

特约专栏

聚芳硫醚树脂的合成、性能及应用发展概况

严光明¹, 李 艳¹, 李志敏², 龙盛如¹, 张 刚¹, 王孝军¹, 杨 杰^{1,3}

(1. 四川大学分析测试中心 材料科学技术研究所, 四川 成都 610064)

(2. 四川大学高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

(3. 四川大学 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘 要: 聚芳硫醚(PAS)是一类主链由硫醚和芳环连接而成的高分子材料, 由于其分子链的刚性而使得其具有耐高温、耐腐蚀、高尺寸稳定性等优异性能。其代表性的树脂为苯环与硫醚键交替相连的聚苯硫醚(PPS), 其作为性价比最高的特种工程塑料被广泛应用于汽车、电子电气、机械、石油化工以及航空航天等领域。而将苯环替换为其它芳环后即形成了聚芳硫醚结构改性品种, 包括聚芳硫醚砜(PASS)、聚芳硫醚酮(PASK)、聚芳硫醚酰胺(PASA)、半芳族聚芳硫醚酰胺(Semi-PASA)、半芳族聚芳硫醚酯(Semi-PASE)、聚芳硫醚腈(PACS)及其它含杂环聚芳硫醚树脂等。简要介绍了近年来国内外新型聚芳硫醚类树脂的合成发展概况, 并对其相关应用进行了简要介绍。

关键词: 聚芳硫醚; 合成; 性能; 应用

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)12-0877-06

Synthesis, Performance and Application of Poly (arylene sulfide)

YAN Guangming¹, LI Yan¹, LI Zhimin², LONG Shengru¹,
ZHANG Gang¹, WANG Xiaojun¹, YANG Jie^{1,3}

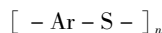
(1. Institute of Materials Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(3. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering (Sichuan University), Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Poly(arylene sulfide) (PAS) is consisted of thioether bond and aromatic ring. It is found that PAS possesses good thermal properties, corrosion resistance and dimensional stability. Poly(phenylene sulfide) (PPS) is a typical resin of PAS. It is widely used in automobile, electronics, machinery, chemical industry, aerospace and so on. This review mainly focuses on the synthesis and application of PAS including: Poly(arylene sulfide sulfone) (PASS), Poly(arylene sulfide ketone) (PASK), Poly(arylene sulfide amide) (PASA), Semi-aromatic Poly(arylene sulfide amide) (Semi-PASA), Semi-aromatic Poly(arylene sulfide ester) (Semi-PASE), Poly(arylene cyanide sulfide) (PACS) and PAS that contains heterocyclic.

Key words: poly(arylene sulfide); synthesis; performance; application



1 前 言

聚芳硫醚(Polyarylene Sulfide, PAS)树脂是指聚合物分子主链结构为硫与芳基结构交替连接的一类高分子聚合物, 其分子通式为:

由于这类聚合物构成的特殊性以及分子链结构的刚性使得它们普遍都具有优良的耐高温、耐腐蚀、耐辐射、阻燃、均衡的物理机械性能和极好的尺寸稳定性以及优良的电性能等特点, 并被作为结构性高分子材料广泛使用^[1], 国际上该类材料的研究和生产主要集中在美国和日本, 国内的研究工作则主要集中在四川大学及其合作伙伴身上。目前聚芳硫醚树脂中发展最成熟、应用最广的品种为聚苯硫醚(PPS), 它作为特种工程塑料而被广泛使用, 其它树脂品种主要有聚芳硫醚砜(PASS)、聚

收稿日期: 2015-05-18

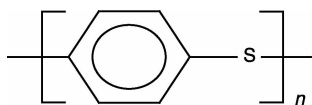
第一作者: 严光明, 男, 1992年生, 硕士研究生

通讯作者: 张 刚, 男, 1983年生, 副研究员, Email: gangzhang@scu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.12.02

芳硫醚酮(PASK)、聚芳硫醚酰胺(PASA)、半芳族聚芳硫醚酰胺(Semi-PASA)、半芳族聚芳硫醚酯(Semi-PASE)、聚芳硫醚腈(PACS)及其它含杂环聚芳硫醚树脂等。

2 聚苯硫醚(PPS)



PPS 是一种高性能热塑性树脂, 具有优异的耐热性、阻燃性、绝缘性, 其强度和硬度均较高, 可用多种成型方法进行加工, 而且可精密成型。同时, PPS 与无机填料、增强纤维的亲性以及与其它高分子材料的相容性好, 因而可制成不同的增强填充品种及高分子合金。PPS 是迄今为止世界上性价比最高的特种工程塑料, 已成为特种工程塑料的第一大品种。在通用工程塑料的排行中, PPS 排在聚碳酸酯、聚酯、聚甲醛、尼龙和聚苯醚之后, 产量居第 6 位。PPS 的用途十分广泛, 主要应用于汽车、电子电气、机械行业、石油化工、制药业、轻工业以及军工、航空航天等特殊领域。自 20 世纪 70 年代以来, PPS 的研发主要集中在树脂本身的改进及其纤维增强复合材料性能的优化两个方面。其中合成树脂由最初的涂料级和注塑级发展到现在的涂料级、注塑级、纤维级、薄膜级和挤出级齐头并进的局势; 而纤维增强复合材料方面, 早期仅有短切纤维增强复合材料, 而随着技术的改进和发展, 近年来还新增加了中长纤维增强和连续纤维增强 PPS 复合材料, 其主要力学性能指标如表 1 所示。

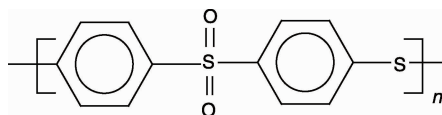
表 1 中长纤维和连续纤维增强 PPS 复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of long and continuous fiber reinforced PPS

Samples	Tensile strength /MPa	Tensile modulus /MPa	Flexural modulus /GPa	Un-notched impact strength /kJ · m ⁻²
Long fiber reinforced (40% GF)	154	250	18.9	38.3
Continuous fiber reinforced (70% GF)	365	571	20.6	61.4

由表 1 可知, 中长纤维和连续纤维增强 PPS 复合材料较短切纤维增强 PPS 复合材料拉伸强度有了很大的提升, 同时其弯曲强度和模量也都相应有了较大的改善^[2-4]。

3 聚芳硫醚砜(PASS)



聚芳硫醚砜是由美国 Phillips Petroleum 公司 1988 年开发成功的一种新型热塑性无定形耐高温树脂。PASS 具有优良的力学、电学性能以及耐化学腐蚀性、耐辐射、阻燃等性能; 由于分子主链结构中具有强极性的砜基(-SO₂-)和芳基结构, 使其玻璃化温度(*T_g*)高达 ~220 °C, 是一种优良的耐热高分子材料^[1]。

PASS 复合增强材料在高温下有远优于 PPS 的强度保持率, 如 60% 碳纤维增强 PPS 和 60% 碳纤维增强 PASS 两种复合材料在 177 °C 时的强度保持率分别为室温的 40% 左右和 70% 以上, 同时, PASS 的阻燃性能也优于 PPS。因此, PASS 比 PPS 更适合用作耐高温复合材料; PASS 的溶解性优于 PPS, 可溶于特定的有机强极性溶剂中, 但由于其刚性结构的存在又使其耐腐蚀性优于大多数无定形树脂, 因而具有比 PPS 更独特的性能和更广泛的用途, 如可用于制备耐高温、耐腐蚀的膜材料(其水通量可达 700 L/m² · h, 对牛血清蛋白的截留率为 95% 以上)。通过研究作者团队发现, 经氧化处理后的 PASS 薄膜在室温下几乎不溶于任何溶剂, 其耐腐蚀性得到了极大的提高, 这将为耐腐蚀性分离膜的进一步发展奠定一定的材料基础^[5]。同时 PASS 的抗冲击、抗弯曲性能优异, 与其它几种常见特种工程塑料主要性能比较如表 2 所示。

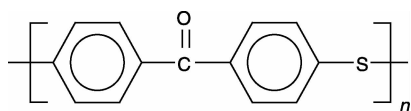
表 2 PASS 与其它高聚物性能对比

Table 2 Comparison of properties of PASS and other polymers

Properties	PASS	PPS	PES	PEEK
Glass transition temperature /°C	222	85	230	143
Initial degradation temperature/°C	465	-	-	-
Melting point /°C	-	285	-	343
Oxygen index	46	44	33	35
Tensile strength /MPa	93.9	82.8	84	100
Elongation at break/%	22.3	3~5	40	40
Flexural strength /MPa	145	96	130	110
Flexural modulus/ GPa	3.03	3.8	2.8	-
Water absorption/ %	1.28	0.4~0.5	1.24	0.5

近年来针对于 PASS 的研究报道主要集中于四川大学。经过 30 余年的努力, 目前四川大学已掌握了 PASS 合成及应用技术, 并有望在近期实现产业化。

4 聚芳硫醚酮



聚芳硫醚酮(PASK)是一种新型的耐高温、耐腐蚀高分子材料, 同 PPS 一样, 都为结晶型树脂, 但由于分子主链结构中的刚性芳基结构和强极性的羰基(—CO—), 使其熔点高达 340 ~ 370 ℃, 耐热性比 PPS 大为增加, 其性能接近于聚醚醚酮(PEEK), 但是成本却较 PEEK 低, 是一种优良的耐热高分子材料。国外对 PASK 的研究主要集中在日本和美国, 其中, 日本在 1990 年已有少量工业

品投放市场。该树脂可采用传统的加工方法进行成型加工, 还可制成 PASK 纤维和薄膜, 有良好的应用前景。该树脂在我国尚处于研究阶段, 主要的研究单位为四川大学和山东工业大学。聚芳硫醚酮因其在合成过程中易从溶剂析出而使得其分子量很难长大, 近些年作者团队研究发现, 通过复合溶剂的方法可以大幅度提高 PASK 的分子量, 其特性粘度由原来的 0.1 ~ 0.3 dL/g 提高到 0.84 dL/g^[6], 其热性能如表 3 所示, 并可以用其通过溶液法制备 PASK 分离膜, 其 SEM 照片如图 1 所示。由图 1 可知, 随着 PASK 溶液浓度增大, 其皮层越来越致密, 指状孔孔径逐渐减小, 其水通量也随之减小(如图 2 所示)。

研究表明, PASK 复合材料可以在较宽的温度范围内保持良好的机械性能。其薄膜和纤维材料具有综合性能优异、尺寸稳定的特点, 表 4 和表 5 分别列出了其部分力学性能。

表 3 PASK 热性能

Table 3 Thermal properties of PASK

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	Nitrogen			Air		
			$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	Char Yield/ %	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	Char Yield/ %
PASK	142.8	362.3	498.5	526.8	65	517	535.8	5.58

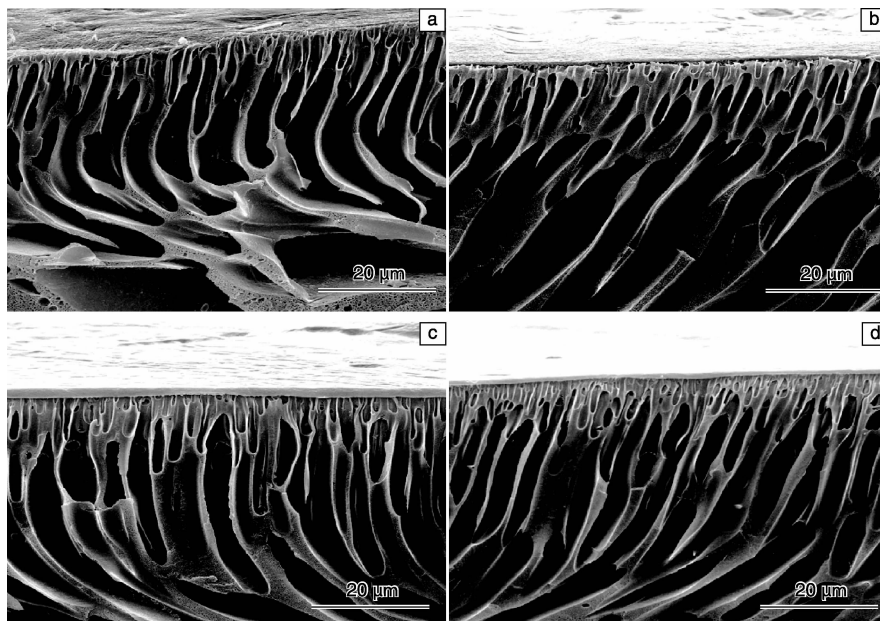


图 1 不同质量分数 PASK 溶液所制得分离膜上表面及断面 SEM 照片: (a) 15 %, (b) 18 %, (c) 21 %, (d) 24 %

Fig. 1 SEM images of PASK membrane with different mass fraction from surface and fracture surface: (a) 15 %, (b) 18 %, (c) 21 % and (d) 24 %

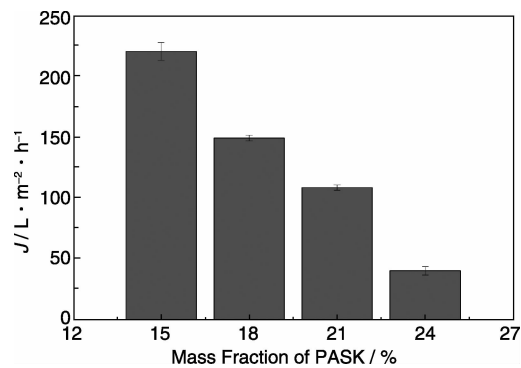


图2 不同质量分数 PASK 溶液所制得分离膜的水通量
Fig.2 Water flux of PASK membrane with different mass fraction

表 4 PASK 膜的力学性能

Table 4 Mechanical properties of PASK membrane

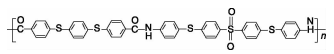
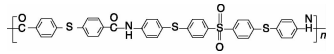
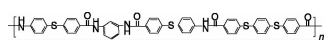
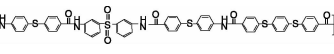
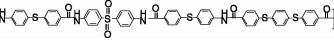
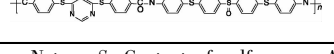
Samples	Density /g · cm ⁻³	Tensile strength /MPa		Tensile modulus /MPa	
		23℃	250℃	23℃	250℃
1	1. 35	140	41	3 000	330
2	1. 35	80	20	3 000	320

表 5 PASK 纤维的力学性能

Table 5 Mechanical properties of PASK fiber

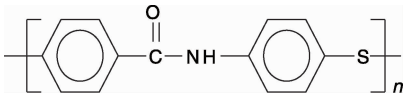
Samples	η_{sp}/c /dl · g ⁻¹	Diameter/ μ m	Density /g · cm ⁻³	Tensile strength /MPa		Tensile modulus /GPa	
				23 ℃	25 ℃	23 ℃	25 ℃
1	0. 4	20	1. 36	250	130	2. 8	1. 2
2	0. 97	20	1. 36	390	200	3. 7	1. 5

表 6 含硫芳族聚酰胺的折射率
Table 6 Refractive index of aromatic polyamide with sulfide

Polymers	S_c /%	n_{av}	Δn
	19. 77	1. 716	0. 007
	18. 25	1. 710	0. 009
	14. 11	1. 701	0. 008
	15. 28	1. 700	0. 007
	15. 28	1. 704	0. 007
	19. 72	1. 730	0. 005

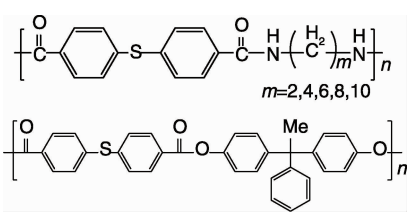
Notes: S_c -Content of sulfur, n_{av} -Average refractive index (632.8 nm), Δn -Double refractive index

5 聚芳硫醚酰胺 (PASA)



聚芳硫醚酰胺(PASA)是 PPS 结构改性家族中的重要一员,其结构相当于在 PPS 分子主链结构中引入了一个强极性的酰胺基,从而在保持 PPS 优良特性的基础上改善其热稳定性和溶解性。在国内,四川大学的周祚万、伍齐贤等人分别采用 $Na_2S \cdot xH_2O$ 、硫磺和硫脲为硫源与 4, 4 - 二卤代二苯基酰胺缩聚,成功合成了 PASA,其特性粘度约为 0.1 ~ 0.25 dL/g^[1]。近年来四川大学聚芳硫醚课题组采用对称的二氟代二酰胺单体与硫化钠在复合催化体系下制备出了特性粘数约 0.45 dL/g 的聚芳硫醚酰胺树脂^[7],其玻璃化转变温度高达 233.5 ~ 277.8 ℃,初始分解温度 447 ~ 456.7 ℃,并通过溶液法制得了 PASA 致密膜(拉伸强度约 45 MPa),同时还发现其成膜过程中随着处理温度的升高,其膜表面上的颗粒状凸起结构会随之减少,膜的粗糙度随着下降。同时通过将含硫醚二酰氯与高含硫量芳族二胺进行聚合,制得了一系列高折射率、高透光率聚芳硫醚酰胺(表 6)^[8-12],其透光率高达 85% (450 nm),折射率为 1.7 ~ 1.74,可望将其用做微透镜材料。

6 半芳族聚芳硫醚酰胺 (Semi-PASA)、半芳族聚芳硫醚酯 (Semi-PASE)



近年来,作者团队通过亲电加成的聚合路线,先制备高纯度含硫醚二甲酰氯单体 4, 4' - 二苯基硫醚二甲酰氯(TDC),再将其分别与脂肪族二胺或半芳族二胺进行界面缩聚,制得了高分子量半芳族聚芳硫醚酰胺 (Semi-PASA)^[13]和半芳族聚芳硫醚酯 (Semi-PASE)^[14],所得树脂均具有优异的热性能和加工性能。如表 7、8 所示,所得 Semi-PASA 均为结晶性树脂,玻璃化温度为 152 ~ 167 ℃,熔点高达 281 ~ 314 ℃,拉伸强度高达 86

MPa, 与商业化产品 PA9T 性能相当, 同时其相对于传统的半芳族聚酰胺如 PA6T 等具有优异的加工流动性(图 3), 特别适合用于制备薄壁制件, 如应用于 SMT 技术

等。所得半芳族聚芳硫醚酯 (Semi-PASE) 也相应具有优异的热性能($T_g = 235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $T_i = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$)、机械性能(拉伸强度高达 108 MPa)、阻燃性能(UL-94 V-0)和可加工性。

表 7 Semi-PASA 与 PA9T 的性能对比

Table 7 Properties comparison of Semi-PASA and PA9T

Polymer	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_d/^{\circ}\text{C}$	Inherent viscosity / $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	Water absorption /%
PA-2 ^a	181.3	—	—	0.87	—
PA-4	190.1	355.5	433.5	1.08	0.2
PA-6	166.7	300.3, 313.6	466	1.12	0.21
PA-8	161	293.8	462	1.24	0.18
PA-10	152.2	281.4	464.6	1.26	0.13
PA9T	126	308	—	—	0.17

PA-2^a: Synthesized from TDC and ethylenediamine

表 8 PA-(6-10) 与 PA9T 力学性能对比

Table 8 Mechanical properties comparison of PA-(6-10) and PA9T

Polymer	Tensile strength /MPa	Elongation at break /%	Storage modulus at 110 $^{\circ}\text{C}$ /GPa
PA-6	73.8	9.8	2.67
PA-8	86.5	11.3	2.55
PA-10	62.1	13.7	2.18
PA9T	92	20	2.6

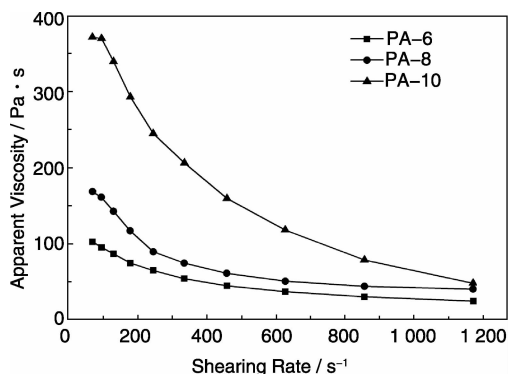
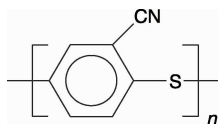


图 3 Semi-PASA 在不同剪切速率下的表现粘度

Fig. 3 Apparent viscosity of Semi-PASA at different shearing rate.

7 聚芳硫醚腈 (PACS)



聚芳硫醚腈是日本的研究工作者 Tetsuya 于 1983 年首先合成的。相对于前面所述的不同主链结构的聚芳硫

醚类树脂而言, PACS 属于 PPS 侧链改性品种, 它与 PPS 树脂的主链结构基本一样, 差别体现在 PACS 树脂结构单元中的苯环上多了一个强极性的腈基, 但就是这样一个苯环上多出的腈基, 使得 PACS 树脂的性能与 PPS 树脂相比发生了相当大的变化, 由表 9 可见, PACS 的熔点都很高, 达到 440 ~ 460 $^{\circ}\text{C}$, PACS 的热稳定性较 PPS、PASS、PASK 都有很大的提高, 但是该聚合物的溶解性极差, 不溶于一般的有机溶剂, 目前还没有发现除浓硫酸以外的其他溶剂, 由于腈基是耐油性功能基团, 也使得该聚合物具有优良的耐油性^[1]。

表 9 PACS 的热性能

Table 9 Thermal properties of PACS

$X =$	$\eta_{\text{SP}}/C/\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_d/^{\circ}\text{C}$
Cl	0.20 ^a	—	440	465
Cl	0.40 ^b	187	400	540
F	0.73 ^b	173	460	560

Notes: a: measured in H_2SO_4 (0.2 g/dl) at 30 $^{\circ}\text{C}$;

b: measured in H_2SO_4 (0.5 g/dl) at 140 $^{\circ}\text{C}$

8 其它含杂环聚芳硫醚树脂

目前, 聚芳硫醚类聚合物除上述介绍树脂外, 还有一些含杂环结构的新型树脂, 如含二茂铁结构的二茂铁聚芳硫醚酰胺 (FC-PASA)^[15]、含酰亚胺结构的聚芳硫醚酰亚胺 (PASI)^[16]、含 N 杂环 (如噻吩、哒嗪、噻二唑)^[17-18] 的聚芳硫醚树脂等, 它们均具有较好的热性能和可加工性。

9 结 语

聚芳硫醚类树脂是一类综合性能优异、性价比高的特种工程塑料, 目前国内已实现 PPS 的工业化生产, 但与国外相比仍然有一定的差距, 尤其是在大规模生产装

置上(如万吨级生产线)。为此,我们需要重视聚芳硫醚树脂的基础研究,进一步丰富聚芳硫醚树脂的品种,完善优化树脂的合成工艺,进而降低成本,提升产品的性能,形成功能化、高技术化且具有自主知识产权的系列树脂品种,从而满足高技术领域对高性能甚至特殊性能高分子材料的要求。

参考文献 References

- [1] Yang Jie(杨杰). *The Resin of Polyphenylene Sulfide and Its Application* (聚芳硫醚树脂及其应用) [M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006.
- [2] Zhang S Y, Huang G S, Wang X J, *et al.* Effect of Air Plasma Treatment on the Mechanical Properties of Polyphenylene Sulfide/Glass Fiber Cloth Composites [J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2013, 32(11): 786–793.
- [3] Wang Xiaojun(王孝军), Yang Jie(杨杰), *et al.* *A Series of Long Fiber Reinforced Thermoplastic Impregnation Equipment and Methods* (一种串联型长纤维增强热塑性塑料的浸渍设备和方法): China, CN102367 [P]. 2012.
- [4] Yang Jie(杨杰), Wu Yuqian(吴玉倩), *et al.* *Continuous Long Fiber Reinforced Thermoplastic Impregnation Equipment and Methods* (连续长纤维增强热塑性塑料的浸渍设备和方法): China, 201110279709 [P]. 2012.
- [5] Zhang Gang, Yuan Shushan, Li Zhimin, *et al.* Poly(arylene ether sulfone) Containing Thioether Units: Synthesis, Oxidation and Properties [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 23 191–23 201.
- [6] Yang Jie(杨杰), Li Zhimin(李志敏), *et al.* *A Method for Preparation of Poly(arylene sulfide keone) with Compounding Solvents* (一种复合溶剂法制备高分子量聚芳硫醚酮的方法). 2014.
- [7] Zhang Gang, Liu Jing, Zhang Meilin, *et al.* Synthesis and Characterization of Poly(meta-aryl sulfide amide amide) [J]. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2009, 46: 1 015–1 023.
- [8] Zhang Gang, Zhang Meilin, Wang Xiaojun, *et al.* Synthesis of High Refractive Index Polyamides Containing Thio-ether Units [J]. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2010, 47: 892–902.
- [9] Zhang Gang, Hu Jiangjun, Yang Huiwen, *et al.* Effects of Thioether Content on Thermal and Optical Properties of Polyamides [J]. *Polymer International*, 2012, 61: 800–809.
- [10] Zhang Gang, Huang Guangshun, Wang Xiaojun, *et al.* Synthesis of High Refractive Index Polyamides Containing Thioether Unit [J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, 18: 1 261–1 268.
- [11] Zhang Gang, Li Dongsheng, Huang Guangshun, *et al.* Synthesis and Properties of Polyamides Containing High Contents of Thioether Units [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2011, 71: 775–781.
- [12] Zhang Gang, Bai DongYu, Li Dongsheng, *et al.* Synthesis and Properties of Polyamides Derived from 4, 6-bis(4-chloroformylphenylthio) pyrimidine and 3, 6-bis(4-chloroformylphenylthio) pyridazine [J]. *Polymer International*, 2013, 62: 1 358–1 367.
- [13] Zhang Gang, Huang Guangshun, Li Dongsheng, *et al.* Facile Synthesis of Processable Semiaromatic Polyamides Containing Thioether Units [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 54(11): 7 056–7 064.
- [14] Zhang Gang, Xing Xiuqing, Li Dongsheng, *et al.* Effects of Thioether Content on the Solubility and Thermal Properties of Aromatic Polyesters [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52 (47): 16 577–16 584.
- [15] Zhang Gang, Zhao Tipeng, Wang Yanlun, *et al.* Synthesis and Characterization of Novel Polyamide Containing Ferrocene and Thio-Ether Units [J]. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2010, 47: 291–301.
- [16] Zhang Meilin, Wang Xiaojun, Zhang Gang, *et al.* One-pot Synthesis and Characterization of Poly(meta-aryl sulfide sulfone imide) [J]. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2010, 47: 996–1 005.
- [17] Li Zhimin, Zhang Gang, Li Dongsheng, *et al.* Polyamides Containing Thiadiazole Unit: Synthesis and Optical Properties [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32: 292–304.
- [18] Zhang Gang, Ren Haohao, Li Dongsheng, *et al.* Synthesis of Highly Refractive and Transparent Poly(arylene sulfide sulfone) Based on 4, 6-dichloropyrimidine and 3, 6-dichloropyridazine [J]. *Polymer*, 2013, 54: 601–606.

(编辑 惠 琼)