

聚合离子液体嵌段共聚物的合成研究进展

王俊豪 沈 越 金 妮 李致轩 海智宝 雷良才 李海英*

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 聚合离子液体嵌段共聚物(PILs-block-copolymer)是一种集离子液体和高聚物特性为一体的新型材料,在电池、吸附分离、药物释放等领域有诸多应用。近年来,新型聚合离子液体嵌段共聚物的合成受到研究者广泛的关注,迄今为止,已有多种类型的含有聚合离子液体链段的嵌段共聚物被报道。活性可控聚合技术是合成具有明确结构的离子液体嵌段共聚物的主要方法。对近年来该领域的研究进行了综述。

关键词 离子液体,聚合离子液体,可控聚合,嵌段共聚物

Review of the synthesis of polymeric ionic liquid block copolymer

Wang Junhao Shen Yue Jin Ni Li Zhixuan Hai Zhibao Lei Liangcai Li Haiying

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract Polymeric ionic liquid block copolymer is a new type of polymers that combine the advantages of both ionic liquid and block copolymer together, has many applications in electric battery, adsorption and separation, drug release and so on. Recent years, the synthesis of new PILs-block-copolymer has been led to great interest by researchers, so far, several types of PILs-block-copolymer were reported. Controlled polymerization techniques were the main method to structure block copolymer, the particular controlled synthesis of polymeric ionic liquid block copolymer was introduced.

Key words ionic liquid, poly(ionic liquid)s, controlled polymerization, block copolymer

离子液体是由阳离子或阴离子组成的盐类化合物,熔点通常低于 100℃,当其熔点低于室温时,也被称为室温离子液体^[1]。离子液体具有独特的理化性质^[2-7],如可忽略的蒸气压、宽的化学窗口、优异的离子电导率、高的化学和热稳定性。然而,离子液体在实际应用中也存在一定的局限性^[8],比如,离子液体作为催化剂,回收效果不佳且本身具有毒性;作为电解质时,离子液体容易泄露。聚合离子液体能够将离子液体与聚合物的优点相结合,弥补了离子液体的不足,逐渐成为近年来高分子化学和材料科学的研究热点之一。

1998 年,Ohno 等^[9]报道了一种聚合物形式的离子液体,该聚合物中每一个重复单元上都具有一个阳离子(或阴离子),与之相对应的反离子可以在材料中自由移动,该材料被称为聚合离子液体。与具有强静电相互作用和高玻璃化转变温度(T_g)的离子型聚合物不同,聚合离子液体中离子间静电相

互作用较弱,材料的玻璃化转变温度较低^[10]。

为了提高聚合离子液体材料的力学性能,可以利用嵌段共聚物的方法^[11-14],将离子液体链段引入到大分子中,得到一种既具有离子液体也具有聚合物特点的嵌段聚合离子液体,该材料具有来自非离子型聚合物的高模量、耐蠕变性能和来自聚合离子液体的高电导率等优良性质。此外,聚合离子液体嵌段共聚物可以通过大分子的自组装形成各种形态可调控、长程有序的纳米结构,例如,体心立方体、球型、双连续、片层、囊泡等结构。其中双连续结构的形成可以赋予材料更优良的机械性能和特殊的电学、光学性能,大大提升了其在电化学领域中的应用潜力。

1 聚合离子液体嵌段共聚物的合成

合成聚合离子液体嵌段共聚物一般可分为间接法(先聚合后离子化)和直接法(先离子化再聚合)两

基金项目:国家自然科学基金(21544008)

作者简介:王俊豪(1994-),男,硕士研究生,主要从事高分子材料的合成研究。

联系人:李海英(1964-),女,教授,硕士研究生导师,主要从事高分子材料的合成与功能化研究。

种方法。间接法是利用多种单体连续聚合得到嵌段聚合物,随后离子化其中一种链段;而直接法是利用非离子型单体直接与离子液体单体进行聚合。间接法能够利用传统的技术(例如 GPC)对非离子型嵌段共聚物前体的分子量及分布进行较为准确的测定,但离子化不完全,使产物性能受到影响^[15]。直接法可以得到较为理想的聚合离子液体嵌段共聚物,但在进行 GPC 测定时,离子型聚合物在溶液中的聚集会导致测量结果不准确^[10]。

活性阴离子聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)、开环歧化聚合(ROMP)、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)、氮氧稳定自由基聚合(NMRP)、钴调控自由基聚合(CMRP)等多种活性可控聚合方法可用于制备结构明确的嵌段聚合离子液体^[16-32]。

1.1 活性阴离子聚合

活性阴离子聚合是最早被人们发现,也是目前已经能够实现工业应用的活性聚合方法之一。活性阴离子聚合通常在水、无氧、无杂质、低温条件下进行,具有聚合反应速度极快、所得产物分子量分布极窄等特点。

Carrasco 等^[16]利用丁基锂引发连续阴离子聚合合成 PMMA-*b*-P2VP,通过季铵化得到一系列季铵化程度不同的吡啶阳离子嵌段共聚物。如图 1 中的 Poly(0)~Poly(3),该聚合物具有一定的磁性。通过自组装,Poly(1)、Poly(2)在环氧树脂基体中可形成球状相形貌。Poly(0)与环氧树脂基体相容,而 Poly(3)与环氧树脂完全不相容。

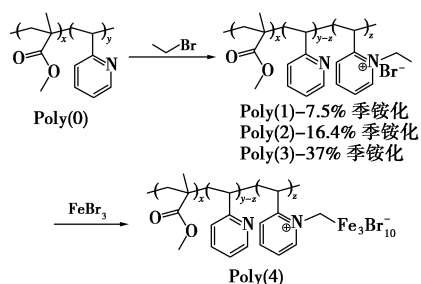


图 1 吡啶类离子液体嵌段共聚物的合成

Carrasco 等^[17]采用阴离子聚合及季铵化反应合成了吡啶类阳离子嵌段共聚物 PS-*b*-PE2VPEtBr,该聚合物在原子力显微镜下呈现出纳米尺寸的层状结构,通过简单的离子交换改变反离子的种类,从而调整层状结构的纳米尺寸。

利用活性阴离子聚合技术,可以制备吡啶、咪唑

类聚合离子液体嵌段共聚物,但对于极性单体、离子型单体的阴离子活性聚合较为困难。此外,高极性有机溶剂有利于提高阴离子聚合的可控性,但极性溶剂,特别是氯化溶剂,由于其毒性、挥发性、腐蚀性等原因,会对环境造成污染。

1.2 原子转移自由基聚合

ATRP 是以简单的有机卤化物为引发剂、过渡金属配合物(Cu、Fe、Ni 等)为卤原子载体,通过氧化还原反应,在活性种与休眠种之间建立可逆的动态平衡,从而实现了聚合反应控制的一种方法,是一种应用较为广泛的合成聚合离子液体嵌段共聚物的方法。

Schneider 等^[18]以 CuBr/PMDETA 为催化体系,由 2-溴异丁酸乙酯依次引发苯乙烯(St)、*N*-甲基丙烯酰氧基丁二酰亚胺(MASI)聚合,随后通过大分子修饰反应引入咪唑基团,再与三氟乙酸(TFA)反应得到离子液体嵌段共聚物 PS-*b*-PIL。该聚合物电导率达到 10^{-4} S/cm,比相应嵌段共聚物(PS-*b*-PHA)的电导率高一个数量级,并有较低的气体渗透率,有望用作燃料电池制备材料。

Agudelo 等^[19]首先通过缩聚反应制备了聚醚醚酮(PEEK)和聚芳醚砜(PAES)大分子,随后对其端基改性,得到端基为 Br 的大分子引发剂,进而引发离子液体单体进行 ATRP,得到 ABA 型三嵌段聚离子液体嵌段共聚物。McCullough^[20]利用 CuCl/bpy 催化体系制备了含有聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基-*N*-丙磺酸)(PAMPSA)链段的三嵌段离子液体共聚物分子刷,可被用为导电聚合物的掺杂物和模板。

Karjalainen 等^[21]利用 ATRP 在温度响应型聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)两端嵌入咪唑类聚合离子液体链段,形成 PILS-*b*-PNIPAm-*b*-PILS 三嵌段共聚物。通过调整离子液体链段的长度能够调控热响应型聚合物的凝聚行为。

段然等^[22]以 α -溴代丙酸乙酯(EPN-Br)为引发剂,CuCl/二乙烯三胺(DETA)为催化剂,采用 ATRP 法制得不同分子量的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-聚甲基丙烯酸二甲氨乙酯(PDMAEMA)嵌段共聚物,随后经溴代辛烷季铵化得到两嵌段聚合离子液体嵌段共聚物(PMMA-*b*-QPDMAEMA)。该聚合物对金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)和大肠杆菌(*E.coli*)有良好的抑制作用,且聚合离子液体链段分子量越大,杀菌效果越好。

ATRP 已被用于制备多种离子液体嵌段共聚物,但尚不能实现乙烯、丙烯、共轭双烯、氯乙烯等单体的聚合,一些带有特殊取代基的乙烯类单体如醋酸乙烯酯、*N*-乙烯基咪唑等也难于通过 ATRP 实施聚合。此外,ATRP 单体转化率较低,且大量的配位金属催化剂滞留在聚合物中,分离过程复杂。

1.3 开环歧化聚合

环烯烃是烯烃类化合物中重要的组成部分,环烯烃的开环聚合一直是高分子化学领域感兴趣的话题。环烯烃在催化剂的存在下分子中的双键断开,并且以头尾相连的方式连接成大分子的过程称为 ROMP。通过含离子液体的降冰片烯衍生物的 ROMP 可以得到多种聚合离子液体嵌段功能高分子。

Wiesener 等^[23]利用第一代 Grubbs 催化剂通过 ROMP 合成了含有降冰片烯稀和烷基咪唑的聚合离子液体嵌段共聚物。进一步合成了同时含有疏水、离子液体、亲水链段的 ABC 三嵌段聚合离子液体共聚物^[24],并研究了不同嵌段序列对聚合物纳米结构和气体(N_2 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2)传输的影响。研究表明,链段序列在气体透过率上有很大差别但选择性上差别不大。

Suga 等^[25]利用第三代 Grubbs 催化剂,以不同降冰片烯衍生物为单体,通过 ROMP 方法直接合成了侧链含有自由基和离子基团的嵌段共聚物,合成的嵌段共聚物在偏置电压下表现出导电性。

通过 ROMP 合成离子液体嵌段共聚物的关键问题是,含有离子液体基团的环烯烃衍生物的制备以及寻找合适的聚合催化剂,通常催化剂的活性容易受到聚合单体中极性基团的影响。ROMP 不仅能够制备嵌段共聚物,还能得到严格交替的共聚物。

1.4 可逆加成-断裂链转移自由基聚合

RAFT 是合成聚合离子液体嵌段共聚物常用的方法之一。在经典的自由基聚合中,不可逆的链转移是造成聚合反应不可控的主要原因之一,而 RAFT 聚合的可逆链转移实现了聚合反应的可控。该方法适用于多种单体,具有较强的分子设计能力,可用于合成各种聚合离子液体嵌段共聚物。

Meek 等^[26]以 4-氰基-4-(苯基硫代甲酰硫基)戊酸为链转移剂,AIBN 为引发剂,依次引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)、1-[(2-甲基丙烯酰氧基)乙基]-丁基咪唑溴(MEBIm-Br)进行 RAFT 聚合,合成了

一系列离子液体含量不同的嵌段共聚物 PMMA-*b*-PMEBIm-Br,其中 Br^- 能通过离子交换转换为 OH^- 。该系列聚合物在 80℃(相对湿度 90%)条件下的电导率随离子液体链段的摩尔分数的增加而升高,当聚合离子液体链段摩尔分数达到 26.5%时,离子电导率高达 25.01mS/cm。

Cotanda 等^[27]以苯乙烯为单体,*S*-正十二烷基-*S'*-(α , α' -二甲基- α'' -乙氧基)三硫代碳酸酯(DDMAT)为链转移剂,通过 RAFT 的方法,制得苯乙烯大分子链转移剂,再通过溴代丙烯酸乙酯(BEA)的 RAFT 聚合,得到两嵌段共聚物 PS-*b*-PBEA,使用三丁基膦对其功能化,得到一系列分子量不同,但含有相同体积分数(≈ 0.57)离子液体基团的离子液体嵌段共聚物。该系列聚合物自组装形成尺寸在 23~80nm 的层状结构,随着分子质量的增加,纳米薄层的厚度与离子电导率也不断增加。

RAFT 法合成聚合离子液体嵌段共聚物适用单体种类繁多,分子设计能力较强,是活性可控自由基聚合中比较具有工业化前景的方法之一。在 RAFT 方法中,链转移剂的选择对反应的可控性尤为重要。采用单官能度、双官能度和多官能度的双硫酯类链转移剂可以制备嵌段、星型等多种结构的聚合物,但具有高链转移常数的链转移制备过程繁琐,且得到的聚合物通常具有颜色。

1.5 氮氧稳定自由基聚合

NMRP 是“活性/可控”自由基聚合的一种,实质上就是在聚合过程中由氮氧自由基和增长链自由基结合形成休眠种,该休眠种在受热的情况下能够可逆分解,重新生成自由基并与单体加成,从而达到可控聚合的一种手段。NMRP 只适用于苯乙烯类单体的活性聚合,近来研究表明,对于甲基丙烯酸等极性单体,在增速剂三氟乙酸酐的存在下,也有一定的可控性,但转化率较低。

2004 年,Stancik 等^[11]以 NMRP 技术合成了第一种聚合离子液体嵌段共聚物 PS-*b*-PMVBImBF₄。该聚合物在甲苯溶液中自组装形成以苯乙烯链段为壳,离子液体链段为核的核-壳结构的胶束,胶束的尺寸与离子液体链段的长度线性相关。

Cheng 等^[28]将双官能团的氮氧化物 DEPNO₂ 作为引发体系,进行丙烯酸丁酯与季磷盐型离子液体单体的依次聚合,得到 ABA 型三嵌段离子液体共聚物。含有三丁基基团的嵌段共聚物比含有三辛基基团的共聚物有较高的黏流活化能,较长的烷基取

代基降低了共聚物的电荷密度,同时降低了离子相的舒展程度。另外,Green 等^[29]利用双官能团氮氧化物 DEP_N₂ 通过 NMRP 设计合成了含咪唑类聚合离子液体嵌段共聚物。

NMRP 法可控性较强,但适用的单体种类较少,并且氮氧稳定自由基价格昂贵,反应一般在高温下进行,难以工业化应用。

1.6 钴调控自由基聚合

CMRP 属于有机金属配合物控制的自由基聚合,是新发展的活性自由基聚合方法,适用于丙烯酸类、*N*-乙烯基吡咯烷酮、*N*-异丙基丙烯酰胺、*N*-乙烯基咪唑以及非常活泼的醋酸乙烯酯类单体,其聚合条件温和,能有效地控制聚合物的分子量及其分布,同时可以用来合成嵌段、接枝等具有特殊结构的聚合物,逐渐成为近年来高分子化学研究的热点。

Detrembleur 等^[30]在 30℃ 甲醇溶液中通过连续的 CMRP 反应设计合成了聚(醋酸乙烯酯)和聚(*N*-乙烯基-3-乙基咪唑溴化物)嵌段聚合物 PVAc-*b*-PVEtImBr。该聚合物在偶联剂异戊二烯的存在下通过与两嵌段端基自由基的耦合可以得到 ABA 型三嵌段共聚物 PVAc-*b*-PVEtImBr-*b*-PVAc。Coupillaud 等^[31]利用 CMRP 合成了结构类似的嵌段共聚物 PVAc-*b*-PVBuImBr。

Cordella 等^[32]在水溶液中利用 CMRP 制备了双亲性嵌段共聚物 P(VEtImBr-*b*-VOcImBr)。由于聚 *N*-乙烯基-3-辛基咪唑溴(PVOcImBr)的疏水性,在第二链段聚合过程中,通过原位自组装形成了以亲水的 PVEtImBr 为冠、疏水的 PVOcImBr 为壳的“壳-冠”结构。

CMRP 反应条件温和、副反应少、可控性较强,引发剂制备较为简单,可用来制备各种聚合离子液体嵌段共聚物,并且在高聚合度时(分子量 $>10^6$)分子量分布仍能保持在较低的水平。

2 结语

近年来聚离子液体嵌段共聚物的活性可控聚合已经取得一定的进展,其对嵌段离子液体高分子的研究有很大帮助,通过活性可控聚合可以简便的合成各种结构明确、分子量可控的聚离子液体嵌段功能材料。

嵌段聚合离子液体通过自组装可以形成各种微观相结构,能够在材料中构建三维连续离子导电通道,同时允许在大分子链上引入刚性、柔性链段,实

现对复合型固态高分子离子导电材料性能的调控,提高应用潜力。但目前有关含有 3 种不同组分的 ABC 型三嵌段聚合离子液体报道较少。构成嵌段共聚物的离子液体链段多为咪唑类,其他类型离子液体嵌段共聚物研究罕见。对于设计合成的聚合离子液体嵌段共聚物性能的研究和结构的调控尚不成熟。

因此在今后的研究中,应致力于将更多的链序列(如 ABC、ABCBA)、单体、官能团和阴阳离子组合应用于该领域,通过“活性/可控”的方法设计合成低分散性、结构组成明确的聚合离子液体嵌段高分子。从结构与性能入手控制合成更多具有独特性能高分子材料的同时,还要致力于开发可控性更好、操作更为便利的新型合成方法。

参考文献

- [1] Meek K M, Elabd Y A. Polymerized ionic liquid block copolymers for electrochemical energy [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(48): 24187-24194.
- [2] Banerjee A, Theron R, Scott R W J. Redispersion of transition metal nanoparticle catalysts in tetraalkylphosphonium ILs [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(31): 3227-3229.
- [3] 张红燕, 刘巍巍, 王华平. 以离子液体为溶剂的原子转移自由基聚合 [J]. *高分子通报*, 2007, (3): 17-22.
- [4] Murugesan S, Akkineni A, Chou B P, et al. Room temperature electrodeposition of molybdenum sulfide for catalytic and photoluminescence applications [J]. *ACS nano*, 2013, 7(9): 8199-8205.
- [5] 吕晓文, 李露, 林章碧, 等. 离子液体再生纤维素水凝胶的形成机理及其在凝胶电泳中的应用 [J]. *高分子学报*, 2011, (9): 1026-1032.
- [6] Sun M, Feng J, Wang X, et al. Dicationic imidazolium ionic liquid modified silica as a novel reversed-phase/anion-exchange mixed-mode stationary phase for high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Separation Science*, 2014, 37(16): 2153-2159.
- [7] Jain N, Kumar A, Chauhan S, et al. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids [J]. *Tetrahedron*, 2005, 61(5): 1015-1060.
- [8] 何晓燕, 徐晓君, 周文瑞, 等. 聚离子液体的合成及应用 [J]. *高分子通报*, 2013, (5): 17-28.
- [9] Ohno H, Ito K. Room-temperature molten salt polymers as a matrix for fast ion conduction [J]. *Chemistry Letters*, 1998, (8): 751-752.
- [10] Ye Y, Elabd Y A. Anion exchanged polymerized ionic liquids;

- high free volume single ion conductors[J]. *Polymer*, 2011, 52 (5): 1309-1317.
- [11] Stancik C M, Lavoie A R, Schütz J, et al. Micelles of imidazolium-functionalized polystyrene diblock copolymers investigated with neutron and light scattering[J]. *Langmuir*, 2004, 20 (3): 596-605.
- [12] Stancik C M, Lavoie A R, Achurra P A, et al. A neutron scattering study of the structure and water partitioning of selectively deuterated copolymer micelles[J]. *Langmuir*, 2004, 20 (21): 8975-8987.
- [13] Ye Y, Choi J H, Winey K I, et al. Polymerized ionic liquid block and random copolymers: effect of weak microphase separation on ion transport[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (17): 7027-7035.
- [14] Weber R L, Ye Y, Banik S M, et al. Thermal and ion transport properties of hydrophilic and hydrophobic polymerized styrenic imidazolium ionic liquids[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, 49 (18): 1287-1296.
- [15] Ohno H. Molten salt type polymer electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46 (10): 1407-1411.
- [16] Carrasco P M, Tzounis L, Mompean F J, et al. Thermoset magnetic materials based on poly(ionic liquid)s block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (5): 1860-1867.
- [17] Carrasco P M, Luzuriaga A R D, Constantinou M, et al. Influence of anion exchange in self-assembling of polymeric ionic liquid block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (12): 4936-4941.
- [18] Schneider Y, Modestino M A, McCulloch B L, et al. Ionic conduction in nanostructured membranes based on polymerized protic ionic liquids[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (4): 1543-1548.
- [19] Agudelo N A, Elsen A M, He H, et al. ABA triblock copolymers from two mechanistic techniques: polycondensation and atom transfer radical polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2015, 53 (2): 228-238.
- [20] McCullough L A, Dufour B, Matyjaszewski K. Incorporation of poly(2-acrylamido-2-methyl-*N*-propanesulfonic acid) segments into block and brush copolymers by ATRP[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2009, 47 (20): 5386-5396.
- [21] Karjalainen E, Khlebnikov V, Korpi A, et al. Complex interactions in aqueous PIL-PNIPAm-PIL triblock copolymer solutions[J]. *Polymer*, 2015, 58: 180-188.
- [22] 段然, 吉虎, 孙跃文, 等. PMM-*b*-QPDMAEMA 的合成及其抗菌活性[J]. *合成化学*, 2016, 24 (11): 950-955.
- [23] Wiesenauer E F, Edwards J P, Scalfani V F, et al. Synthesis and ordered phase separation of imidazolium-based alkyl-ionic diblock copolymers made via ROMP[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (13): 5075-5078.
- [24] Wiesenauer E F, Nguyen P T, Newell B S, et al. Imidazolium-containing, hydrophobic-ionic-hydrophilic ABC triblock copolymers: synthesis, ordered phase-separation, and supported membrane fabrication[J]. *Soft Matter*, 2013, 9 (33): 7923-7927.
- [25] Suga T, Sakata M, Aoki K, et al. Synthesis of pendant radical and ion-containing block copolymers via ring-opening metathesis polymerization for organic resistive memory[J]. *ACS Macro Letters*, 2014, 3 (8): 703-707.
- [26] Meek K M, Sharick S, Ye Y, et al. Bromide and hydroxide conductivity-morphology relationships in polymerized ionic liquid block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (14): 4850-4862.
- [27] Cotanda P, Sudre G, Modestino M A, et al. High anion conductivity and low water uptake of phosphonium containing diblock copolymer membranes[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (21): 7540-7547.
- [28] Cheng S, Beyer F L, Mather B D, et al. Phosphonium-containing ABA triblock copolymers: controlled free radical polymerization of phosphonium ionic liquids[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (16): 6509-6517.
- [29] Green M D, Choi J H, Winey K I, et al. Synthesis of imidazolium-containing ABA triblock copolymers: role of charge placement, charge density, and ionic liquid incorporation[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (11): 4749-4757.
- [30] Detrembleur C, Debuigne A, Hurtgen M, et al. Synthesis of 1-vinyl-3-ethylimidazolium-based ionic liquid (Co) polymers by cobalt-mediated radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (16): 6397-6404.
- [31] Coupillaud P, Fèvre M, Wirotius A, et al. Precision synthesis of poly(ionic liquid)-based block copolymers by cobalt-mediated radical polymerization and preliminary study of their self-assembling properties[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2014, 35 (4): 422-430.
- [32] Cordella D, Debuigne A, Jérôme C, et al. One-pot synthesis of double poly(ionic liquid) block copolymers by cobalt-mediated radical polymerization-induced self-assembly (CMR-PI-SA) in water[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37 (14): 1181-1187.

收稿日期: 2017-04-24

修稿日期: 2017-06-22