

氮化硼/碳纳米管/溴化丁基橡胶复合材料的力学和导热性能研究

杨新亚 张 勇*

(上海交通大学化学化工学院电气绝缘与热老化重点实验室,上海 200240)

摘 要 用机械共混法制备了氮化硼/多壁碳纳米管/溴化丁基橡胶复合材料,测试了复合材料的力学和导热性能,观察了填料在复合材料中的分散和分布情况,并对结果进行了理论分析。结果表明:填充氮化硼和多壁碳纳米管都可以有效提高溴化丁基橡胶的力学性能和导热性能。对于复合材料力学性能的提高,多壁碳纳米管起到了主要作用。对于复合材料导热性能的提高,氮化硼更容易形成导热网链,而且氮化硼和多壁碳纳米管存在协同作用。扫描电子显微镜结果表明,氮化硼和多壁碳纳米管在溴化丁基橡胶中形成了有效的填料网络。

关键词 氮化硼,多壁碳纳米管,溴化丁基橡胶,力学性能,导热性能

Mechanical and thermal property of boron nitride/carbon nanotube/brominated butyl rubber composite

Yang Xinya Zhang Yong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract Boron nitride/multi-walled carbon nanotube/brominated butyl rubber (BN/MWCNT/BIIR) composite was prepared by mechanical blending method. The mechanical property and thermal conductivity of composites were tested. The dispersion and distribution of BN and MWCNT in rubber matrix were observed. The corresponding theoretical analysis was carried out. Experimental results showed that the addition of BN and MWCNT can improve the mechanical property and thermal conductivity of BIIR efficiently. MWCNT played the main function in improving mechanical properties of BIIR composite. However, BN was easier to form a thermal conductivity net chain than MWCNT. BN and MWCNT had a synergistic effect on the improvement of thermal conductivity. SEM images showed that BN and MWCNT formed an effective filler network in BIIR matrix.

Key words boron nitride, multi-walled carbon nanotube, brominated butyl rubber, mechanical property, thermal conductivity

溴化丁基橡胶(BIIR)具有强度高、减震性能好、气体阻隔性好和耐老化等优异的特性,被应用于轮胎内胎、密封装置、电气制品和耐热输送带等领域中。各种动态使用中的橡胶制品都需考虑其导热问题,因为在橡胶使用过程中会受到交变应力的作用而发生动态生热,若不能及时散热,橡胶制品会因为内部温度过高而性能下降,导致使用寿命缩短^[1-2]。由于 BIIR 结晶度很低,其导热性能较差,所以提高 BIIR 的导热性能可以有效地提高其产品质量,拓宽其应用范围。

在橡胶中填充高导热的无机填料是提高橡胶制品导热性能的一种行之有效的方法。用这种方法制

备填充型导热橡胶,具有加工方法简单和材料价格低廉等特点。填充型导热高分子复合材料的导热性能受到填料含量、热导率、形状、粒径及与基体间的相互作用等诸多因素影响^[3],采用多种形状的填料混杂填充高分子复合材料时,可以使填料间更有效地接触,更容易形成导热网络^[4]。氮化硼(BN)是一种有效的片层状导热填料。Tung 等^[5]用不同粒径的 BN 填充聚酰亚胺,当 BN 填充量为 30%(wt,质量分数,下同),且微米 BN 与纳米 BN 质量比为 7:3 时,所得复合材料的热导率达到 1.2W/(m·K),比纯聚酰亚胺提高了 4 倍以上。马振宁等^[6]使用 20 μ m BN 填充环氧树脂,当填充量达到 30%时,复

基金项目:国家自然科学基金项目(51273109)

作者简介:杨新亚(1992-),男,硕士研究生,主要从事丁基橡胶复合材料的研究。

联系人:张勇。

合材料热导率达到了 $0.92\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比纯环氧树脂的热导率提高了 360% 。碳纳米管(CNTs)作为纤维状填料, 也被用于提高高分子材料的导热性。Du 等^[7]采用溶液共混法制备了单壁碳纳米管/环氧树脂复合材料, 添加 2.3% 单壁碳纳米管后, 环氧树脂的热导率提高了 220% 。Ma 等^[8]利用 CNTs 有效地提高了三元乙丙橡胶的导热性能, 并证实了在低填充量时, 大直径的 CNTs 比小直径的 CNTs 更容易形成导热链。除此之外, 很多工作也证实了 CNTs 可以有效地提高高分子复合材料的力学性能。李芬等^[9]使用机械共混法制备了球磨短切碳纳米管/天然橡胶复合材料, 结果表明, CNTs 能有效地提高复合材料的 100% 和 300% 定伸应力, 长径比较大的 CNTs 能够更有效地提高复合材料的力学性能。根据复合材料应力传递理论, 应力能直接传导到 CNTs 形成的填料网络中, 因此 CNTs 可以有效地提高复合材料在小形变下的定伸应力。

本研究利用 BN 和多壁碳纳米管(MWCNTs)对 BIIR 进行填充改性, 利用机械共混法制备了 BN/MWCNTs/BIIR 复合材料, 并通过性能测试和理论模型分析对复合材料的力学和导热性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

氮化硼(BN, 平均粒径为 $1\mu\text{m}$), 阿拉丁试剂有限公司; 溴化丁基橡胶(BIIR, Lanxess® 2030), 德国朗盛公司; 多壁碳纳米管(MWCNTs, NC7000), 比利时 Nanocyl 公司; 氧化锌(ZnO)、氧化镁(MgO)、硬脂酸(SA)、硫磺(S)、2,2'-二硫代二苯并噻唑(DM)、四甲基二硫代秋兰姆(TMTD), 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

双辊开炼机(LRMR-S-150/EW 型), 泰国 Labtech Engineering 公司; 平板硫化仪(LP-S-50 型), 泰国 Labtech Engineering 公司; 场发射扫描电子显微镜(SEM, Nano450 型), 美国 FEI 公司; 拉力机(Instron 4465 型), 美国 Instron 公司; 激光导热分析仪(LFA 467 型), 德国耐驰仪器制造有限公司。

1.2 实验方法

将 BIIR 在双辊开炼机上塑炼, 然后按照表 1 所示配方, 依次加入配合剂、BN、MWCNTs、S, 薄通 8 次, 室温下静置 12h 得到混炼胶。BN 的添加量为 0、10、20、40、60 和 70 份, CNTs 的添加量为 0 和 5

份, 共 12 个样品。

表 1 BIIR 复合材料的硫化配方

原材料名称	BIIR	ZnO	MgO	SA	S	TMTD	DM
质量份数/份	100	3	0.5	1	1	0.25	0.75

将混炼胶在 175°C 、 10MPa 下硫化 10min, 得到 BN/MWCNT/BIIR 样片, 其厚度为 1mm 。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

BN/BIIR、MWCNTs/BIIR 和 BN/MWCNTs/BIIR 的力学性能变化曲线如图 1 所示。由图 1(a) 可知, 加入 BN 后, BIIR 的定伸应力有了明显的提高。添加 60 份 BN 的 BN/BIIR 复合材料, 其 300% 定伸应力达到 1.3MPa , 是纯 BIIR 的 1.9 倍。由图 1(b) 可知, 在添加 5 份 MWCNTs 后, BIIR 的定伸应力有了明显的提高, MWCNTs/BIIR 的 300% 定伸应力达到了 2.8MPa , 是 BIIR 的 4.1 倍。由图 1(c) 可知, 在 BN/MWCNTs/BIIR 中, MWCNTs 和 BN 对 BIIR 复合材料都有增强的效果。添加 60 份 BN 和 5 份 MWCNTs 的 BN/MWCNTs/BIIR, 其 300% 定伸应力为 3.4MPa , 是 BIIR 的 4.9 倍。添加 60 份 BN 后, BN/MWCNTs/BIIR 的 300% 定伸应力提高有限。因此, 对于 BN/MWCNTs/BIIR 的力学性能增强效果而言, MWCNTs 的贡献较大, 而 BN 的贡献较小。

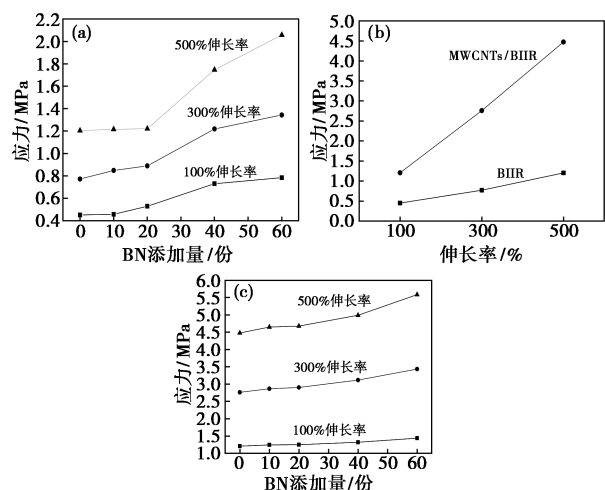


图 1 BN/BIIR、MWCNTs/BIIR 和

BN/MWCNTs/BIIR 的力学性能变化曲线图

(其中, 在复合材料中, BIIR 为 100 份, MWCNTs 为 5 份)

[(a) BN 添加量对 BN/BIIR 定伸应力的影响;

(b) MWCNTs/BIIR 与 BIIR 的定伸应力;

(c) BN 添加量对 BN/MWCNTs/BIIR 定伸应力的影响]

2.2 Halpin-Tsai 模型分析

为了定量描述 BN 和 MWCNTs 对复合材料力学性能的影响,应用 Halpin-Tsai 模型对实验结果进行模拟。

Halpin-Tsai 模型用于预测填料补强复合材料的模量,其表达式如式(1)~(3)所示^[10-11]:

$$E_c = E_m \left[\frac{3}{8} \frac{1 + \eta_L \xi V_f}{1 - \eta_L V_f} + \frac{5}{8} \frac{1 + 2\eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} \right] \quad (1)$$

$$\eta_L = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \xi} \quad (2)$$

$$\eta_T = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2} \quad (3)$$

式中, E_c 为填料在复合材料中无规分散的 100% 定伸应力(M100),MPa; E_f 为填料的模量,MPa; E_m 为 BIIR 的 M100,MPa; ξ 为填料增强效果的一种度量参数, ξ 越高表示该填料对基体的增强效果越好; V_f 为填料在复合材料中的体积分数,%。

本实验中,BN 的模量约为 700~800GPa^[12],BIIR 的 M100 为 0.45MPa, $E_f/E_m \gg 1$,所以, η_L 和 η_T 均约等于 1,因此,式(1)可简化为式(4):

$$E_c = E_m \left[\frac{3}{8} \frac{1 + \xi V_f}{1 - V_f} + \frac{5}{8} \frac{1 + 2V_f}{1 - V_f} \right] \quad (4)$$

对于 BN/BIIR 而言,拟合后发现(见图 2),BN 增强 BIIR 复合材料时, ξ_{BN} 约为 0.33。

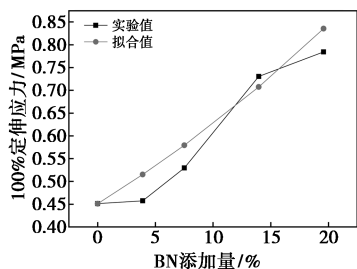


图 2 BN 添加量对 BN/BIIR 材料 100% 定伸应力的影响

将含有 5 份 MWCNTs 的 MWCNTs/BIIR 100% 定伸应力数据带入式(4)后得到, ξ_{CNTs} 约为 9.28。 ξ_{CNTs} 比 ξ_{BN} 大两个数量级,说明碳纳米管增强 BIIR 复合材料的力学性能比 BN 强很多,这与实验结果相符(见图 3)。添加了 60 份(体积分数为 19.6%)BN 的复合材料,100% 定伸应力由 BIIR 的 0.45MPa 提高到了 0.78MPa。而仅添加 5 份(体积分数为 2.3%)MWCNTs 的复合材料,其 100% 定伸应力则可达到 1.21MPa。上述的理论和实验分析表明,在 BN/MWCNTs/BIIR 中,MWCNTs

在提高复合材料的力学性能方面起主要作用。BN 和 MWCNTs 的比表面积都很大,出现上述结果的原因可能有:(1)BN 在 BIIR 基体中的分散较 MWCNTs 差;(2)BN 与 BIIR 基体之间的相互作用比 MWCNTs 与 BIIR 之间的弱很多。

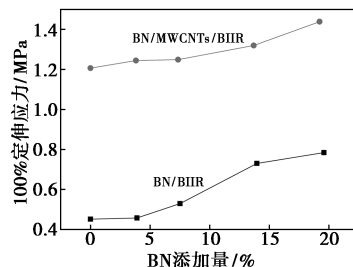


图 3 BN 添加量对 BN/BIIR 和 BN/MWCNTs/BIIR 材料 100% 定伸应力的影响

(其中,BN/MWCNTs/BIIR 为 100 份 BIIR,5 份 MWCNTs)

图 4 显示了 BN 添加量对 BN/BIIR 和 BN/MWCNTs/BIIR 热导率的影响。由图可知,随着 BN 添加量的增加,BN/BIIR 和 BN/MWCNTs/BIIR 的热导率都有明显的提高。在添加 5 份 MWCNTs 后,复合材料的热导率都得到了提高,说明碳纳米管可以有效提高 BIIR 的热导率。除此之外,图 4 还反映出 BN 与 MWCNTs 在提高 BIIR 热导率时存在协同效应。BIIR 的热导率为 0.148 W/(m·K),添加了 5 份 MWCNTs 后,热导率达到 0.153 W/(m·K),提高了 0.005 W/(m·K)。而添加了 20 份 BN 后,BIIR 的热导率变为 0.167 W/(m·K),提高了 0.019 W/(m·K)。如果将 5 份 MWCNT 和 20 份 BN 同时添加到 BIIR 中,则 BIIR 的热导率提高到了 0.271 W/(m·K),提高了 0.104 W/(m·K),远高于分别添加两种填料的效果。

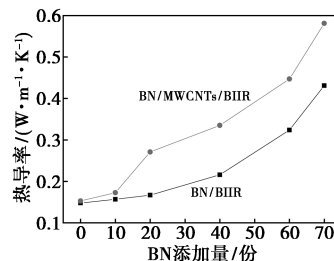


图 4 BN 添加量对 BN/BIIR 和 BN/MWCNTs/BIIR 热导率的影响

(其中,BN/BIIR 为 100 份 BIIR,BN/MWCNTs/BIIR 为 100 份 BIIR 和 5 份 MWCNTs)

2.3 Agari 模型分析

Agari 模型是一种预测填充型复合材料热导率的有效模型。在添加多种填料时,该模型也可以对

复合材料的热导率进行有效预测。其数学表达式式(5)所示^[13]:

$$\lg \lambda = V \sum_{i=1}^n X_i C_i \lg \lambda_i + (1-V) \lg (C_m \lambda_m) \quad (5)$$

式中, λ 是复合材料的热导率, $W/(m \cdot K)$; λ_i 为各种导热填料的热导率, $W/(m \cdot K)$; λ_m 为聚合物基体的热导率, $W/(m \cdot K)$; V 为混合填料在复合材料中的体积分数, %; X_i 为各种导热填料粒子占有所有填料粒子的数量分数; C_i 为各种导热填料形成粒子导热链的自由因子, $0 \leq C_i \leq 1$, C_i 越接近 1, 粒子越容易形成导热链; C_m 为影响聚合物结晶度和结晶尺寸的因子; n 为导热填料的种类数。

本实验中, 填料有 MWCNTs 和 BN 两种, 则 Agari 导热模型可用式(6)表示:

$$\lg \lambda = V(X_1 C_1 \lg \lambda_1 + X_2 C_2 \lg \lambda_2) + (1-V) \lg (C_m \lambda_m) \quad (6)$$

式中, V 混合填料在复合材料中的体积分数, %; λ_i 为各种导热填料的热导率, $W/(m \cdot K)$, $i=1$ 代表 MWCNT, $i=2$ 代表 BN; λ_m 为聚合物基体的热导率; V 为混合填料在复合材料中的体积分数, %; X_i 为各种导热填料粒子占有所有填料粒子的数量分数; C_i 为各种导热填料形成粒子导热链的自由因子; C_m 为影响聚合物结晶度和结晶尺寸的因子。

引入填充相形成热流通路难易程度因子和复合材料的热容, 则模型可以表示为式(7)^[13]:

$$\lg \frac{\lambda}{C_p \lambda_m} = \varphi_1 C_{f1} \lg \frac{\lambda_1}{C_p \lambda_m} + \varphi_2 C_{f2} \lg \frac{\lambda_2}{C_p \lambda_m} \quad (7)$$

式中, C_{f1} 、 C_{f2} 分别为 MWCNTs 和 BN 形成热流通路难易程度因子, 反映形成导热网链的难易程度; φ_1 为 MWCNTs 的体积分数, %; φ_2 为 BN 的体积分数, %; C_p 为复合材料的比热容, $J/(kg \cdot K)$; $C_p = \sum_{i=1}^n \omega_i C_p^i$ (其中, ω_i 为各组分质量分数, C_p^i 为各组分比热容)。

$$\text{令 } A_1 = C_{f1} \lg \frac{\lambda_1}{C_p \lambda_m}, A_2 = C_{f2} \lg \frac{\lambda_2}{C_p \lambda_m}, B = \lg C_p \lambda_m,$$

则式(7)变换为式(8):

$$\lg \lambda = A_1 \varphi_1 + A_2 \varphi_2 + B \quad (8)$$

经拟合(见图 5), MWCNTs 添加量为 0 时, $A_1 = 2.06$, 对应 BN 形成热流通路的自由因子 $C_{f, BN} = 0.82$, 而添加 5 份 MWCNTs 后, $A_1 = 2.49$, 对应 $C_{f, BN} = 0.98$ 。单位体积分数的 BN 对 BIIR 热导率的提高效果更强了, 说明 MWCNTs 和 BN 之间存在协同作用。

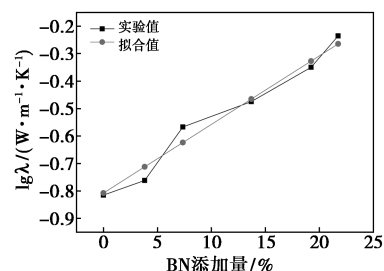


图5 BN增强 BN/CNT/BIIR 复合材料的热导率与 Agari 模型预测值对比图

对 BN/MWCNT/BIIR 复合材料的热导率进行拟合, 最终得到式(9):

$$\lg \lambda = 2.49 \varphi_1 + 0.34 \varphi_2 - 0.80 \quad (9)$$

在 BN/MWCNTs/BIIR 中, $C_{f, BN} = 0.82$, 而 $A_2 = 0.34$, 对应 $C_{f, MWCNTs} = 0.10$ 。 $C_{f, BN}$ 大于 $C_{f, MWCNTs}$, 说明在 BIIR 基体中, BN 形成导热通道的能力要高于 MWCNTs。随着 BN 含量的增多, BN 片层之间相互连接, 并穿插在 MWCNTs 之间, 提高了形成导热网络的几率, 使得复合材料的热导性得到提高。

2.4 SEM 分析

图 6 为 BN/BIIR、MWCNTs/BIIR 和 BN/MWCNTs/BIIR 的断面 SEM 图。由图 6(a)和(b)可以看出, 随着 BN 填料的增加, 其在复合材料中相互接触的几率增加, 有效地形成了导热网络。图 6(c)中的微小亮点就是 MWCNTs, 而在 6(d)中可以清晰地看到, BN 片层穿插在 MWCNTs 之间, 二者共同形成了填料网络, 使得复合材料的热导性得到提高。

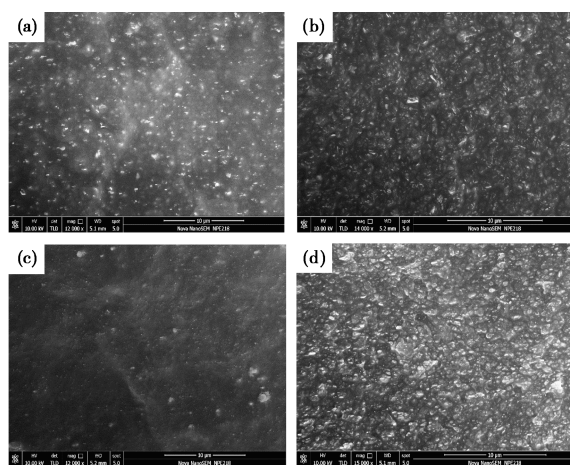


图6 复合材料的 SEM 图

[(a)添加 5 份 BN 的 BIIR; (b)添加 60 份 BN 的 BIIR;

(c)添加 5 份 MWCNTs 的 BIIR;

(d)添加 5 份 MWCNTs 和 60 份 BN 的 BIIR]

3 结论

BN/BIIR 的力学性能随着 BN 含量的增加而提高,添加 60 份 BN 的 BN/BIIR,其 300% 定伸应力达到 BIIR 的 1.9 倍。在 BN/MWCNTs/BIIR 中,BN 和 MWCNTs 都对 BIIR 力学性能的提高有贡献,而根据 Halpin-Tsai 模型的拟合结果, $\xi_{\text{CNTs}} > \xi_{\text{BN}}$,MWCNTs 的贡献更大。添加 60 份 BN 和 5 份 MWCNTs 的 BN/MWCNTs/BIIR,其 300% 定伸应力为 3.4MPa,是 BIIR 的 4.9 倍。

BN/MWCNTs/BIIR 的热导率随着 BN 含量的增加和 MWCNTs 的加入得到了明显提高。根据 Agari 模型的模拟结果, $C_{f,\text{BN}} > C_{f,\text{MWCNTs}}$,说明 BN 在提高复合材料的热导率时起了主要作用。从 SEM 结果可以看出 BN 片层穿插在 MWCNTs 之间,二者共同形成了填料网络,使得复合材料的热导性能得到提高。

通过填充 BN 和 MWCNTs 复合填料改善了 BIIR 的力学和导热性能,以期 BIIR 在动态应用时能够及时散热,延长使用寿命。同时,使用 Halpin-Tsai 模型和 Agari 模型分别对 BN/MWCNTs/BIIR 复合材料的力学和导热性能进行了模拟,从理论的角度分析了 BN 和 MWCNTs 对于 BIIR 性能提高的贡献,为今后设计填料配方提供了理论依据。

参考文献

- [1] 陶慧,陈双俊,张军.导热橡胶模型及导热橡胶的应用研究进展[J].橡胶工业,2012,59(7):440-447.
- [2] 杨坤民,陈福林,岑兰,等.导热橡胶的研究进展[J].橡胶工业,

2005,52(2):118-123.

- [3] 秦丽丽,王占京,侯君,等.氮化硼填充导热绝缘复合材料的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2013(9):175-178.
- [4] Yung K C, Liem H. Enhanced thermal conductivity of boron nitride epoxy-matrix composite through multi-modal particle size mixing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(6): 3587-3591.
- [5] Tung L L, Lien C H. Enhanced thermal conductivity of polyimide films via a hybrid of micro- and nano-sized boron nitride [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(20): 6825-6829.
- [6] 马振宇,钟博,王培侨,等.氮化硼/环氧树脂绝缘导热材料的制备及性能表征[J].材料导报,2016,30(12):65-69.
- [7] Du Fangming, Guthy Csaba, Kashiwagi Takashi, et al. An infiltration method for preparing single-wall nanotube/epoxy composites with improved thermal conductivity[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2006, 44(10): 1513-1519.
- [8] Ma L, Ma L X, He Y. Study of thermal conductivity of carbon nanotube/EPDM rubber composite materials[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(6): 1146-1148.
- [9] 李芬,王文才,卢咏来,等.球磨法短切碳纳米管及其天然橡胶复合材料的性能[J].橡胶工业,2013,60(12):716-721.
- [10] Bai Xin, Wan Chaoying, Zhang Yong, et al. Reinforcement of hydrogenated carboxylated nitrile-butadiene rubber with exfoliated graphene oxide[J]. Carbon, 2011, 49(5): 1608-1613.
- [11] Palza Humberto, Rojas Mauricio, Cortez Elizabeth, et al. Nanoparticle reinforcement in elastomeric polyethylene composites under tensile tests[J]. Composites Part B, 2016, 107: 97-105.
- [12] Qi Yue, Hector Louis G. Planar stacking effect on elastic stability of hexagonal boron nitride[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(90): 081922-081922-3.
- [13] 齐海元,齐暑华,曹鹏,等.环氧树脂/碳纤维/BN 导热复合材料制备及研究[J].化学与粘合,2011,33(1):8-11.

收稿日期:2016-11-21

(上接第 69 页)

- [7] Emerson A, Scalvi L V A. Preparation of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ thin films by sol-gel method and periodic B3LYP simulations[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118(31): 5857-5865.
- [8] 陈奇,宋鹏,崔景巍,等. $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 水解制备 TiO_2 纤维的凝胶化和热处理研究[J].无机材料学报,1991,6(2):249-256.
- [9] 杜锦阁.纳米 TiO_2 的制备及光催化性能研究[D].新乡:河南师范大学,2010.
- [10] Yang H G, Zeng H C. Preparation of hollow anatase TiO_2 nanospheres via ostwald ripening [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(11): 3492-3495.
- [11] 解宪英.纳米级二氧化钛的制备及其应用进展(上)[J].上海化工,2001(Z1):37-38.
- [12] Zhang G, Sun M, Liu Y, et al. Visible-light induced photocatalytic activity of electrospun- TiO_2 in arsenic(III) oxidation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(1): 511-518.
- [13] Wang Y, Huang H, Gao J, et al. TiO_2 - SiO_2 composite fibers with tunable interconnected porous hierarchy fabricated by

single-spinneret electrospinning toward enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(31): 12442-12448.

- [14] Arun T A, Madhavan A A, Chacko D K, et al. A facile approach for high surface area electrospun TiO_2 nanostructures for photovoltaic and photocatalytic applications [J]. Dalton Transactions, 2014, 43(12): 4830-4837.
- [15] Toraya H, Yoshimura M, Somya S. Quantitative analysis of monoclinic-stabilized cubic ZrO_2 systems by X-ray diffraction [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1984, 67(9): 183-184.
- [16] Yu J, Guo H, Davis S A, et al. Fabrication of hollow inorganic microspheres by chemically induced self-transformation [J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16: 2035-2041.
- [17] 李跃军,曹铁平,王长华,等. $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维的制备及光催化性能研究[J].化学学报,2011,69(21):2597-2602.

收稿日期:2016-12-10

修稿日期:2017-12-30