性官能团, 促进了纤维和二氧化硅纳米涂覆层间有效的表面激活反应. FTIR 谱为相应的 SEM 照片分析和假设提供了有力证据.

表 1 列出了高强、高模聚乙烯纤维的水滴接触角的数据统计. 从表 1 可知, 样品 A 的平均接触角为  $92.18256^\circ$ , 与之相比较, 二氧化硅溶胶涂覆之后, 样品 B 接触角减小了 10.96%, 在氧等离子体处理之后, 样品 C 接触角减小了 16.10%, 氧等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆之后, 样品 D 接触角减小了 22.21%, 说明纤维表面能增大. 这可能是因为纤维表面被等离子体刻蚀并引入更多的活性官能团到

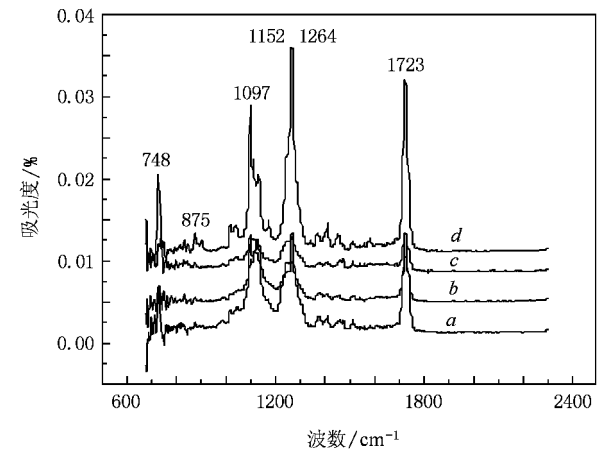


图4 表面处理前后的高强、高模聚乙烯纤维 FTIR 谱 曲线 *a* 表示样品 A ,曲线 *b* 表示样品 B ,曲线 *c* 表示样品 C ,曲线 *d* 表示样品 D

纤维表面的缘故.所有接触角的标准误差 经过三种表面处理后的样品都有所减小.接触角表征表面能的变化 给 FTIR 图谱分析提了供相应的证据.

表 1 高强、高模聚乙烯纤维的水滴接触角数据统计			
	接触角(°)	接触角变化率/%	标准误差
样品 A	92.18256	0.00	1.89521
样品 B	82.96591	- 10.96	1.34923
样品 C	79.39749	- 16.10	1.13979
样品 D	75.42793	- 22.21	1.06725

在  $0.20833\text{ s}^{-1}$  应变率下 ,不同处理方法得到的应力-应变曲线有特定的变化规律(图 5).氧等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆纤维在所涉及的三种表面处理中 表现出最高的断裂强度以及最大的断裂伸长.氧等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆纤维 增韧纤维的同时断裂强度减少程度降低.样品 B 因为纳米二氧化硅对纤维表面非结晶区的撑大及对纤维表面涂覆的综合作用 ,造成纤维屈服、断裂强度降低,断裂伸长减小.样品 C 的纤维表面因强烈的等离子体刻蚀作用造成纤维屈服、断裂强度降低较大,断裂伸长有所减小,但变化不大.

断裂强度  $\sigma_b$  和屈服强度  $\sigma_d$  与应变率  $\dot{\epsilon}$  的关系如下：

$$\sigma_b = \sigma_{b0} \left( 1 + \lambda_1 \ln \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right), \quad (1)$$

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \left( 1 + \lambda_2 \ln \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right), \quad (2)$$

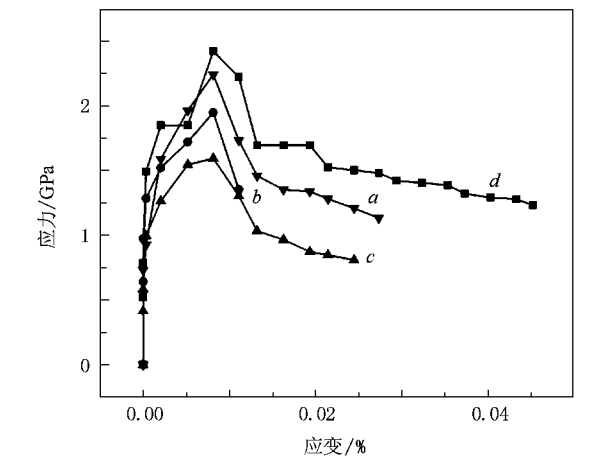


图5 在  $0.20833\text{ s}^{-1}$  应变率下表面处理前后的高强、高模聚乙烯纤维的拉伸应力-应变曲线 曲线 *a* 表示样品 A ,曲线 *b* 表示样品 B ,曲线 *c* 表示样品 C ,曲线 *d* 表示样品 D

式中  $\sigma_{b0}$ 、 $\sigma_{y0}$  和  $\dot{\epsilon}_0$  分别为断裂强度、屈服强度和应变率的参考值,  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  均为应变率增强系数.氧等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆纤维随着断裂强度和屈服强度的增加呈现高应变率敏感性.然而,未经氧等离子体处理的二氧化硅溶胶涂覆会使高强、高模聚乙烯纤维的应变率敏感性不同程度地降低(图 6).

根据艾琳方程,材料的热激活体积可以通过与应变率增强系数  $\lambda$  的关系获得,公式如下：

$$V = \frac{RT}{\lambda_2}, \quad (3)$$

式中  $V$  为热激活体积,  $R$  为气体常数,  $T$  为温度.不同处理工艺的热激活体积计算结果如表 2 所列.与高强、高模聚乙烯原纤维对比,二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维的热激活体积增加了 866%,氧等离子体处理高强、高模聚乙烯纤维的热激活体积增加了 9.49%,氧等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维的热激活体积增加了 17.37%.未经氧等离子体处理的二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维的热激活体积最大,这是由纤维表面二氧化硅纳米涂覆层以及纤维的非结晶区被纳米颗粒撑大等综合作用所致.

实验结果表明,纳米二氧化硅与纤维表面经等离子体处理后,纤维表面与纳米颗粒表面活性组分在界面层内能充当粘连桥的作用.当纤维受到拉伸力时,塑性变形导致纳米界面结构内纳米微粒阻隔高分子链段形貌变化形成热激活体积,该热激活体积能定量表征纳米界面结构变化.

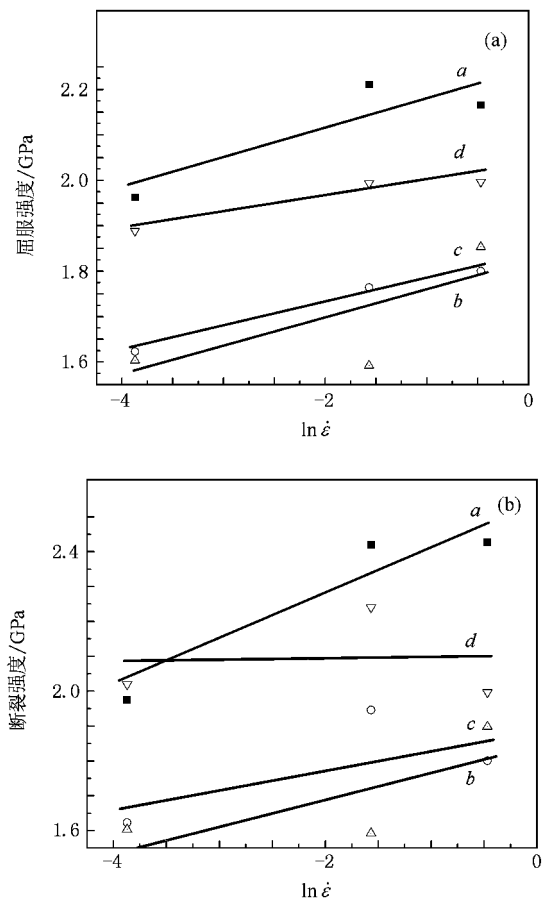


图6 表现处理前后的高强、高模聚乙烯纤维的屈服强度和断裂强度与应变率的关系 (a)屈服强度与应变率的关系 (b)断裂强度与应变率的关系

表2 高强、高模聚乙烯纤维的热激活体积及参数

	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$V/\text{nm}^3$
样品 A	0.005850	0.002770	1718.448
样品 B	0.002990	0.002530	1881.462
样品 C	0.002700	0.000287	16603.070
样品 D	0.000985	0.002360	2016.992

4. 结 论

由 SEM 照片和 FTIR 谱测试结果对比分析可知,经氧等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆高强、高模聚乙烯纤维的纳米涂覆层,纳米颗粒分布均匀、活性官能团被引入到纤维表面,纤维表面微观缺陷被填补.高强、高模聚乙烯纤维的平均接触角和对应的标准差经过三种表面处理后都减小,说明有较多的活性官能团被引入到纤维表面.氧等离子体处理纳米二氧化硅溶胶涂覆的处理方法能增韧高强、高模聚乙烯纤维.高强、高模聚乙烯纤维热激活体积在 1718.448—16603.070 nm<sup>3</sup> 估量范围内,可较好地定量表征纤维表面和纳米涂覆层间的纳米界面结构的变化.未经氧等离子体处理和经氧等离子体处理的二氧化硅溶胶涂覆,由于使纤维表面和二氧化硅纳米涂覆层间的纳米界面结构更好的结合,其热激活体积比原纤维有很大提高.

[ 1 ] Devaux E ,Caze C 1999 *Compos . Sci . Technol .* **59** 879

[ 2 ] Ratner S ,Pegoretti A ,Migliaresib C ,Weinberg A 2005 *Compos . Sci . Technol .* **65** 87

[ 3 ] Huang W ,Wang Y ,Xia Y 2004 *Polymer* **45** 3729

[ 4 ] Ogawa T ,Mukai H ,Osawa S 2001 *J . Appl . Polym . Sci .* **79** 1162

[ 5 ] Ogawa T ,Mukai H ,Osawa S 1999 *J . Appl . Polym . Sci .* **71** 243

[ 6 ] Berger L ,Kausch H H ,Plummer C J G 2003 *Polymer* **44** 5877

[ 7 ] Lacroix F V ,Loos J ,Schulte K 1999 *Polymer* **40** 843

[ 8 ] Rostami H ,Iskandarani B ,Kamel I 1992 *Polym . Compos .* **13** 207

[ 9 ] Tissington B ,Pollard G ,Ward I M 1991 *J . Mater . Sci .* **26** 82

[ 10 ] Ladizesky N H ,Ward I M 1989 *J . Mater . Sci .* **24** 3763

[ 11 ] Taboudoucht A ,Opalko R ,Ishida H 1992 *Polym . Compos .* **13** 81

[ 12 ] Nguyen H X ,Riahi G ,Wood G 1988 *Proc . 33rd Int . SAMPE Symp .* ( Anaheim : Society for the Advancement of Material and Process Engineering ) p1721

[ 13 ] Kaplan S L ,Rose P W ,Nguyen H X ,Chang H W 1988 *Proc . 33rd Int . SAMPE Symp .* ( Anaheim : Society for the Advancement of Material and Process Engineering ) p551

[ 14 ] Volpe C D ,Fambri L ,Fenner R ,Migliarese C ,Pegoretti A 1994 *J . Mater . Sci .* **29** 3919

[ 15 ] Li Z F ,Netravali A N ,Sachse W 1992 *J . Mater . Sci .* **27** 4625

[ 16 ] Masse P ,Cavrot J P ,Francois P ,Lefebvre J M ,Esaig B 1994 *Polym . Compos .* **15** 247

[ 17 ] Brown J R ,Chappell P J C ,Mathys Z 1992 *J . Mater . Sci .* **27** 6475

[ 18 ] Zhamu A ,Zhong W H ,Stone J J 2006 *Compos . Sci . Technol .* **66** 2736

[ 19 ] Yang Y ,Lu C X ,Su X L ,Wu G P ,Wang X K 2007 *Mater . Lett .* **61** 3601

[ 20 ] Xu J ,Yang H B ,Fu W Y ,Sui Y M ,Zhu H Y ,Li M H ,Zou G T 2006 *Mater . Sci . Eng . B* **132** 307

[ 21 ] Zou J ,Zhang Y C ,Wu H Y ,Qiu Y P 2009 *Mater . Sci . Forum* **614—615** 856

[ 22 ] Zhu H Y ,Zhang Y C ,Wu H Y ,Qiu Y P 2009 *Mater . Sci . Forum* **614—615** 616

[ 23 ] Huang J N ,Zhang Y C ,Wu H Y ,Qiu Y P 2009 *Mater . Sci . Forum* **614—615** 456

- [ 24 ] Zhang Y C ,Wu H Y ,Qiu Y P 2009 *Mater . Sci . Forum* **614—615** 216
- [ 25 ] Zhang Y C ,Wu H Y ,Qiu Y P 2009 *Mater . Sci . Forum* **620—622** 485
- [ 26 ] Zhu H Y ,Zhang Y C ,Zou J ,Wu H Y ,Qiu Y P 2009 *Mater . Sci . Forum* **620—622** 469
- [ 27 ] Mook W M ,Lund M S ,Leighton C ,Gerberich W W 2008 *Mater . Sci . Eng . A* **493** 12
- [ 28 ] Hard I M ,Hadley D W 1993 *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers* ( Chichester : Wiley ) p237
- [ 29 ] Eyring H 1936 *J . Chem . Phys .* **4** 283
- [ 30 ] Asaro R J ,Suresh S 2005 *Acta Mater .* **53** 3369
- [ 31 ] Hayes R W ,Witkin D ,Zhou F ,Lavermia E J 2004 *Acta Mater .* **52** 4259
- [ 32 ] Malzbender J ,den Toonder J M J ,Balkenende A R ,de With G 2002 *Mater . Sci . Eng . R* **36** 47
- [ 33 ] Mook W M ,Lund M S ,Leighton C ,Gerberich W W 2008 *Mater . Sci . Eng . A* **493** 12
- [ 34 ] Carroll B J 1976 *J . Coll . Interf . Sci .* **57** 488

# Effects of oxygen plasma treatment on tensile deformation of nano-SiO<sub>2</sub> sol-gel coating ultra-high molecular weight polyethylene filaments<sup>\*</sup>

Zhang Ying-Chen<sup>1 2 3 4)</sup> Zhu Hai-Yan<sup>2)</sup> Huang Jing-Nan<sup>2)</sup> Zou Jing<sup>2)</sup> Wu Hong-Yan<sup>4)</sup> Qiu Yi-Ping<sup>1 2)</sup>

<sup>1</sup> *State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials , Donghua University , Shanghai 201620 ,China )*

<sup>2</sup> *Key Laboratory of Textile Science and Technology of Ministry of Education , Donghua University , Shanghai 201620 ,China )*

<sup>3</sup> *Key Laboratory of Textile Materials of Henan Province , Zhongyuan University , Zhengzhou 450007 ,China )*

<sup>4</sup> *College of Textiles , Zhongyuan University , Zhengzhou 450007 ,China )*

( Received 18 December 2008 ; revised manuscript received 5 March 2009 )

## Abstract

The effects of oxygen plasma treatment on tensile deformation of nano-SiO<sub>2</sub> sol-gel coating ultra-high molecular weight polyethylene( UHMWPE ) filaments are investigated and a new concept for the nano-structural interface between fiber surface and nano-coating is provided. The tensile test results show that the activation volumes of UHMWPE filaments untreated and treated with oxygen plasma ranging from 1718.448 to 16603.070 nm<sup>3</sup> by using Eyring's equation are an important description of the properties of the nano-structural interface between fiber surface and nano-coating , in addition to the enhanced ductility of UHMWPE filaments after nano-SiO<sub>2</sub> sol-gel coating UHMWPE filaments treated by oxygen plasma. From the results of scanning electron microscope and Fourier transform infrared spectroscopy , it is observed that the uniform dispersion of the nano-SiO<sub>2</sub> coating on the UHMWPE filaments treated by oxygen-plasma not only fills in the micro-flaws , but also introduces the activated functional groups into the fiber surfaces.

**Keywords :** activation volume , oxygen plasma , ultra-high molecular weight polyethylene filaments , nano-structural interface

**PACC :** 8120T , 5275R , 0630C

<sup>\*</sup> Projectt supported by the National High Technology Development Program of China ( Grant No. 2007AA03Z101 ) and the Cheung Kong Scholars and Innovative Research Team Program in University of Ministry of Education , China ( Grant No. IRT0526 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : ypqiu@dhu.edu.cn