

缩硫脲分子改性聚丙烯腈纤维的制备与性能影响

黄宇娇 姚 垚 董雄伟*

(先进纺纱织造及清洁生产国家地方联合工程实验室,武汉纺织大学,武汉 430200)

摘 要 将经过筛选后的缩硫脲分子与水解后的聚丙烯腈(PAN)纤维通过共价偶联进行修饰。对化合物和纤维样品进行结构与性能表征。结果表明:筛选出的缩硫脲分子不仅表现出低毒性,且对酪氨酸酶抑制显著,水解后的 PAN 纤维表面成功接枝缩硫脲分子,且改性后的 PAN 纤维仍具有良好的热稳定性和力学性能。该改性方法简单、实用性强,可作为果蔬的存储包装材料,具有抑制果蔬褐变等应用价值。

关键词 缩硫脲,聚丙烯腈,酶抑制,性能

Preparation and performance of polyacrylonitrile fiber modified by thiosemicarbazide

Huang Yujiao Yao Yao Dong Xiongwei

(National Engineering Laboratory for Advanced Yarn and Fabric Formation and Clean Production, Wuhan Textile University, Wuhan 430200)

Abstract Hydrolyzed PAN fiber were grafted by the thiosemicarbazone compound after bioactive screening by covalent coupling. The structures and properties of the fiber and biological compound were characterized. The results demonstrated that the selected thiosemicarbazone not only showed low toxicity, but also significantly inhibited tyrosinase. The surface of the hydrolyzed PAN fiber was successfully grafted with a thiosemicarbazone compound and the PAN fiber maintained good thermal stability and mechanical properties after surface graft-modification. The feasible and practical modification method had many potential applications in development of storage and packaging materials for inhibiting browning of fruits and vegetables.

Key words thiosemicarbazide, polyacrylonitrile, enzyme inhibition, performance

缩氨基硫脲化合物及其衍生物具有良好的抗菌、抗病毒等生物活性备受关注^[1],并且因其含有 N、S 及 C=N 等强配位原子或基团,成为目前生物催化领域的研究热点^[2]。本研究利用氨基硫脲和不同取代基的苯甲醛合成了 5 种不同缩硫脲分子,不仅表现出较低的细胞毒性和良好的金属离子螯合性,同时可高效抑制酪氨酸酶活性,具有抑制果蔬褐变等潜在应用价值。

酪氨酸酶是一种广泛存在于微生物、动植物及人体中的含铜氧化还原酶,也是引起水果、蔬菜发生酶促褐变的主要酶^[3-4]。聚丙烯腈(PAN)纤维俗称“人造羊毛”,因其良好的力学及热学性能在纤维材料研究中备受关注^[5]。关于 PAN 纤维的表面改性研究有很多,如利用等离子体、超声波等技术,或者

使用生物酶改性等,但均存在改性效果持久性低、预处理复杂、需要纯度较高的酶等缺点^[6]。

本研究是直接将缩硫脲分子中的氨基与水解后 PAN 纤维中的羧基发生脱水反应生成酰胺,形成共价偶联接枝,通过三步反应法,将化合物通过共价键接枝到纤维表面,制备出具有抑制酪氨酸酶活性、良好力学性能及热稳定性的复合纤维。改性后的纤维可作为果蔬的存储包装材料,具有抑制褐变、果蔬保鲜等效果。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯腈纤维(PAN,长度为 50~60mm),杭州湾腈纶有限公司;A549 细胞、酪氨酸酶、左旋多巴(L-DOPA),博士德生物工程有限公司;其他试剂级

基金项目:国家自然科学基金(21701128);湖北省自然科学基金(2017CFB206);湖北省教育厅青年人才项目(Q20171601)

作者简介:黄宇娇(1993-),女,硕士,主要从事缩硫脲分子改性聚丙烯腈纤维的制备与研究。

联系人:董雄伟,讲师,主要研究方向为生物材料及功能纤维。

常规溶剂购自 Sigma 试剂公司或国药集团化学试剂有限公司。

1.2 纤维改性方法

1.2.1 缩氨基硫脲类化合物(D1、D2、D3、D4 和 D5)的合成

D1、D2、D3、D4 和 D5 的合成(见图 1)根据文献

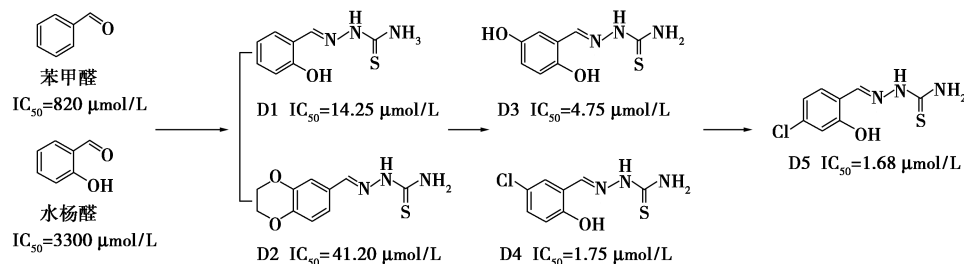


图 1 缩硫脲分子优化路线图(IC₅₀为半数抑制浓度)

1.2.2 PAN 纤维的水解及接枝反应

称取适量 PAN 纤维于 10% 氢氧化钠溶液中, 在 80℃ 下进行水解, 15min 后, 将产物清洗, 干燥备用。

其后, 将水解 PAN 纤维放入 50mL 一定浓度的缩硫脲分子溶液中, 并加入与缩硫脲分子摩尔比为 1:10 的二环己基碳二亚胺(DCC)。在 80℃ 下反应 2~4h, 清洗, 干燥后得到接枝纤维, 其整个合成线路见图 2。

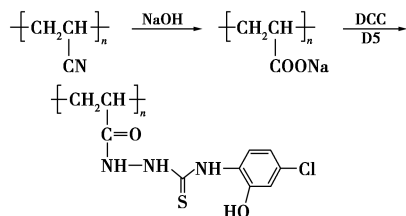


图 2 PAN-g-D5 改性纤维合成路线图

1.3 测试与表征

1.3.1 酪氨酸酶活性抑制实验

酪氨酸酶活性的测定采用紫外 L-DOPA 法 (SPECORD® 210 型紫外-可见分光光度计)。在 30℃ 下将样品 (50μmol/L) 与酪氨酸酶液水浴 15min, 加入 5mmol/L L-DOPA 溶液 (0.05mol/L pH=6.8 磷酸盐缓冲体) 并立即开始计时, 测定 475nm 处的吸光值(OD)。将与样品等浓度的二甲亚砜(DMSO)(质量分数≤1%)设为空白对照。以相应的阴性对照为参比, 计算缩硫脲分子对酪氨酸酶的抑制率, 并依据浓度-酶抑制率曲线估计半数抑制浓度(IC₅₀)的近似值。

1.3.2 缩硫脲分子的细胞毒性研究实验

本实验采用四甲基偶氮唑蓝(MTT)比色法检

方法^[7]适当改进: 分别将 0.01mol 芳香醛(水杨醛、1,4-苯并二噁烷-6-甲醛、2,5-二羟基苯甲醛、5-氯水杨醛或 4-氯-2-羟基苯甲醛)溶于 20mL 乙醇溶液, 再分别缓慢滴加 0.01mol 氨基硫脲水溶液, 滴加催化量的冰醋酸, 在 60℃ 下反应 2~4h, 得到沉淀, 抽滤、清洗、干燥后得到最终产物。

测缩硫脲分子对 A549 细胞的毒性影响。将 A549 细胞接种于 96 孔板中, 在杜氏改良 Eagle 培养基(DMEM)连续培养 24h。观察孔内细胞贴壁达 80% 左右后加入 2μL 不同浓度的缩硫脲分子, 每组设置 6 个平行样本, 对照组为等体积的 DMSO(含量≤1%), 继续培养 24h。取出 96 孔板, 每孔加入 20μL MTT 溶液, 继续培养 4h, 结束后去除培养基, 加入 DMSO 溶解蓝紫色甲瓚结晶。采用酶标仪 (Molecular Devices SpectraMaxM5 型) 测定各孔 490nm 处的吸光度值, 并计算细胞存活率。

1.3.3 配合物稳定常数的测定

采用自动电位滴定仪 (Metrohm 877 Titrino plus 型) 测试配合物稳定常数, 研究金属离子形成配合物时的稳定常数及在不同 pH 条件下的物种分布情况。滴定容器保持在 25±0.5℃; 离子强度 I=0.01mol/L [KNO₃(aq)], 10% DMSO (v_{H2O}:v_{DMSO}=9:1); 缩硫脲分子浓度 0.005~0.0001mol/L, HNO₃ 浓度 0.002mol/L, KNO₃ 浓度 0.10mol/L, 金属离子浓度 0.0001mol/L, 初始溶液总体积为 25mL, 进行 3~5 组平行实验, 使用 Hyperquad 2013 软件拟合滴定数据(水的离子积均取 pK_w=13.85), HySS 2009 软件作出滴定过程中各物种随 pH 变化分布曲线^[8]。

1.3.4 结构形貌表征与性能测试

采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, VERTEX 70 型, 布鲁克公司) 对样品进行分析, 分辨率 4cm⁻¹, 测量范围 600~4000cm⁻¹; 采用扫描电镜 (SEM, JSM-IT300 型, 日本电子公司) 观察纤维表面形貌, 放大倍数 3000 倍; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi 型, 美国 Thermo Fischer 公司) 对样

品进行测试,分析室真空度低于 1×10^{-9} Pa,激发源采用 Al ka 射线(6.6 eV),工作电压 15 kV,灯丝电流 12 mA,通能 30 eV, C1s 标准能 284.8 eV;采用 X 射线衍射仪(XRD, XRD-6100 型,日本岛津公司)对样品进行测试, $2\theta = 10 \sim 80^\circ$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA;采用单纤维电子纤维强力仪(LLY-06 型)测试纤维的力学性能,夹持长度为 20 mm,拉伸速度保持 20 mm/min,每组试样进行 100 次,取平均值作为测试结果;采用热重分析仪(TG/DTG, TG209F1 型,德国 NETZSCH 公司)测试纤维的热稳定性,参比物为 Al_2O_3 ,升温速率为 $5^\circ/\text{min}$,测试温度范围为 $30 \sim 800^\circ\text{C}$,氮气保护。

2 结果与讨论

2.1 缩硫脲小分子结构分析

D1:白色晶体;产率 1.32 g (67%); ESI-MS: m/z , 195.20 (M^+), 计算值: 195.24; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO), δ : 11.39 (s, 1H), 9.89 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.92 (d, 2H, $J = 7.0$ Hz), 7.20 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz), 6.86 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 6.80 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz)。

D2:淡黄色固体;产率 1.59 g (67%); ESI-MS: m/z , 237.05 (M^+), 计算值: 237.28; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO), δ : 11.23 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.91 (d, 2H, $J = 16.3$ Hz), 7.39 (s, 1H), 7.19 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 6.86 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 4.26 (d, 4H, $J = 4.1$ Hz)。

D3:黄色固体;产率 1.35 g (63%); ESI-MS: m/z , 211.05 (M^+), 计算值: 211.24; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO), δ : 11.28 (s, 1H), 9.12 (s, 1H), 8.73 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 6.68 (s, 2H)。

D4:白色晶体;产率 1.72 g (74%); ESI-MS: m/z , 229.15 (M^+), 计算值: 229.69; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO), δ : 11.47 (s, 1H), 10.23 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.15 (d, 2H, $J = 26.7$ Hz), 8.117.94 (m, 1H), 7.23 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz), 6.90 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz)。

D5:淡黄色固体;产率 1.68 g (73%); ESI-MS: m/z , 229.00 (M^+), 计算值: 229.68; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO), δ : 11.35 (s, 1H), 10.37 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.97 (d, 1H, $J = 7.3$ Hz), 7.91 (s, 1H), 6.92~6.83 (m, 2H)。

2.2 抑制性与细胞毒性分析

通过紫外 L -DOPA 法检测 D1、D2、D3、D4 和 D5 对酪氨酸酶活性的抑制效果,结果表明 D5 的抑制效果明显,其抑制率与浓度正相关,且 D5 半抑制浓度 IC_{50} 值为 $1.68 \mu\text{mol/L}$ 。为了更好比较化合物抑制效果,通过活性抑制曲线公式拟合计算出 IC_{50} 值,并且对比 A549 细胞存活率维持在 80% 以上时不同缩硫脲分子的浓度以便分析细胞毒性,结果见表 1。

表 1 对酪氨酸酶活性抑制的半抑制浓度 IC_{50} 值和细胞毒性数据统计

缩硫脲分子	D1	D2	D3	D4	D5	水杨醛	苯甲醛
$IC_{50}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	14.25	41.20	4.75	1.75	1.68	3300 ^[9]	820 ^[10]
80%细胞存活时 缩硫脲分子浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	>50	>50	>100	>50	>50	—	—

由表 1 可知,配体水杨醛与苯甲醛对酪氨酸酶活性的抑制效果均不明显,与氨基硫脲反应生成缩硫脲分子后,其抑制效果显著增强。结合图 1 可知结构优化后的 D5 对酪氨酸酶活性的抑制效果最为明显。对比 D1、D2 与 D3 可知,缩硫脲分子对酪氨酸酶活性抑制效果与苯酚基团上取代基的类型有关。观察 D4 及 D5 可发现,改变取代基的位置也可进一步增强其抑制能力。同时对比 D4 与 D3,发现其抑制能力可通过苯酚基团上氯元素的取代提高。

由表还可知,当 A549 细胞的存活率维持在 80% 以上时, D3 保持 $100 \mu\text{mol/L}$ 的有效浓度, D1、D2、D4 及 D5 保持 $50 \mu\text{mol/L}$ 的有效浓度。因此,缩硫脲分子浓度低于 $50 \mu\text{mol/L}$ 时,毒性较低,不影响后续实验。

2.3 电位滴定分析

酪氨酸酶是一种以双核铜为催化活性中心的氧化还原酶。本研究设计筛选的缩硫脲分子对酪氨酸酶的抑制可能是通过 N、O 原子与活性中心的 Cu^{2+} 形成配位键,从而取代酪氨酸酶催化活性中心两个铜离子之间的氢氧化物桥联配体,达到抑制效果^[11-12]。

实验发现,随着 pH 增大,缩硫脲分子对金属离子的亲和力逐步增大,配合物主要以 CuL 、 ZnL 和 MnL 形式存在。通过软件拟合出累积稳定常数,其中 D5 与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 的结合常数分别为 $\log K_{\text{Cu}^{2+}} = 19.43$ 、 $\log K_{\text{Zn}^{2+}} = 12.51$ 和 $\log K_{\text{Mn}^{2+}} = 13.65$ 。缩硫脲分子形成的金属配合物的稳定常数

见表 2。

表 2 缩硫脲分子形成的金属配合物的稳定常数

配体	D1	D2	D3	D4	D5
$\log K_{\text{Cu}^{2+}}$, $n=1, \text{M}^{-1}$	18.62 ± 0.22	18.03 ± 0.15	18.83 ± 0.14	19.87 ± 0.30	19.43 ± 0.22
$\log K_{\text{Zn}^{2+}}$, $n=1, \text{M}^{-1}$	13.39 ± 0.31	12.16 ± 0.22	13.53 ± 0.11	14.13 ± 0.26	12.51 ± 0.20
$\log K_{\text{Mn}^{2+}}$, $n=1, \text{M}^{-1}$	14.77 ± 0.14	14.10 ± 0.35	14.27 ± 0.17	11.89 ± 0.21	13.65 ± 0.16

由表 2 可知,缩硫脲分子与 Cu^{2+} 的结合常数 $\log K$ 值都在 15 以上,这表明所设计的化合物具有良好的螯合能力,但其对 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 的亲合力远低于 Cu^{2+} ,表明经过筛选的缩硫脲分子对 Cu^{2+} 具有一定的选择性。对比 D4 和 D3,苯酚基团上氯原子的取代对配合物的稳定性略有提高。这与酪氨酸酶的活性抑制实验结果一致,说明缩硫脲分子的螯合基团和抑制率具有密切联系。

2.4 纤维的结构和形貌分析

2.4.1 FT-IR 和 XRD 分析

PAN 与 PAN-g-D5 纤维的 FT-IR 谱图和 XRD 谱图见图 3。

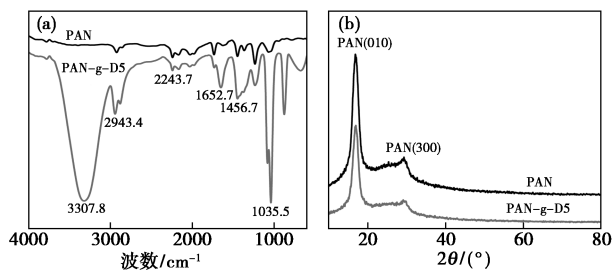


图 3 PAN 与 PAN-g-D5 纤维的 FT-IR 谱图(a)和 XRD 谱图(b)

由图 3(a)可见,PAN 与 PAN-g-D5 纤维均在 2943cm^{-1} 和 2243cm^{-1} 附近分别出现烷烃基、氰基的特征吸收峰。PAN-g-D5 纤维在 1652cm^{-1} 和 1456cm^{-1} 附近出现酰胺 I 带和酰胺 III 带的振动,说明水解后的 PAN 纤维与缩硫脲分子成功发生了脱水缩合反应形成酰胺键。且在 3307cm^{-1} 附近的羟基吸收峰明显增强,这些新峰的出现和峰高的变化可以表明缩硫脲分子成功修饰了 PAN 纤维。

由图 3(b)可知,在 16.7° 和 29.2° 处分别出现一个强衍射峰和弱衍射峰,对应(010)、(300)晶面,漫反射发生在 $17\sim 30^\circ$ 之间,证实了高序态与低序态在 PAN 纤维中共存^[13]。改性前后 PAN 纤维的

XRD 曲线几乎相同,这说明,PAN 纤维在接枝改性过程中其超分子序态结构没有改变。

2.4.2 SEM 分析

PAN 纤维、水解 PAN 纤维及 PAN-g-D5 纤维的 SEM 图见图 4。由图可知,PAN 纤维的表面具有一定的光滑沟槽,水解后其表面出现沟壑裂纹且明显变宽^[14]。经过缩硫脲分子修饰后,表面的沟痕及蚀纹不再明显,以此推测化合物在纤维表面形成覆盖膜层,这些变化也从一定程度解释了 PAN 纤维经过水解接枝后,其断裂强度发生变化的原因。

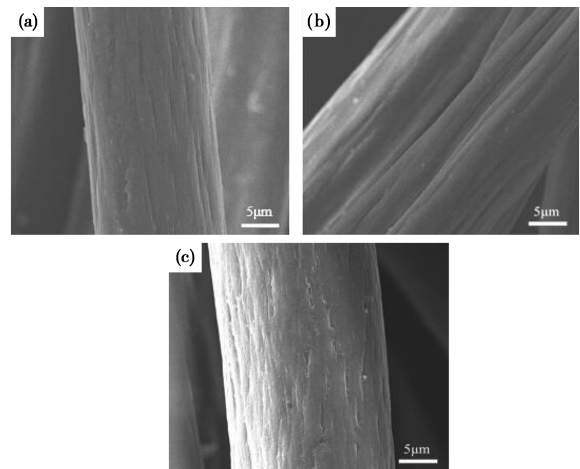


图 4 PAN 纤维(a)、水解 PAN 纤维(b)和 PAN-g-D5 纤维(c)的 SEM 图

2.4.3 XPS 分析

PAN 纤维与 PAN-g-D5 纤维的 XPS 分析结果见表 3。由表 3 可见,PAN 纤维改性后,碳和氧含量稍微减少,而氮含量增加一倍左右,这是由于缩硫脲分子接枝主要通过氨基与羧基发生脱水缩合反应生成酰胺,从而改变了表面化学组成,从 $\text{N}1s$ 数据可看出纤维接枝后引入了大量的氮原子,说明缩硫脲分子成功接枝在纤维表面。

表 3 不同纤维样品的表面元素含量和结合能

样品	表面元素含量/%			结合能/eV		
	$\text{C}1s$	$\text{N}1s$	$\text{O}1s$	$\text{C}1s$	$\text{N}1s$	$\text{O}1s$
PAN	78.75	7.22	13.50	284.80	399.35	532.37
PAN-g-D5	73.22	13.78	12.74	284.80	398.20	530.86

改性前后 PAN 纤维的 $\text{N}1s$ 峰中心从 399.35eV 移至 398.2eV ; $\text{O}1s$ 峰中心也从 532.37eV 移至 530.86eV 。这两个峰中心的移动说明 PAN 纤维改性导致其表面含氮和含氧官能团发生了变化^[15]。进一步证明缩硫脲分子成功接枝在纤维表面。

2.5 TG/DTG 分析

本实验对 PAN 纤维进行表面改性,只是将分子膜层覆盖在纤维表面,因此 PAN 纤维改性前后的 TG/DTG 曲线变化不大,见图 5。

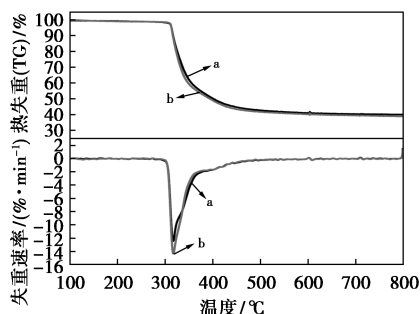


图 5 PAN(a)和 PAN-g-D5 纤维(b)的 TG/DTG 曲线图

由图可见,接枝前后 PAN 纤维在 100℃ 附近只有表面水分开始脱除;在 280~400℃ 之间,主要是 PAN 发生预氧化,生成环状或耐热的梯形结构的分子,质量减小^[16]。因此二者的 TG 曲线急剧下降,这表明该过程释放出大量的集中热能,与此对应的 DTG 曲线出现一个窄而尖的集中放热峰。此外,接枝前后纤维的起始失重温度均在 313℃ 附近,失重现象大致不变。因此,PAN 纤维接枝改性后,热稳定性保持良好。

2.6 纤维力学性能分析

实验测得 PAN 纤维、水解 PAN 纤维及 PAN-g-D5 纤维的断裂强度分别为 21.85cN/Tex、19.79cN/Tex 和 20.46cN/Tex。这是因为 PAN 水解过程中极性较强的—CN 基团被大量转化成分子力较弱的—COOH 和—CONH₂ 基团,此外 NaOH 侵蚀纤维表面,降低了纤维强度。经过缩硫脲分子修饰后,形成稳定的酰胺键,且表面蚀纹也被填充,断裂强度有所恢复。接枝纤维仍具有良好的力学性能。

3 结语

利用氨基硫脲与不同取代基的苯甲醛通过缩合反应合成了 5 个具有结构代表性的缩硫脲分子,通过氢谱和质谱等手段对目标产物的结构进行表征;将生物活性筛选后的缩硫脲分子 D5 与水解后的 PAN 纤维共价偶联修饰,经 FT-IR、SEM、XRD、XPS、力学性能和热学性能的表征,结果表明改性后的 PAN-g-D5 纤维成功引入了目标 D5,同时具有抑制酪氨酸酶活性的优点,又保持了 PAN 纤维良好

的力学和热学性能,提高了传统 PAN 纤维的实用性。该合成及改性方法简单、毒性低,且改性后具有抑制果蔬褐变等优点,可作为瓜果蔬菜等农产品贮存、运输过程中的包装材料,经济实用性强,具有较高的产业应用价值。

参考文献

- [1] 颜莉,赵吉寿.双胍基硫代乙二胺双 Schiff 碱的合成与表征[J].化工新材料,2012,40(6):82-83.
- [2] 黄智胜,李美兰.几种双缩氨基硫脲化合物的设计及合成[J].福建轻纺,2008(11):41-43.
- [3] Sánchezferrer A, Rodríguezlópez J N, Garcíaánovas F, et al. Tyrosinase: a comprehensive review of its mechanism[J]. Biochimica Et Biophysica Acta, 1995, 1247(1): 1-11.
- [4] 宋康康.抑制剂对酪氨酸酶的效应及其对黑色素生成调控的研究[D].厦门:厦门大学,2007.
- [5] 任元林,王灵杰,刘甜甜.无卤阻燃聚丙烯纤维的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(5):130-133.
- [6] 胡雪敏,肖长发,封严.胶原蛋白改性聚丙烯纤维制备及性能表征[J].功能材料,2013,44(10):1414-1417.
- [7] Anderson F E, Duca C J, Scudi J V. Some heterocyclic thiosemicarbazones[J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73(10): 4967-4968.
- [8] 董雄伟.氨基硫脲类螯合剂对抑制 SOD1 调控活性氧 ERK 信号通路[D].武汉:华中师范大学,2015.
- [9] Kubo I, Kinsthori I. 2-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyde: a potent tyrosinase inhibitor from African medicinal plants[J]. Planta Medica, 1999, 65(1): 19-22.
- [10] Nihei K, Yamagiwa Y, Kamikawa T, et al. 2-hydroxy-4-isopropylbenzaldehyde, a potent partial tyrosinase inhibitor[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2004, 14(3): 681-683.
- [11] 陈清西,林建峰,宋康康.酪氨酸酶抑制剂的研究进展[J].厦门大学学报(自然版),2007,46(2):274-282.
- [12] Goetghebeur M, Kermasha S. Inhibition of polyphenol oxidase by copper-metallothionein from Aspergillus niger[J]. Phytochemistry, 1996, 42(4): 935.
- [13] 贾翌,杨彦功.腈纶表面接枝大豆蛋白质改性纤维的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2008,24(10):151-154.
- [14] 贾翌.聚丙烯腈纤维的蛋白质表面接枝改性研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
- [15] 刘艳春,何珠仪,白刚,等.腈纶织物的氨基水解酶/硼酸锌阻燃整理[J].纺织学报,2016,37(3):110-113.
- [16] Zhang Z H, MA H F, Sun R J, et al. Structure and performance of collagen/PAN composite fiber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(12): 69-72.

收稿日期:2018-09-19