

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20620081151590

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

分子模拟方法研究 PEO 膜结构对小分子
气体在膜中的溶解性能的影响

Molecular simulation study of the influence of PEO
structure on small gas molecules sorption

黄 淑 萍

指导教师姓名: 刘庆林 教授

专业名称: 化学工程

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

论文打印日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

() 2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人 (签名):

年 月 日

摘要

本文以量子化学方法为基础，对 CO₂ 与聚环氧乙烷(PEO)的模型化合物之间的相互作用进行了分析。同时，采用巨正则蒙特卡洛法(GCMC)和分子动力学(MD)方法，以 COMPASS 力场为基础，利用 Material Studio 软件对气体分子在聚环氧乙烷中的溶解行为进行了分子模拟。

首先，建立聚环氧乙烷的模型化合物：二甲氧基乙烷(DME)和二甲醚(DMEther)，并对其分子轨道进行了简要的分析。通过对二甲氧基乙烷的三个二面角进行势能面扫描，确定3个低能量构型作为研究 CO₂ 与二甲氧基乙烷二聚体/二甲醚相互作用的模型。分析计算得到的二聚体相互作用能量，给出了 CO₂ 与二甲氧基乙烷/二甲醚二聚体之间距离最近的原子对参数。另外，本文利用约化密度函数分布(RDG)与电子密度 ρ 作图，对 CO₂ 与模型化合物之间的相互作用类型进行分析。

其次，以 COMPASS 力场为基础，研究了模拟的聚环氧乙烷分子聚合度对结构和性能的影响，确定了适用于进一步模拟聚环氧乙烷中气体溶解性质的聚合度。在分子模拟得到的结构基础上，利用巨正则蒙特卡洛法(GCMC)对小分子气体(CO₂、N₂、H₂、O₂ 和 CH₄)在聚环氧乙烷中的溶解性能进行了研究。模拟得到的 CH₄ 小分子气体溶解度与实验值相符，N₂ 和 O₂ 的溶解性比实验值低，然而 CO₂ 的溶解度却比实验值大得多。通过对 CO₂-C 与 PEO-O 原子对分布函数和 PEO 中-C-O-C-C-O-构型的分析对模拟的结果进行了解释，发现 PEO 中-C-O-C-C-O-构型对 CO₂ 在该膜中的溶解性有很大的影响，为设计新型高溶解度 PEO 膜提供了指导。

关键词：分子模拟；约化密度梯度函数(RDG)；PEO；吸附；溶解性

Abstract

The interaction between CO₂ and poly(ethylene oxide) was studied based on Quantum chemistry methods using reduced density gradient function(RDG). Meanwhile, Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) and Molecular dynamics (MD) simulation methods were used with COMPASS force field to discuss the sorption properties of gas molecules in poly(ethylene oxide) membranes.

First, model compounds for simulating poly(ethylene oxide) (PEO), dimethoxy ethane (DME) and dimethyl ether (DMEther) were constructed. The molecular frontier orbital of the model compounds were analyzed briefly. Three low energy conformations were identified through a potential surface scan on three dihedrals in DME. Three dimers composed of carbon dioxide and DME were constructed according to electrostatical potential analysis. The interactions between carbon dioxide and DME were analyzed and the nearest pair atoms were given. Furthermore, the interaction types of the dimers were identified through analyzing reduced density gradient function and electron density.

Then, the effects that degree of polymerization (DP) has on the structure of poly(ethylene oxide) were studied. The best DP was chosen. Based on the established molecular simulations of poly(ethylene oxide), the sorption properties of gases were studied using GCMC methods. The simulated solubility of CH₄ agreed with the experimental data perfectly. But that of N₂ and O₂ were far less than the experimental data, while that of carbon dioxide was five times higher. To explain the results, a molecular dynamic simulation was conducted. According to the pair correlation function analysis of CO₂-C and PEO-O pair atoms, together with the results found in *ab initio* calculation, it can be concluded that the conformation of PEO -C-O-C-C-O- has an influence on the sorption of CO₂. Therefore, we come to a conclusion that if we could control the -C-O-C-C-O- conformation we could get a material with higher solubility.

Key words: Molecular simulation; Reduced density gradient function(RDG); PEO; Sorption; solubility

目 录

第一章 文献综述	1
1.1 气体膜分离	1
1.1.1 气体膜分离的发展.....	1
1.1.2 气体膜分离原理.....	2
1.1.3 气体膜分离应用.....	5
1.1.4 用于气体膜分离的聚合物材料.....	8
1.2 分子模拟在气体膜分离中的应用	11
1.3 本文的研究目的和研究内容	13
参考文献	14
第二章 分子模拟理论基础	20
2.1 分子模拟理论基础	20
2.1.1 量子力学(QM)方法	20
2.1.2 分子力学 (MM)方法.....	24
2.1.3 分子蒙特卡罗(MC)方法.....	28
2.1.4 分子动力学(MD)方法	28
2.2 分子模拟软件简介	29
2.3 主要性质的计算方法	32
2.3.1 聚合物结构模型建立及平衡结构计算.....	32
2.3.2 气体在聚合物种溶解度系数测定的方法.....	33
2.4 小结	34
参考文献	34
第三章 量子化学法研究气体分子与 EO 单元间的相互作用	38
3.1 1,2-二甲氧基二乙烷(DME)的量子化学研究	39
3.1.1 DME 分子的势能面扫描.....	39
3.1.2 分子轨道及分子静电势能面研究.....	42

3.2 气体分子的分子轨道及静电势能面研究	45
3.3 DME 与气体分子相互作用的研究	48
3.4 本章小结	54
参考文献	54
第四章 PEO 模拟	58
4.1 PEO 聚合度对 PEO 结构模拟结果的影响	58
4.1.1 模型构建	58
4.1.2 宏观性质的模拟	61
4.1.3 结果与讨论	65
4.2 小分子气体在 PEO 中的溶解模拟研究	71
4.3 本章小结	75
参考文献	75
第五章 总结	81
附录	82
Matlab 画三维等高线图的程序	82
缩写	84
硕士在读期间发表的论文	85
致 谢	86

Table of Content

Chapter 1 Literature review	1
1.1 Gas membrane separation	1
1.1.1 Brief history of gas membrane separation.....	1
1.1.2 Principle of gas membrane separation	2
1.1.3 Applications of gas membrane separation	5
1.1.4 Polymer materials for gas membrane separation	8
1.2 Application of molecular simulation in gas membrane separation.....	11
1.3 Contents and aims.....	13
References.....	14
Chapter2 Fundamental of molecular simulation.....	20
2.1 Theoretical basis of molecular simulation	20
2.1.1 Quatum chemistry methods(QM)	20
2.1.2 Molecular mechanics methods (MM).....	24
2.1.3 Monte Carlo methods (MC).....	28
2.1.4 Molecular dynamics methods (MD)	28
2.2 Introduction to simulation Software	29
2.3 Computational methodology of properties.....	32
2.3.1 Construction and equilibrium of polymer structure	32
2.3.2 Methods for gas solubility simulation.....	33
2.4 Conclusions.....	34
References.....	34
Chapter 3 Quantum chemistry methods for interactions between gas and EO units	38
3.1 Quantum chemistry learning of 1,2-dimethoxy ethane	39
3.1.1 Potential energy surface scan of DME.....	39
3.1.2 Simulation of molecular orbitals and electrostatic potential surface	42
3.2 Simulation of molecular orbitals and electrostatic potential surface on gases.....	45
3.3 Interactions between gases and DME	48
3.4 Conclusions.....	54

References.....	54
Chapter 4 PEO simulations.....	58
4.1 Identify a best degree of polymerization.....	58
4.1.1 Model construction	58
4.1.2 Macroscopic properties	61
4.1.3 Results and discussion	65
4.2 Solubilty of small gas molecules in PEO	71
4.3 Conclusions.....	75
References.....	75
Chapter 5 Summary of this work	81
Appendix	82
Programs for plotting 3-D contours using Matlab.....	82
Abrrivation.....	84
List of Publications	85
Acknowledgements.....	86

第一章 文献综述

膜分离技术是近几十年来发展起来的一门多种学科交叉的新兴学科和高新技术。膜技术产品已广泛用于化工、石化、冶炼、环保、医药保健、食品饮料和人们日常生活的许多领域,并成为 21 世纪最具发展前景的六大新兴技术产业(包括信息电子、生物医药、环保、新材料、新能源和生态农业的科学技术)内容和国家“十五”期间重点推动发展的 20 个战略性重点专项领域。

1.1 气体膜分离

气体膜分离技术是膜分离科学的重要组成部分,经过近 30 年的应用发展,以其“经济、便捷、高效、洁净”的技术特点,成为膜分离技术中应用发展速度最快的独立技术分支,是继“变压吸附分离”和“深冷分离之后”被称为最具发展应用前景的第三代新型气体分离技术。

1.1.1 气体膜分离的发展

据悉文献上最早发表的有关气体膜分离的报道^[1],是 1831 年 Mitchell 系统地研究天然橡胶膜中氢气和二氧化碳分离的文章。其后,1886 年, Graham 提出了气体透过橡胶膜的溶解-扩散-蒸发机理,为膜气体分离奠定了良好的理论基础。接着,又有许多文章发表。20 世纪 50 年代初, Weller 和 Steiner 用乙基纤维素平板膜进行空气分离,得到氧浓度 32%-36%的富氧空气。1954 年, Brubaker 等人采用聚乙烯、丁酸-纤维素、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物和聚三氟氯乙烯等膜,对混合气体进行了分离浓缩的研究。1960 年, Lob 等人采用相转化法制造出具有完整皮层结构的醋酸纤维素不对称膜。1965 年 Stern 等人为从天然气中分离出氦气进行了含氟高分子膜实验,并进行了工业规模的设计。同年,美国 DuPont 公司首创了中空纤维及其分离装置并申请了以聚丙烯腈膜、对苯二酸-乙二醇缩聚物膜分离氢、氮的专利。这一发明大大促进了气体膜分离技术的迅速发展。但是真正奠定气体膜分离在气体分离市场地位的是,被人们誉为

现代气体分离技术支柱的 Prism 中空纤维分离器的问世。其后，气体膜分离技术取得了空前的发展，技术日趋成熟，广泛应用到各种领域。

1.1.2 气体膜分离原理^[2-12]

气体膜分离的基本原理是在压力驱动下，借助气体中各组分在膜表面上的吸附能力以及在膜内溶解-扩散上的差异，即不同气体在膜中的渗透速率差来进行分离的。膜的结构不同，气体通过膜的传递扩散方式不尽相同，分离机理也各异。目前常见的气体分离膜结构大体可以分为多孔质和非多孔质（均质）两种，基于这两种不同结构的分离机理有两种，分别为通过多孔膜的微孔扩散机理和通过非多孔膜的溶解-扩散机理。

1.1.2.1 微孔扩散机理

由于多孔介质及内孔表面性质的差异使得气体分子与多孔介质之间的相互作用程度不同，从而表现出不同的传递特征。其传递机理可以分为分子扩散、黏性流、表面扩散及分子筛分机理等。

① 分子扩散

气体分子在膜孔内移动，受分子平均自由程 λ 和孔径 r 的制约。如果孔径很小或者气体压力很低时， $r/\lambda < 1$ ，气体分子与孔壁之间的碰撞概率远大于分子之间的碰撞概率，孔内分子流动受分子之间碰撞作用支配，此时气体通过膜孔的传递过程称为分子扩散或者努森扩散。根据努森扩散理论，气体透过单位面积的流量 q 为

$$q = \frac{4}{3} r \varepsilon \left(\frac{2RT}{\pi M} \right)^{1/2} \times \frac{p_1 - p_2}{LRT} \quad (1-1)$$

进一步简化为

$$q = J(p_1 - p_2) \quad (1-2)$$

$$J = \frac{4}{3} r \varepsilon \left(\frac{2RT}{\pi M} \right)^{1/2} \times \frac{p_1 - p_2}{LRT} \quad (1-3)$$

由式(1-1)可见， q 与分子量平方根成反比，因此不同气体在努森扩散膜中的分离效果与它们的分子量比值的平方根成反比。显然只有当对分子量差异大的气

体进行分离时，透过速率的差异才会足够大，这时由分子扩散主导的膜分离过程才有明显的分离效果。此时，渗透速率 J 与压力差无关。

② 黏性流

如果 $r/\lambda > 1$ ，气体分子与孔壁之间碰撞概率小于分子之间的碰撞概率，孔内分子流动受分子之间碰撞作用支配，为黏性流动。根据 Hagen-Poiseuille 定律，黏性流动过程中，气体透过单位面积流量 q 为

$$q = \frac{r^2 \varepsilon (p_1 + p_2)(p_1 - p_2)}{8\eta LRT} \quad (1-4)$$

进一步简化为

$$q = J(p_1 - p_2) \quad (1-5)$$

$$J = \frac{r^2 \varepsilon (p_1 + p_2)}{8\eta LRT} = \frac{r^2 \varepsilon}{4\eta LRT} \times \frac{(p_1 + p_2)}{2} \quad (1-6)$$

可见， q 取决于被分离气体分子的粘度比。由于气体黏度一般差别不大，因此气体通过黏性流机理扩散时，没法分离。

由于聚合物膜孔具有孔径分布，因此在一定压力下，气体平均自由程可能处在最小孔径和最大孔径之间。此时，气体通过大孔时为黏性流动，而通过小孔时则为努森扩散，因此气体通过膜的流量是分子扩散和黏性流共同贡献的结果。

③ 表面扩散机理

如果分子吸附在孔壁上，那么分子将沿孔壁表面移动，产生表面扩散流。通常沸点低的气体易被孔壁吸附，表面扩散显著；且操作温度越低，孔径越小，表面扩散越明显。若存在表面扩散流，气体通过膜孔流量由气相流(一般为努森扩散)和表面扩散流叠加而成。

④ 分子筛分机理

当膜孔径介于不同分子直径之间时，直径大的分子被截留，直径小的分子则可以通过膜孔，即通过筛分作用对分子进行分离。

⑤毛细管凝聚机理

多孔膜的孔径比分子筛的略大时，当气体通过微孔介质，易冷凝组分达到毛细管冷凝条件时，将在孔内产生毛细管凝聚阻碍其它分子通过，从而产生分离作用。

1.1.2.2 溶解-扩散机理

气体透过非多孔膜(包括均质膜、非对称膜和复合膜)的过程可分为三步:(1)气体与膜接触，在膜的进料侧表面吸附溶解；(2)吸附溶解的气体在浓度差的推动下扩散到达膜的透过侧；(3)气体在膜的透过侧表面解吸。当膜中气体的浓度梯度沿膜厚方向为常数时，气体在透过侧表面的解吸达到稳定。通常溶解吸附和解吸过程都能很快达到平衡，扩散过程较慢是速控步骤。

①气体在橡胶态聚合物中的溶解-扩散机理

橡胶态聚合物是一种无定形的非多孔聚合材料，在其软化或者玻璃化温度以上使用时，它对低分子量渗透性气体的吸附量很低，可以用 Henry 定律来描述。

$$c = k_D p \quad (1-7)$$

式中， c 为聚合物中气体的浓度， $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{ polymer})$ ； k_D 为 Henry 系数， $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{ polymer, atm})$ ； p 为渗透气压力。对于橡胶态聚合物和低浓度渗透气，其扩散系数为常数，而且渗透系数与供气压力无关，如式(1-8)所示。

$$P = k_D D \quad (1-8)$$

对于橡胶态聚合物，在有高活性气体或蒸气存在时，吸附会偏离简单的 Henry 定律。在这种情况下，吸附和渗透等温线会大大凸向压力轴一边。在聚合物和渗透气之间无相互作用的情况下，可用 Flory-Huggins 表达式来描述。

$$\ln(p/p_0) = \ln(1 - \varphi_p) + \varphi_p + \chi \varphi_p^2 \quad (1-9)$$

式中， p 为渗透压力； p_0 为渗透气的蒸气压； φ_p 为聚合物的体积分数； χ 为 Flory-Huggins 参数。在这种情况下，聚合物可能被溶胀，而且扩散系数将主要受浓度制约。

另外，当混合气体在橡胶态聚合物中渗透时，其传递可用 Henry 系数和扩散系数的乘积来表示。若没有塑化和静压压缩影响，气体在里面的迁移不受其他渗透气体存在的影响。

②气体在玻璃态聚合物中的溶解-扩散机理

当纯气体在玻璃态聚合物中溶解时，气体分子在膜内存在两种吸附现象。第一种吸附认为是来自于玻璃态聚合物的溶解环境，而且这种吸附和低分子量液体在橡胶态聚合物中的吸附相似，所以可以用 Henry 定律来描述。第二种吸附来自于玻璃态聚合物的微腔中，这类吸附为 Langmuir 吸附。总吸附为 Henry 溶解 C_D 和 Langmuir 吸附 C_H 之和，如式(1-10)所示。

$$c = c_D + c_H = k_D p + \frac{c_H b p}{1 + b p} \quad (1-10)$$

式中， k_D 为 Henry 系数； p 为渗透气压力； C_H 和 b 分布为 Langmuir 饱和参数和亲和参数。

玻璃态聚合物也是一种无定形的非多孔材料，在低于其软化或者玻璃态转化温度下使用时，由于其链段运动受更多的约束，因此气体在玻璃态聚合中的流动性比在橡胶态聚合物中好。

玻璃态聚合物能够有效分辨普通气体分子直径(如 0.02 nm 到 0.05 nm)之间的极小差别，通过改变聚合物的化学性质，调节聚合物中通道大小的分布，以延缓一种组分的流动，而让另一种组分更多地通过，这就是聚合物的尺寸筛选效应。

1.1.3 气体膜分离应用

气体膜分离目前主要应用于以下几个方面：(1)氢气回收；(2)空气富氧；(3)空气富氮；(4)有机蒸汽的回收与净化；(5)气体脱湿；(6)酸性气体的分离和回收。其中，氢气回收应用最广，空气富氧、富氮潜力最大，而气体脱湿和酸性气体分离回收是目前研究最热的课题。

1.1.3.1 氢气回收

膜对氢气具有高渗透速率。气体膜分离的第一个大规模商业应用是从合成

氨驰放气中回收氢气。氢的分离回收^[13]一直是气体分离膜的一个重要应用领域。现在该技术已广泛应用在石化工业，如从炼气厂中分离氢气；合成氨驰放气中分离回收氢气；合成甲醇驰放气中回收氢气等。

1.1.3.2 空气富氧

从空气中用膜法可经济地富集氧^[14,15]，浓度可达 30%-40%，国外甚至可以达到 40%以上。在冶金、陶瓷、发电等行业，富氧空气可用于提高燃料的燃烧效率和利用率，甚至一些低品位的燃料在富氧空气中也能满足生产要求，从而极大降低成本。另外，膜法富氧在医疗、生物制品工业也有着广泛的应用。

1.1.3.1 空气富氮

采用膜法可从空气中直接分离氮，浓度可达 95%-99%，由于它具有启动快，能耗低等优点，已广泛应用于各领域(如矿井、油田、食品生产等)作为保护气。

1.1.3.2 有机蒸汽的回收与净化

高分子膜对有机蒸汽具有较大的溶解系数，用膜法可以从空气或者氮气流中有效回收有机蒸汽^[16]。它已成功应用于石油化工生产车间、涂料生产车间及其使用场所、加油站等地方空气中排放的有机溶剂蒸汽浓缩回收，减少大气污染。

另外，低链烯烃的回收也是气体分离的一个重要应用领域，一般采用膜法富集和压缩冷凝工艺集成回收。

1.1.3.3 气体脱湿

多数高分子膜具有高的水蒸气渗透速率，水汽与空气分离膜具有很高的分离系数，常可用于各种气流中脱除水汽以及空气除湿。

1.1.3.4 酸性气体分离回收

为了提高天然气的品质及便于管道输送，必须对天然气中含有的一些杂质，如水、二氧化碳、氮和硫化氢进行处理^[17,18]。相对传统的吸附法，膜法处理天然气不仅装置小、操作弹性大、分离效果好，而且脱除酸性气体后天然气压力几乎不变，减少了重新压缩天然气需要的能耗。现在国内外已有数套天然气的

体膜分离装置投入应用。

近年来, CO₂ 气体的分离捕捉越来越受关注。从 CH₄、H₂ 及 N₂ 等轻气体气流中分离 CO₂ 气体势在必行, 且规模巨大。以美国为例, 该国天然气年产量为 5.6×10^{11} m³(STP), 近似 20% 的气体包含的 CO₂ 浓度在美国天然气输运管道允许的范围以上(通常允许的范围为 2 vol% 或者更低)。相似地, 肥料工业及炼厂工业中要生产大量的氢气, 仅在美国, 年产量即达到 8.1×10^9 kg。氢气通常通过碳氢化合物的蒸汽重整获得, 因此, 在生产过程中易被 CO₂ 污染, 这些 CO₂ 必须被移除以获得高纯度的 H₂。同时随着炼气厂对 H₂ 需求的增大, H₂ 应用范围的扩大, 氢气的产量也在逐渐增加, 开发高效率 H₂/CO₂ 气体分离膜势在必行。另外, 由于全球变暖的缘故从烟道气(主要是与 N₂ 混合)中回收 CO₂ 也越来越为重要。这些工业应用要求必须开发出适用于从轻气体气流中移除 CO₂ 的高能效, 低成本的技术。

目前, 从气体混合物中移除 CO₂ 主要是采用吸附技术(比如使用胺或者热碳酸钾水溶液), 变压吸附技术和膜分离技术。出于经济性考虑, 当对产物的纯度没有很严格的要求时, 相对于传统的酸性气体处理技术, 膜分离技术在中小规模的气体分离中有很大的优势, 比如小印迹, 机械性质简单, 高能效等。上述提到的膜分离应用体系要求能从轻气体如 H₂, N₂ 和 CH₄ 等的混合气中移除 CO₂, 并使得轻气体组分(主要是 H₂ 和 CH₄)得以保留在进料压力从而避免对目标轻气体产物进行重新压缩。而对于 N₂ 与 CO₂ 的混合体系, 将 CO₂ 从原料气中选择性移除可以大量地降低分离过程对膜面积的要求。

一般来说, 渗透物的溶解度随着其可压缩性的增大(比如, 更高的临界温度或者更高的沸点)及渗透物与聚合物相互作用的增大而升高, 而气体的扩散性随着聚合物自由体积分数增大、渗透物尺寸、聚合物链段柔顺性及聚合物-渗透物间相互作用的降低而升高。聚合物液体中, 由于较高的可压缩性(用 T_c 表征), 与轻气体相比, CO₂ 通常表现出较高的溶解性。仅仅基于相对分子尺寸差异, CO₂ 的扩散性要比 CH₄ 高, 跟 N₂ 近似, 比 H₂ 稍小。对于 CO₂/CH₄ 分离体系, 玻璃化温度较高的刚性聚合物常被用来制备具有高扩散选择性的膜, 通过保留或者增加自由体积分数提高 CO₂ 的渗透通量。另外一种较少被人关注的方式则

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库