

阳离子型水性聚氨酯/硬脂酸丁酯 相变微胶囊的制备及性能研究

汤 琦 宗成中*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042)

摘 要 以蓖麻油改性二元醇、六亚甲基二异氰酸酯和 *N*-甲基二乙醇胺为主要原料,合成了一种分子链中含有两亲性基团的阳离子型水性聚氨酯(CiPU);采用悬浮聚合法以自制 CiPU 为壁材、硬脂酸丁酯(Bs)为芯材制备了 CiPU/Bs 相变微胶囊。采用傅里叶变换红外光谱仪和高效凝胶渗透色谱仪对 CiPU 的分子结构及相对分子质量进行表征,研究了 CiPU/Bs 相变微胶囊悬浮液的稳定性。采用激光光散射粒度分析仪、透射电子显微镜、差示扫描量热法和热重分析对 CiPU/Bs 相变微胶囊粒径、形态结构和热稳定性能进行了表征。结果表明,CiPU/Bs 相变微胶囊呈球状均匀分布,具有明显的核壳结构,囊壁约为 50nm,具有较好的弹性,粒径在 1 μ m 左右,且随芯材用量增加,粒径增加,其相变温度为 27.7 $^{\circ}$ C,相变焓为 24.8J/g,包裹率达 80%,耐热温度达 230 $^{\circ}$ C。

关键词 阳离子型水性聚氨酯,硬脂酸丁酯,相变微胶囊,相变温度,相变焓

Preparation and property of CiPU/Bs phase change microcapsule

Tang Qi Zong Chengzhong

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology,
Qingdao 266042)

Abstract A cationic waterborne polyurethane (CiPU) containing an amphiphilic group in the molecular chain was synthesized by using castor oil modified glycol (AC006), hexamethylene diisocyanate (HDI) and *N*-methyl diethanolamine (MDEA) as main raw materials. CiPU/Bs phase change microcapsules were prepared by suspension polymerization using self-made CiPU as wall material and butyl stearate (Bs) as core material. The chemical structure and molecular weight of CiPU were characterized by FT-IR and GPC, the stability of CiPU/Bs phase change microcapsule suspension was studied. The particle size, morphology and thermal stability of CiPU/Bs were characterized by dynamic light scattering, transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG) analysis. The results shown that the CiPU/Bs had a spherical uniform distribution and a distinct core-shell structure. The wall of the capsule was about 50nm. It had good elasticity, the particle size was about 1 μ m. Moreover, the amount of core material was increased, and the particle size was also increased. The phase transition temperature was 27.7 $^{\circ}$ C, the phase transition enthalpy was 24.8J/g, the encapsulation rate was 80%, and the heat resistant temperature was 230 $^{\circ}$ C.

Key words cationic waterborne polyurethane, butyl stearate, phase change microcapsule, phase transition temperature, phase transition enthalpy

有机相变材料具有相变温度分布宽、毒性和腐蚀性小、性能稳定且不易发生相分离等优点,是制备相变储能材料最有前景的材料之一^[1-3]。将相变材料作为芯材包裹于聚合物壁材中可以制备具有核壳结构的相变微胶囊,相变微胶囊可以解决相变材料易泄漏、腐蚀基材等问题。在壁材的保护下,相变微胶囊可适用于不同的外界环境,该性能在传热学、功

能性热流体和建筑学等领域引起了广泛关注^[4-7]。相变微胶囊可采用界面缩聚、原位聚合、超声分散等方法制备^[8-11]。粒径在 1 μ m 左右的相变微胶囊具有较大的比表面积,颗粒表面和水之间的相互作用能克服浮力,其悬浮液分散比较均匀^[12]。

目前,有关相变微胶囊壁材的研究主要集中在无机材料和高分子材料。高分子材料主要有聚乙

作者简介:汤琦(1989-),男,博士研究生,主要从事高分子分子设计及合成研究工作。

联系人:宗成中(1963-),男,教授,从事聚双烯烃分子设计、可控合成及动力学研究工作。

烯^[13]、聚脲^[14]、聚苯乙烯(PS)^[15]、树脂等^[16],对聚氨酯研究较少^[17]。聚氨酯材料既有足够的强度支撑和保护芯材,又有足够的韧性和弹性,可以满足微胶囊相变过程中体积变化的要求,因此聚氨酯材料是一种理想的相变微胶囊壁材,具有很高的研究价值和广阔的发展前景^[18]。

本研究将 *N*-甲基二乙醇胺(MDEA)亲水扩链剂引入聚氨酯预聚体,用丙烯酸羟乙酯(HEA)对其封端制备了阳离子型水性聚氨酯(CiPU),并将合成的 CiPU 应用于制备相变微胶囊,旨在为制备性能稳定、相变潜热高和耐磨性能优异的相变微胶囊提供理论和实践依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

蓖麻油改性二元醇(AC006,羟值 181mgKOH/g),伊藤製油株式会社;六亚甲基二异氰酸酯(HDI),天津市登科化学试剂有限公司;MDEA、丙烯酸羟乙酯(HEA),阿拉丁试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTL),天津市大茂化学试剂厂;丙酮,烟台远东化学试剂有限公司;冰醋酸,铁塔莱阳经济技术开发区精细化工厂;硬脂酸丁酯(Bs),阿拉丁试剂有限公司;苯乙烯(St),国药集团化学试剂有限公司;亚硫酸氢钠,北京利益精细化学品有限公司;过硫酸钾,天津市广成化学试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Bruker VERTEX 70 型),德国布鲁克公司;高效凝胶渗透色谱仪(GPC, HLC-8320GPC 型),日本东曹公司;透射电子显微镜(TEM, JEM-1200EX 型),日本日立公司;激光光散射粒度分析仪(Zetasizer Nano ZS90 型),英国马尔文仪器公司;热重分析仪(TG, TGA55 型),美国 TA 公司;差示扫描量热仪(DSC, Q20 型),美国 TA 公司。

1.2 CiPU 的合成

(1)将一定量 AC006 于 110℃ 真空减压脱水 2h,移入干燥三口烧瓶中,降温到 40℃,快速加入计量 HDI,搅拌混合 20min 再加入 DBTL,升温至 50℃ 反应 30min,继续升温到 70℃ 反应 60min,得到聚氨酯预聚体,整个反应在高纯氮气保护下进行。

(2)将聚氨酯预聚体降温至 40℃,然后缓慢滴加扩链剂 MDEA,滴加时间为 1h,滴加完毕混合均匀后,升温至 80℃ 反应 1h,得到大相对分子质量聚氨酯预聚体。反应过程中控制体系黏度变化,加丙酮降低黏度,严格控制反应温度。

(3)改氮气为干燥的空气,将大相对分子质量聚氨酯预聚体溶液降温到 40℃ 加入封端剂 HEA,得到 CiPU。对体系中残余的异氰酸酯基团进行封端,继续反应 3h,直至检测不出该基团特征峰。

(4)降温到 30~40℃,在三口烧瓶中用冰醋酸中和。

1.3 CiPU/Bs 相变微胶囊的制备

在烧杯中加入一定量 CiPU、Bs、St 和去离子水,升温至 60℃,使得固含量为 20%(wt,质量分数,下同)。将烧杯置于加热器,使用高速剪切分散乳化机乳化 7min 得到均匀的乳液。将乳液移入氮气保护的三口烧瓶,加入引发剂搅拌 20min。搅拌完成后升温至 40℃ 反应 4h,减压抽滤,同时用蒸馏水冲洗 3 次,干燥得到白色粉末状 CiPU/Bs 相变微胶囊。

1.4 测试与表征

采用衰减全反射模式对 CiPU/Bs 相变微胶囊样品进行傅里叶变换红外光谱测试。采用高效凝胶渗透色谱仪测试 CiPU/Bs 相变微胶囊样品的相对分子质量及其分布,高效凝胶渗透色谱仪配有 Refractive Index Detector 2414 型示差检测器,流动相为四氢呋喃(THF)溶液,流速 0.35mL/min,示差检测器温度为 40℃,采用多孔交联 PS 作为标样进行相对分子质量分析,校准方法为普适校正法。采用透射电子显微镜观察 CiPU/Bs 相变微胶囊样品的形貌结构,将 CiPU/Bs 相变微胶囊悬浮液用蒸馏水稀释到 0.1%,超声 5min,用铜网捞取后在白炽灯下烘干。采用激光光散射粒度分析仪对 CiPU/Bs 相变微胶囊粒径和 Zeta 电位进行测试。CiPU/Bs 相变微胶囊悬浮液用蒸馏水稀释到 0.1%,在样品池中加入 1mL 左右稀释的相变微胶囊悬浮液进行粒径测试;将稀释后的相变微胶囊悬浮液加入 U 型样品池中进行 Zeta 电位测试。测试温度为 25℃,平衡时间为 60s,每个样品测试 3 次取平均值。采用热重分析仪进行热稳定性能分析,坩埚材质为 Al₂O₃,测试温度为 0~100℃,N₂ 气氛,升温速率为 10℃/min。采用差示扫描量热仪对 CiPU/Bs 相变微胶囊热性能进行测试。测试条件:氮气气氛,从室温到 80℃ 消除热历史,降温至 -20℃,以 10℃/min 升温至 80℃。

1.5 CiPU/Bs 相变微胶囊悬浮液性能测试实验

(1)稀释稳定性测试:配制固含量为 3% 的 CiPU/Bs 相变微胶囊悬浮液,将其加入到小试管中,高度为 10cm,静置 48h 后测量上清液与沉淀物

之间的距离。上清液与沉淀物间距小,说明悬浮液稳定,不易分层。

(2)耐水性测试:取干净、干燥的玻璃片,在玻璃片上涂覆 1mm 厚的 CiPU/Bs 相变微胶囊悬浮液,烘干成膜;将涂膜玻璃片放入 25℃ 蒸馏水中浸泡 24h;将吸水的涂膜玻璃片于 80℃ 烘箱中烘干。涂膜吸水率(W)和质量损失率(ΔM)的计算公式方法见式(1)、式(2)。

$$W = \frac{M_2 - M_3}{M_1 - M_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\Delta M = \frac{M_1 - M_3}{M_1 - M_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, M_0 为玻璃片质量,g; M_1 为涂膜玻璃片质量,g; M_2 为浸泡 24h 干燥后涂膜玻璃片的质量,g; M_3 为吸水的涂膜玻璃片烘干后的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

CiPU 的 FT-IR 谱图见图 1。由图可以看出:1900~2500 cm^{-1} 处没有吸收峰,表明合成的 CiPU 中不含—NCO 基团,由此说明体系中的异氰酸反应完全;3336 cm^{-1} 处为—NH—的伸缩振动特征吸收峰;1699 cm^{-1} 处为—NH—的变形振动特征吸收峰;1700 cm^{-1} 处为羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰。由于 C=O 和邻位上 N—H 中氢原子之间的氢键化作用,与标准吸收峰 1750 cm^{-1} 相比其波数下降,说明 1700 cm^{-1} 处含有氨基甲酸酯基(—NHCOO—)的特征基团。

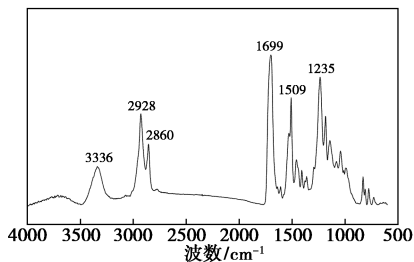


图1 CiPU 的 FT-IR 谱图

采用高效凝胶渗透色谱仪测试 CiPU 的相对分子质量及其分布,色谱柱选用多孔交联 PS 作为标样,测试结果如下: CiPU 数均分子量为 2.8×10^3 ,重均分子量为 6.2×10^3 ,相对分子质量分布为 2.214。相对分子质量分布较宽,说明合成的 CiPU 由相对分子质量不同的聚合物组成。

2.2 CiPU/Bs 相变微胶囊粒径及稳定性研究

采用激光光散射粒度分析仪测试 CiPU/Bs 相

变微胶囊粒径,样品粒径及稳定性测试结果见表 1。由表可知,随着芯材 Bs 含量的增加,CiPU/Bs 相变微胶囊样品的平均粒径不断增大。CiPU 含有的亲水基团提供了在水中分散的能力,亲油基团能够包裹芯材 Bs,由于实验所用 CiPU 和 Bs 总质量一定,所以随着芯材 Bs 占比的减小,CiPU/Bs 相变微胶囊悬浮液中总的亲水基团含量减小,因此 CiPU/Bs 相变微胶囊的粒径不断增大。Zeta 电位是胶乳粒子间互相排斥或者吸引力强度的度量,Zeta 电位的绝对值越大,体系越稳定,当 Bs 含量达 30%(wt,质量分数,下同)时,Zeta 电位达 10.60mV,CiPU/Bs 相变微胶囊悬浮液体系最稳定。

表1 CiPU/Bs 相变微胶囊样品的粒径及稳定性

项目	1#	2#	3#	4#	5#
CiPU 质量分数/%	90	80	70	60	50
Bs 质量分数/%	10	20	30	40	50
平均粒径/nm	497	698	758	820	901
粒径分布指数	0.447	0.314	0.316	0.444	0.322
Zeta 电位/mV	6.05	8.79	10.60	3.37	4.40
上清液与沉淀物的间距/mm	3.3	2.0	0.9	4.1	6.2
吸水率/%	3.32	5.47	11.06	15.82	4.75
质量损失率/%	9.00	5.39	3.36	1.13	2.35

从 CiPU/Bs 相变微胶囊悬浮液性能测试结果可知:在稀释稳定性测试过程中,随着 CiPU 含量的减小,CiPU/Bs 相变微胶囊的稀释稳定性先增强后变弱(见表 1);在 Ca^{2+} 稳定性测试过程中,加入 20mL 质量分数 0.5% CaCl_2 后,CiPU/Bs 相变微胶囊悬浮液均未出现絮凝现象,表现出优良的 Ca^{2+} 稳定性;在耐水性测试过程中,随着 Bs 含量的增加,吸水率先增加后下降,质量损失率总体呈降低的趋势。

2.3 CiPU/Bs 相变微胶囊热稳定性研究

壁材 CiPU、芯材 Bs 和 CiPU/Bs 相变微胶囊的 DSC 曲线图见图 2。从图可以看出:制备的 CiPU/Bs 相变微胶囊有 3 个相变点,发生了 2 次相变,这与 Bs 的物理性质相符^[19];CiPU/Bs 相变微胶囊熔融时的相变温度为 27.7℃,相变焓为 24.8J/g,Bs 熔融时的相变温度为 30.1℃,相变微胶囊的熔融温度比纯 Bs 略有提前,原因主要是壁材的阻隔作用使相变温度滞后,这与相变微胶囊粒径较小及热量传递较快有关系;CiPU/Bs 相变微胶囊的相变潜热低于纯 Bs,主要是由于壁材的存在导致有效成分

降低。

CiPU/Bs 相变微胶囊包裹率的计算方法见式(3)^[20]:

$$P = \frac{E}{E_1 \times B} \times 100\% \quad (3)$$

式中, P 为相变微胶囊包裹率, %; E 为相变微胶囊的相变焓, J/g; E_1 为纯 Bs 的相变焓, J/g; B 为芯材 Bs 的质量分数, %。

实验选用的 CiPU/Bs 相变微胶囊其 Bs 含量为 30%, 通过公式(3)计算出相变微胶囊的包裹率为 80%。

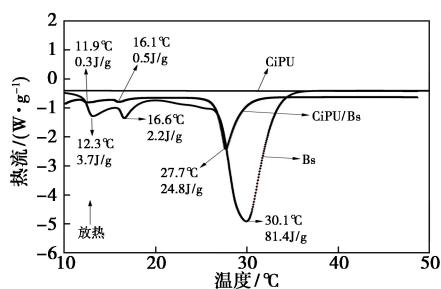


图2 壁材 CiPU、芯材 Bs 和 CiPU/Bs 相变微胶囊的 DSC 曲线图

CiPU/Bs 相变微胶囊的 TG-热失重速率(DTG)曲线图见图 3。从图可以看出, CiPU/Bs 相变微胶囊第一阶段热分解发生在 70~110℃ 之间, 质量损失率为 6.79%, 相变微胶囊质量减小主要由 CiPU/Bs 相变微胶囊中的水蒸发所致; 第二阶段热分解发生在 230~290℃ 之间, 质量损失率达 44.19%, 相变微胶囊质量减小主要是芯材 Bs 泄漏挥发导致; 第三阶段热分解发生在 330~380℃ 之间, 最大失重温度为 349.9℃, 质量损失率达 33.43%, 相变微胶囊质量减小主要由 CiPU 中氨基甲酸酯中 C—O 键断裂分解为异氰酸酯和多元醇导致, 随后继续升温, 当温度达 440℃ 时, 异氰酸酯又分解成胺类、烯烃等^[21]。

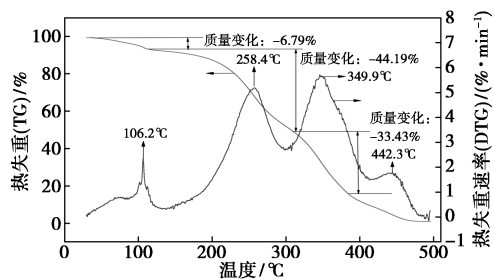


图3 CiPU/Bs 相变微胶囊的 TG-DTG 曲线图

2.4 TEM 分析

Bs 含量不同的 CiPU/Bs 相变微胶囊的 TEM 图见图 4。从图可以看出, CiPU/Bs 相变微胶囊的

粒径在 1μm 左右, 与激光光散射粒度分析测得的粒径范围相符; 随着芯材 Bs 含量的增加, CiPU/Bs 相变微胶囊的粒径也逐渐增大。CiPU/Bs 相变微胶囊粒径的微观结构呈现出明显的核壳结构, 通过 TEM 观察发现, CiPU/Bs 相变微胶囊中含有 2 种不同形式的粒子: 一种为粒径 100~300nm 的浅灰色粒子, 是 CiPU 聚集自乳化形成的粒子[见图 4(a)], 由于 CiPU 分子链中含有两亲性基团, 在水中乳化形成微胶粒, 内部没有芯材, 因此粒径比较小; 另一种为具有核壳结构的粒子[见图 4(b)], 粒径为 1μm 左右, 壳层为浅灰色的 CiPU, 芯材为黑色 Bs。这些包裹了 Bs 的 CiPU/Bs 相变微胶囊颗粒大多数呈圆形且分布均匀, CiPU/Bs 相变微胶囊的囊壁较薄, 约为 50nm 且具有较好的弹性。

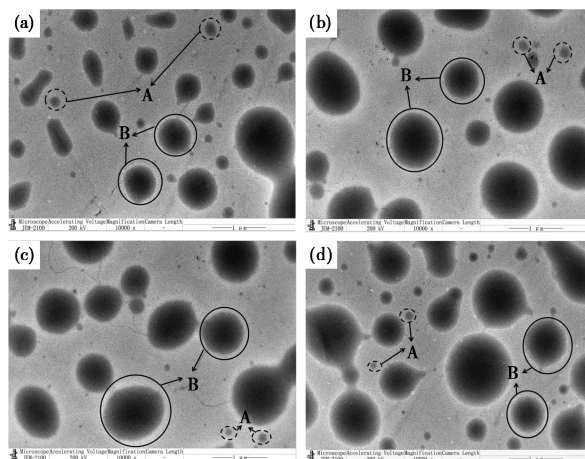


图4 Bs 含量不同的 CiPU/Bs 相变微胶囊的 TEM 图
[(a)Bs 含量 20%; (b)Bs 含量 30%; (c)Bs 含量 40%;
(d)Bs 含量 50%]

注: A 为 CiPU 自乳化形成的粒子; B 为 CiPU/Bs 相变微胶囊颗粒。

3 结论

(1) 以 AC006、HDI 和 MDEA 为主要原料, 合成了一种分子主链带有两亲性基团的 CiPU。CiPU 数均分子量为 2.8×10^3 , 重均分子量为 6.2×10^3 , 相对分子质量分布为 2.214, 相对分子质量分布较宽。

(2) 采用悬浮聚合法以 CiPU 为壁材、Bs 为芯材制备了 CiPU/Bs 相变微胶囊。通过实验发现, 随着芯材 Bs 含量的增加, CiPU/Bs 相变微胶囊的平均粒径不断增大; Bs 含量为 30% 时, CiPU/Bs 相变微胶囊悬浮液体系最稳定, 平均粒径为 758μm。

(3) CiPU/Bs 相变微胶囊呈球状分布且具有明显的核壳结构。随着芯材含量的增加, 相变微胶囊

粒径也逐渐增加,其相变温度为 27.7℃,相变焓达 24.8J/g,包裹率达到 80%。TG 分析表明 CiPU/Bs 相变微胶囊的耐热温度为 230℃。

参考文献

- [1] Giro-Paloma J, Martínez M, Cabeza L F, et al. Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM): a review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 53: 1059-1075.
- [2] Esen M, Yuksel T. Experimental evaluation of using various renewable energy sources for heating a greenhouse[J]. Energy and Buildings, 2013, 65: 340-351.
- [3] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.
- [4] 韩路路, 毕良武, 赵振东, 等. 微胶囊的应用与表征方法研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(9): 178-180.
- [5] Zhou Q, Liu P F, Tzeng C T, et al. Thermal performance of microencapsulated phase change material (mPCM) in roof modules during daily operation[J]. Energies, 2018, 11(3): 679.
- [6] 彭飞飞, 刘子凡, 梁熙. 相变材料微胶囊制备技术及其在建筑节能中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(S1): 436-439, 444.
- [7] Ma Y, Sun S, Li J, et al. Preparation and thermal reliabilities of microencapsulated phase change materials with binary cores and acrylate-based polymer shells[J]. Thermochimica Acta, 2014, 588: 38-46.
- [8] Jin Z, Wang Y, Liu J, et al. Synthesis and properties of paraffin capsules as phase change materials[J]. Polymer, 2008, 49(12): 2903-2910.
- [9] Wu X, Sun R, Zhu P, et al. The effect of heat treatment on the phase transition characteristics of PMMA@PCM nano-capsules and the mechanism[J]. Mater Rev B, 2011, 25(3): 80-82.
- [10] Su W, Darkwa J, Kokogiannakis G. Review of solid-liquid phase change materials and their encapsulation technologies[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 48: 373-391.
- [11] Zhao C Y, Zhang G H. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): fabrication, characterization and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(8): 3813-3832.
- [12] Zhang H, Wang X. Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell[J]. Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 332(2/3): 129-138.
- [13] 杨保平, 谢吉仁, 慕波, 等. 聚乙烯基微胶囊复合材料的制备及性能[J]. 兰州理工大学学报, 2017, 43(3): 68-72.
- [14] 喻胜飞, 罗武生. 石蜡/聚脲相变微胶囊的制备及表征[J]. 材料工程, 2015, 43(7): 100-104.
- [15] 黄云峰, 闵洁, 叶琳, 等. 聚苯乙烯包覆正十四醇微胶囊的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(11): 139-144.
- [16] Poshadri A, Aparna K. Microencapsulation technology, a review[J]. Journal of Research Angra, 2010, 38(1): 86-102.
- [17] Guruprasad Alva, Lin Yaxue, Liu Lingkun, et al. Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: a review[J]. Energy and Buildings, 2017, 144: 276-294.
- [18] Liu Y, Wei Y, Zong C. Synthesis of nonionic polyurethanes with hydroxyl-terminated polybutadiene hydrophobic segments and their application in octadecane nanocapsules[J]. Colloid & Polymer Science, 2014, 292(4): 873-884.
- [19] 马烽, 李永超, 陈明辉, 等. 密胺树脂/硬脂酸丁酯相变微胶囊的制备[J]. 材料工程, 2010(7): 42-45; 77.
- [20] 刘尧, 魏燕彦, 孔维良, 等. 阴离子型聚氨酯制备正十八烷纳米胶囊的方法和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(5): 172-176; 181.
- [21] 潘名玉. 阳离子水性聚氨酯涂饰剂的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2017.
- 收稿日期: 2018-09-05
修稿日期: 2019-11-01
- *****
- (上接第 218 页)
- [8] Shao J, Liu H, He Y. Boiler feed water deoxygenation using hollow fiber membrane contactor[J]. Desalination, 2008, 234(1): 370-377.
- [9] Tai M S L, Chua I, Li K, et al. Removal of oxygen in ultrapure water production using microporous membrane modules[J]. J Membr Sci, 1994, 87: 99-105.
- [10] Leiknes T, Semmens M J. Vacuum degassing using microporous hollow fiber membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 22: 287-297.
- [11] 刘伯华. 真空膜式除氧器在注汽锅炉水处理中的应用[J]. 石油机械, 2005, 33(8): 65-66, 80.
- [12] 王承彪, 高洪兰, 宋玉志. 膜分离技术在工业锅炉给水除氧中的研究与应用[J]. 山东科学, 1999, 12(1): 42-44.
- [13] Wang L, Chen Y, Wang X, et al. Research on deoxidization for boiler make-up water using polyolefin membrane[C]. Wuhan: Bioinformatics and Biomedical Engineering, (iCBBE) 2011 5th International Conference on IEEE, 2011.
- [14] 李婷. 改性除氧膜的制备及其除氧性能研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2014.
- 收稿日期: 2018-08-28
修稿日期: 2018-10-29