

Preparation and Characterization of Polyethersulfone (PES) Porous Materials

Zhuo Ni, Peifang Lin, Sha Yang, Zeyu Lin

College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen Guangdong
Email: royzhuoni@hotmail.com

Received: Jul. 28th, 2017; accepted: Aug. 11th, 2017; published: Aug. 18th, 2017

Abstract

Dimethylacetamide (DMF) was used as the solvent to dissolve the polymer, and then mixed with the treated sodium chloride (NaCl) porogen granules. The polymer/sodium chloride (NaCl) materials were prepared by casting method. The PES porous materials were extracted with deionized water to study the pore structure, porosity and water absorption of PES. Using the same particle size porogen, the water absorption of the PES pore material increases with the amount of porogen, but when the mass ratio of PES and porogen is more than a certain degree, the water absorption decreased. The water absorption of the PES pore material was not linearly related to the size of the pore structure using three porosens of different particle sizes. The PES pore structure was characterized by optical microscopy and scanning electron microscopy. It was found that the material was a three-dimensional porous material with inter-pore connectivity.

Keywords

Polyethersulfone (PES), Porogen, Pore Material, Pore Structure, Water Absorption

聚醚砜(PES)多孔材料的制备与表征

倪卓, 林佩芳, 杨莎, 林泽宇

深圳大学化学与环境工程学院, 广东 深圳
Email: royzhuoni@hotmail.com

收稿日期: 2017年7月28日; 录用日期: 2017年8月11日; 发布日期: 2017年8月18日

摘要

选用二甲基乙酰胺(DMF)溶剂,将聚醚砜(PES)溶解,再与研磨处理的氯化钠(NaCl)致孔剂颗粒混合均匀,采用浇铸法制成PES/氯化钠(NaCl)材料。用去离子水抽提氯化钠形成PES多孔材料,研究PES的孔结构、孔隙率和吸水率等与成孔剂的关系。使用同一粒径致孔剂,得到的PES孔材料的吸水率随着致孔剂用量增大而增大,但是当PES与致孔剂超过一定质量比后,吸水率减小。使用三个不同粒径的致孔剂,PES孔材料的吸水率与孔结构尺寸没有线性关系。采用光学显微镜和扫描电镜对PES孔结构进行了表征,发现该材料是具有孔隙间连通的三维多孔材料。

关键词

聚醚砜, 致孔剂, 孔材料, 孔结构, 吸水性能

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚合物多孔材料在组织工程领域受到了广泛的关注。组织工程所采用的聚合物孔材料,其孔结构影响细胞的培养效率和细胞本身的生物学行为,其生物相容性等决定着移植后能否与机体很好的适应、结合和修复,材料是否具有一定的机械强度等,是聚合物孔材料是否应用于临床的重要因素[1]。常用孔材料制备方法包括:溶液浇注/颗粒沥析法(Solvent casting particulate leaching) [2]、腐蚀造孔法(Corrosion poring)、溶胶凝胶法(Sol-Gel)、静电纺丝法(Electrostatic spinning)、热致相分离法(Thermal Induced Phase Separation, TIPS)、冷冻-干燥法(Freeze-drying)、电子喷雾法(Electronic spray, ESP)技术等[3]。其中溶液浇注/颗粒沥析技术,可以通过控制致孔剂的大小、数量、形貌以及致孔剂与聚合物材料的比例,能够及时且方便地控制孔材料的孔的形态、尺寸、孔隙率以及孔的连通程度,是组织工程研究中操作简易、应用广泛的孔材料制备方法[4] [5]。

聚醚砜(PES)是一种性能优良的聚合物膜材料,其玻璃化温度高达 225°C,可在 180°C条件下长期使用,且具有耐热、耐酸碱、耐辐射、抗氧化、耐腐蚀以及优越的血液相容性等性能[6]。本研究意在制备出适合组织生长的多孔 PES 材料,在溶液浇注/颗粒沥析技术中,致孔剂是决定三维细胞支架内部孔隙的形态、大小的关键,致孔剂在聚合物中形成的孔道要适应于有机大分子或生物大分子的扩散和传输[7] [8]。王月波等[9]对人骨孔结构的研究,通过建立模型发现,模型的孔径、孔隙率及孔内部的管通性是仿生骨材料植入体内后骨长入方式和数量的决定因素。材料内部贯通气孔的孔径为 10~40 μm 时,允许纤维组织长入;孔径为 50~100 μm 时,允许非矿化的骨样组织长入;孔径达到 150 μm 以上时,能为骨组织的长入提供理想场所。200~400 μm 的气孔最有利于新骨生长。材料孔隙率超过 30%以后,孔隙之间能相互贯通。

本研究以水溶性良好、容易去除、对人体无害的氯化钠(NaCl)为致孔剂,调节致孔剂粒径、数量,通过溶液浇注/颗粒沥析技术,制备孔隙间相互连通、孔隙间的尺寸由致孔剂数量及大小控制,同时适应于组织生长的多孔 PES 材料,为该材料应用于不同组织工程的研究医疗应用提供了实验数据。

2. 材料和方法

2.1. 实验试剂

聚醚砜(PES), 吉林大学湖南中试化工厂; N, N-二甲基甲酰胺(DMF), 纯度大于 99.5%, 天津永大化学试剂有限公司; 氯化钠: 含量大于 99.5%, 天津市鼎盛鑫化工有限公司; 电热鼓风干燥箱, 上海速苏进仪器公司; KH2200 型超声波清洗器, 昆山和剑超声仪器有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; 不同目数标准检验网筛, 浙江上虞市华丰五金仪器有限公司。

2.2. 方法

2.2.1. 不同粒径氯化钠的制备

氯化钠: 外观是白色晶体状, 密度: 2.165 g/cm^3 , 熔点 801°C , 沸点: 1461°C , 易溶于水、甘油, 微溶于乙醇、液氨。氯化钠是一种常用的致孔剂, 此类致孔剂耐高温, 不易发生分解产生气体, 致孔剂在材料中占有一定的空间, 当复合材料成型后通过去离子水抽提可去除致孔剂而形成孔结构。将氯化钠放入 100°C 烘箱中 3 h, 待完全烘干后, 碾磨, 使用不同目数的网筛分样, 分别得筛出粒径为 $90\sim 100 \mu\text{m}$ 、 $200\sim 300 \mu\text{m}$ 、 $800\sim 900 \mu\text{m}$ 的氯化钠颗粒, 放入干燥箱中保存备用。

2.2.2. 多孔聚醚砜材料的制备

以 DMF 为溶剂, 加入聚醚砜, 缓慢加热直至聚合物充分溶胀, 直至溶解成均一透明溶液, 加入致孔剂搅拌使致孔剂均匀地分布在溶液中, 铸模。样品全部放进真空干燥箱进行抽真空, 时间为 $20\sim 30 \text{ min}$, 温度为 40°C , 表干后停止抽真空, 放入烘箱, 以 60°C 为初始温度, 半个小时为一个单位逐渐调节温度升高 20°C , 直至 180°C , 达到恒重以完全除去溶剂。控制致孔剂粒径以及聚醚砜/氯化钠的质量比, 制备聚醚砜/氯化钠 8 组材料。其中, 以粒径为 $200\sim 300 \mu\text{m}$ 的氯化钠作为致孔剂, 制备各物质的质量比为 $n(\text{PES}):n(\text{NaCl}) = 1:X$, $X = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5$ 的 6 组多孔材料; 以粒径分别为 $90\sim 100 \mu\text{m}$ 、 $800\sim 900 \mu\text{m}$ 的氯化钠作为致孔剂, 制备 $n(\text{PES}):n(\text{NaCl}) = 1:0.5$ 的 2 组多孔材料。将样品浸泡于去离子水中, 去除氯化钠, 每隔 2 h 更换一次去离子水, 用饱和硝酸银(AgNO_3)溶液检测是否将氯化钠完全除去。

2.2.3. 吸水率(W_a)的测定

将制备好的样品刷去表面的灰尘和细碎颗粒, 放入 100°C 干燥箱中烘干 2 小时, 烘干至恒重并于干燥器中自然冷却至室温, 称量试样质量, 随后放入蒸馏水中, 分别在 0.5 h、2 h、6 h、12 h、24 h 时再次称取该试样的质量。平行重复实验次数 $n = 5$, 最终取平均值 \bar{W}_a 。

$$W_a = \frac{m_n - m_1}{m_1} \times 100\%$$

2.2.4. 孔径的测量

将厚度为 $1\sim 2 \text{ mm}$ 多孔聚醚砜薄膜平置于载物台, 观察多孔材料的孔结构形态, 包括孔径以及孔隙连通情况。

2.2.5. 多孔聚醚砜材料微观结构

以样品表面或者横截面朝上作为观察面, 喷金后采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-520, Japan)观察制备的聚醚砜材料的孔隙结构。

2.2.6. 力学性能

参照国标 GB/T 1447-2005, 将实验制成 II 型试样形式, 以 0.5 mm/min 拉伸速率启动拉伸实验, 测试

多孔聚醚砜材料力学性能[10]。拉伸强度按公式计算：

$$\delta = F / (b \cdot d)$$

其中， δ 为拉伸强度，MPa； F 为试样在拉伸至断裂中受到的最大力 N； b 为样宽度 mm； d 为试样厚度，mm。

3. 结果与讨论

3.1. 吸水率分析

吸水率是表示物体在正常大气压下吸水程度的物理量，是物质吸水性的量度，是评价多孔材料化学性质和结构的一个综合指标，它既反映了材料的有效孔隙率的大小，又反映了材料自身的亲疏水性质。一般情况下，材料的有效孔隙率相同时，吸水率应当相等。吸水率高的三维材料，有利于细胞进入材料内部孔隙生长[11]。

3.1.1. 致孔剂数量对 PES 孔材料吸水率的影响

选择致孔剂 NaCl 颗粒尺寸为 200~300 μm ，在致孔剂粒径相同的条件下，研究致孔剂数量对 PES 孔材料吸水率的影响。如表 1 及图 1 所示，其中 PES₁~PES₆ 分别为 PES 与 NaCl (200~300 μm) 质量比 1:0.25、

Table 1. Water absorption of PES porous material (n = 5)

表 1. PES 多孔材料吸水率比较(n = 5)

组别	PES ₁	PES ₂	PES ₃	PES ₄	PES ₅	PES ₆
0.5h	24.12 ± 1.20	36.74 ± 1.19	49.7 ± 1.23	64.64 ± 1.24	59.75 ± 1.21	50.72 ± 1.18
2h	27.12 ± 1.30	40.16 ± 1.23	56.0 ± 1.15	73.58 ± 1.27	63.26 ± 1.28	55.96 ± 1.24
6h	35.82 ± 1.15	49.44 ± 1.17	64.89 ± 1.27	76.95 ± 1.19	68.99 ± 1.20	60.17 ± 1.25
12h	37.65 ± 1.21	52.16 ± 1.31	68.94 ± 1.19	82.93 ± 1.23	71.77 ± 1.16	63.74 ± 1.16
24h	39.06 ± 1.17	54.47 ± 1.29	70.15 ± 1.26	85.89 ± 1.17	73.23 ± 1.17	65.44 ± 1.22

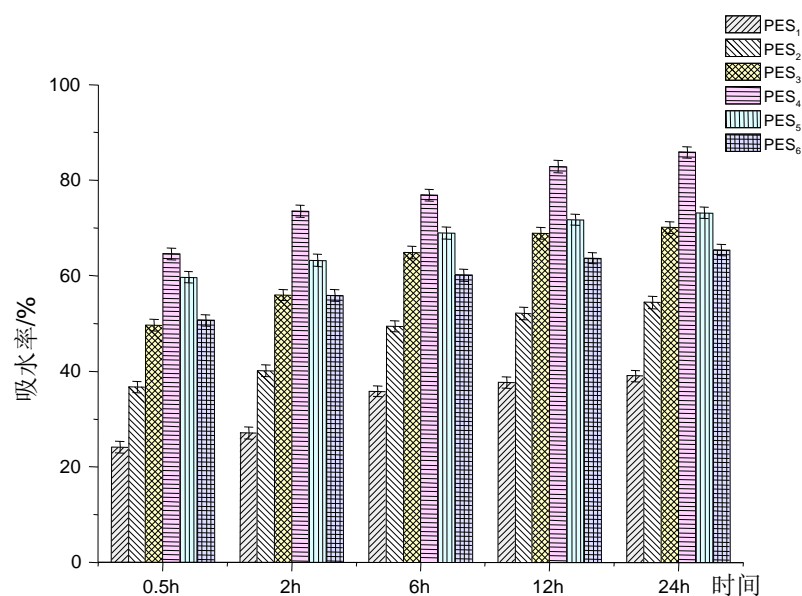


Figure 1. Water absorption of PES porous material

图 1. PES 多孔材料吸水率比较

1:0.5、1:0.75、1:1、1:1.25、1:1.5 六组多孔材料。随着致孔剂含量的增加，多孔材料吸水率增加，当 PES 与 NaCl 质量比为 1:1 时，多孔材料吸水率达到最大，吸水率为 85.89%，之后，随着致孔剂数量的增加，吸水率减小。随着致孔剂含量的增加孔材料中孔数量增大，吸水率增加，但 PES 孔材料与致孔剂质量比超过 1:1 后，孔材料中的孔结构几个或者多个连成一片，形成空间较大的孔结构，未截留住水分子，导致吸水率下降。

3.1.2. 不同粒径致孔剂对 PES 材料吸水率的影响

表 2 及图 2 为致孔剂粒径分别在 90~100 μm 、200~300 μm 、800~900 μm 之间，PES 与致孔剂质量比为 $n(\text{PES}):n(\text{NaCl}) = 1:0.5$ 时的三组 PES 材料吸水率的比较。从总体上看，随着材料在去离子水中浸泡时间越长，多孔 PES 材料吸水率越高。在同一时间，PES₂ (孔径 200~300 μm) 较 PES₇ (孔径 90~100 μm) 及 PES₈ (孔径 900~1000 μm) 吸水率高；从 PES₇ 和 PES₈ 两组材料的吸水率比较可以看出，在测试 0.5 h 及 2 h 时 PES₇ 吸水率低于 PES₈，当 6 h 再测试两种孔径的吸水率时，可以看出 PES₇ 吸水率高于 PES₈；在吸水率测试过程中吸水率增加大小为：PES₇ (25%) > PES₂ (18%) > PES₈ (14%)。致孔剂为 90~100 μm 的多孔材料孔数量多而孔径小，吸水较慢；致孔剂为 900~1000 μm 的多孔材料孔径大而数量少，吸水快，但不利于水分在孔材料中保持；致孔剂为 200~300 μm 比较适中既有利于水分子吸收，又有利于对水分子的保持。

Table 2. Water absorption of PES porous material with different particle size ($n = 5$)

表 2. 不同粒径 PES 多孔材料吸水率比较 ($n = 5$)

组别	PES ₂	PES ₇	PES ₈
0.5 h	36.74 ± 1.19	24.27 ± 1.23	32.43 ± 1.21
2 h	40.16 ± 1.23	32.52 ± 1.29	38.83 ± 1.27
6 h	49.44 ± 1.17	42.72 ± 1.17	41.19 ± 1.23
12 h	52.16 ± 1.31	46.52 ± 1.26	43.14 ± 1.17
24 h	54.47 ± 1.29	48.99 ± 1.24	46.08 ± 1.29

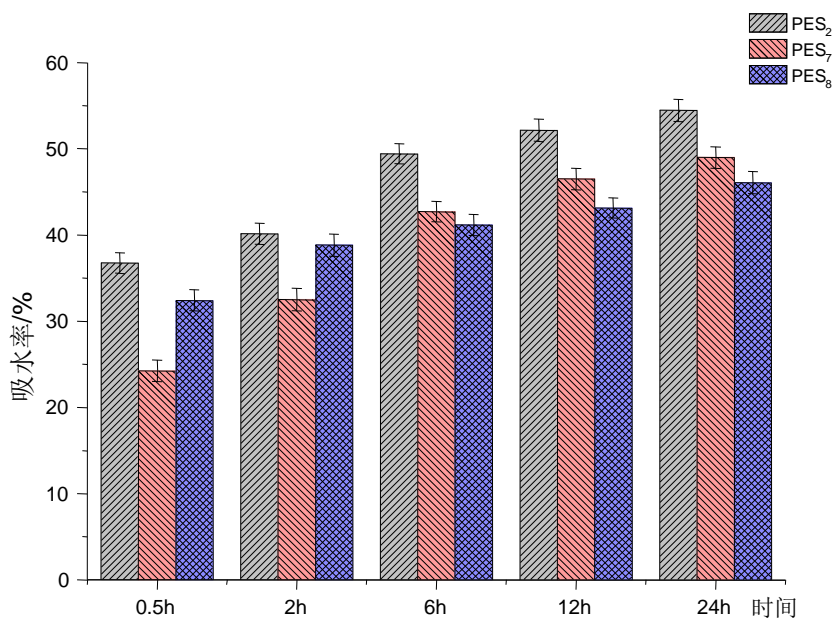


Figure 2. Water absorption of PES porous materials with different particle size

图 2. 不同粒径 PES 多孔材料吸水率比较

3.2. 多孔材料光学显微镜及其扫描电镜图

如图 3(A)及图 3(B)是以氯化钠为致孔剂制备的多孔聚醚砜孔光学显微镜图,聚醚砜与致孔剂质量比为 1:1。图 3(A)是多孔聚醚砜薄膜光学显微镜图,从图中我们可以清晰的看到以氯化钠为致孔剂时孔结构偏方形,这与氯化钠晶体的形状有较大的关系,图 3(B)是较厚的多孔聚醚砜材料光学显微镜图,从图中可以看出图中有较多明暗不同的孔结构,1 表示颜色最深的黑色区域,光线透不过,没有孔结构,2 表示颜色略浅的灰色区域,部分光线可以透过,表示有孔结构,同时表示部分孔隙被挡住,3 表示颜色最浅的白色区域,光线直接穿过多孔材料,孔结构处于连通状态。图中可以看出黑灰白三种区域相互交替,可以判断该多孔材料制备成功,形成了预期的连通多孔结构。

如图 4 是多孔聚醚砜样品表面的电镜照片,图 4(A)为致孔剂粒径 90~100 μm 、聚醚砜与致孔剂质量比为 1:1 的多孔材料整体孔结构,孔分布较为均匀,孔形状多为不规则方形,孔大小集中在 200~300 μm 之间,对植入体内的多孔生物材料,若孔为连通孔隙,则允许组织长入。至少 100 μm 的空隙才有可能使新生骨长入,150 μm 为理想孔径[12]。材料孔径为 5~40 μm 时,允许纤维组织长入;孔径为 40~100 μm 时,允许非矿化的骨样组织长入;孔径达到 150 μm 以上时,可为骨组织的长入提供理想场所[13]。其他研究认为[14],孔的内链接径控制在 50~300 μm 范围之内,有利于组织长入材料之中和填充全部空隙,并可获得完全血管化,最终形成正常骨组织。图 4(B)为致孔剂粒径 200~300 μm 、聚醚砜与致孔剂质量比为 1:1 的多孔材料局部孔结构,可以看到有孔隙独立存在、孔隙间相互连通等孔结构形貌,因此制备的多孔聚醚砜骨替代材料有利于骨细胞的长入。

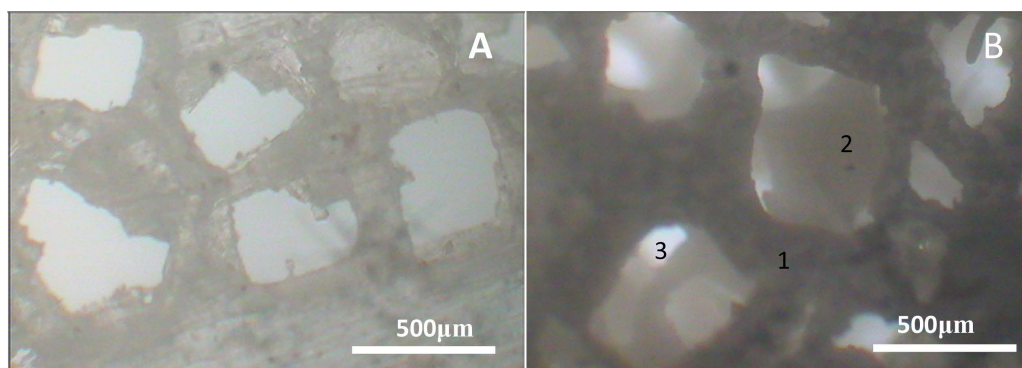


Figure 3. Optical microscope images of porous PES material

图 3. 多孔聚醚砜光学显微镜图

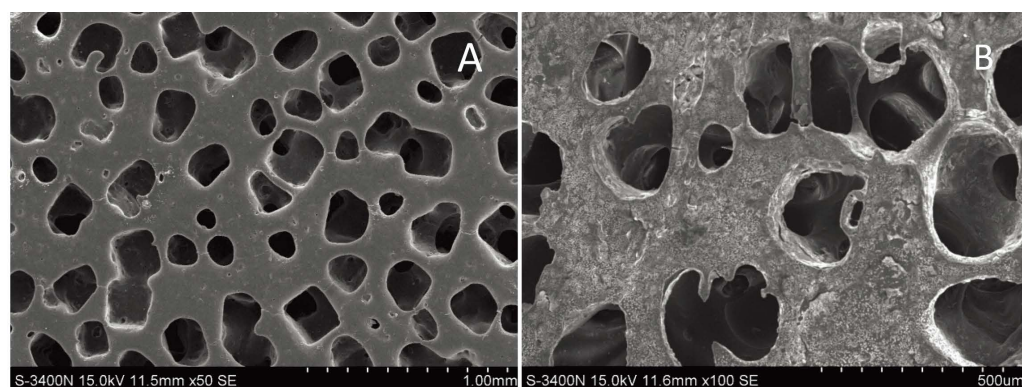


Figure 4. SEM images of porous PES material surface

图 4. 多孔聚醚砜材料 SEM 图

图 5(A)~(F)为聚醚砜/致孔剂质量比逐渐增加(致孔剂粒径为 200~300 μm)的多孔材料断面图。随着致孔剂含量的增加,多孔材料的孔结构数量增多,在同一面积的截面图中,孔结构更加密集,独立存在的孔结构数量减少,因此孔隙之间的连通性增加,孔结构在多孔材料中的贯穿率增大。另外,多孔材料中不仅存在致孔剂形成的孔结构,还含有许多 10~30 μm 孔结构,这主要与制备工艺、制备条件有关。在制备工艺过程中,搅拌使材料内部产生气泡从而在样品形成后出现 10~30 μm 的孔结构,而孔的大小和数量则与转速、样品含固量有关。研究证明材料孔径为 5~40 μm 时,允许纤维组织长入。说明该多孔材料中微孔结构有利于纤维组织的生长。

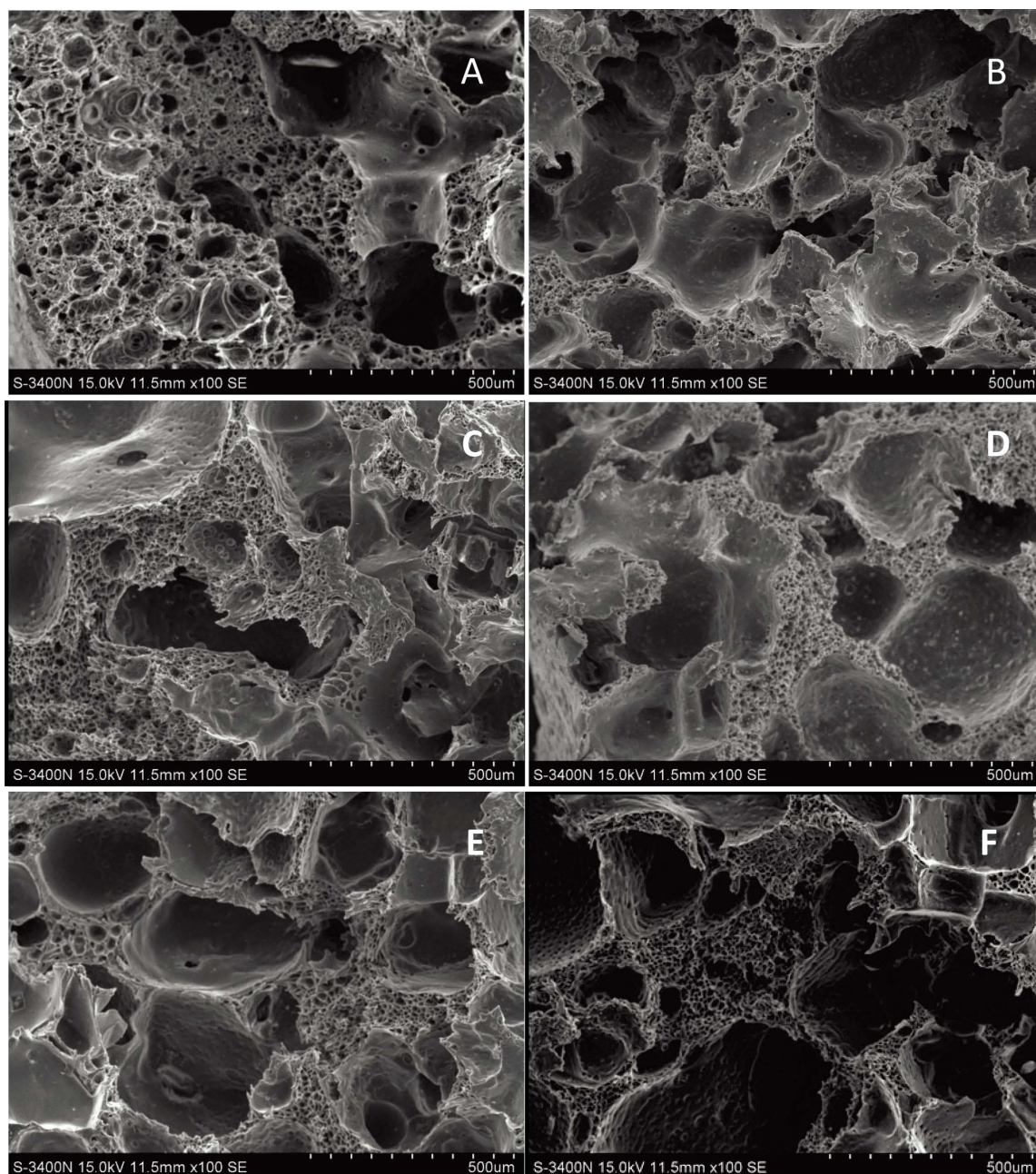


Figure 5. SEM images of porous PES materials under different porogen quantities

图 5. 致孔剂数量不同的多孔聚醚砜材料 SEM 图(致孔剂粒径 200~300 μm)

PES/致孔剂质量比为 1:1, 致孔剂粒径分别为 90 μm ~100 μm 图 6(A)、800~900 μm 图 6(B)多孔材料断面图, 见图 6。图 6(A)中可以看到该多孔材料孔与孔连通率较高, 同时也有少数超过 100 μm 的大孔, 图 6(B)为致孔剂粒径为 800 μm ~900 μm 的孔结构截面图, 孔径呈梯度分布, 这可能与致孔剂粒径有关, 在制备多孔材料时, 粒径较大的致孔剂下沉造成孔的不均匀分布。图 6(C)为致孔剂粒径为 800 μm ~900 μm 多孔材料切面底部放大图, 从图中可以看出该多孔材料孔与孔连通率高、孔径大。

3.3. 力学性能分析

表 3 为致孔剂粒径为 200~300 μm 多孔材料的力学性能。在致孔剂增加条件下, 多孔材料断裂伸长率逐渐减小, 拉伸强度逐渐降低, 弹性模量值逐渐变小; 当 PES 与致孔剂质量比为 1:1 时, 材料断裂伸长率最低(3%), 材料拉伸强度及弹性模量都降低较大。以氯化钠作为致孔剂, NaCl 与 PES 为物理结合。

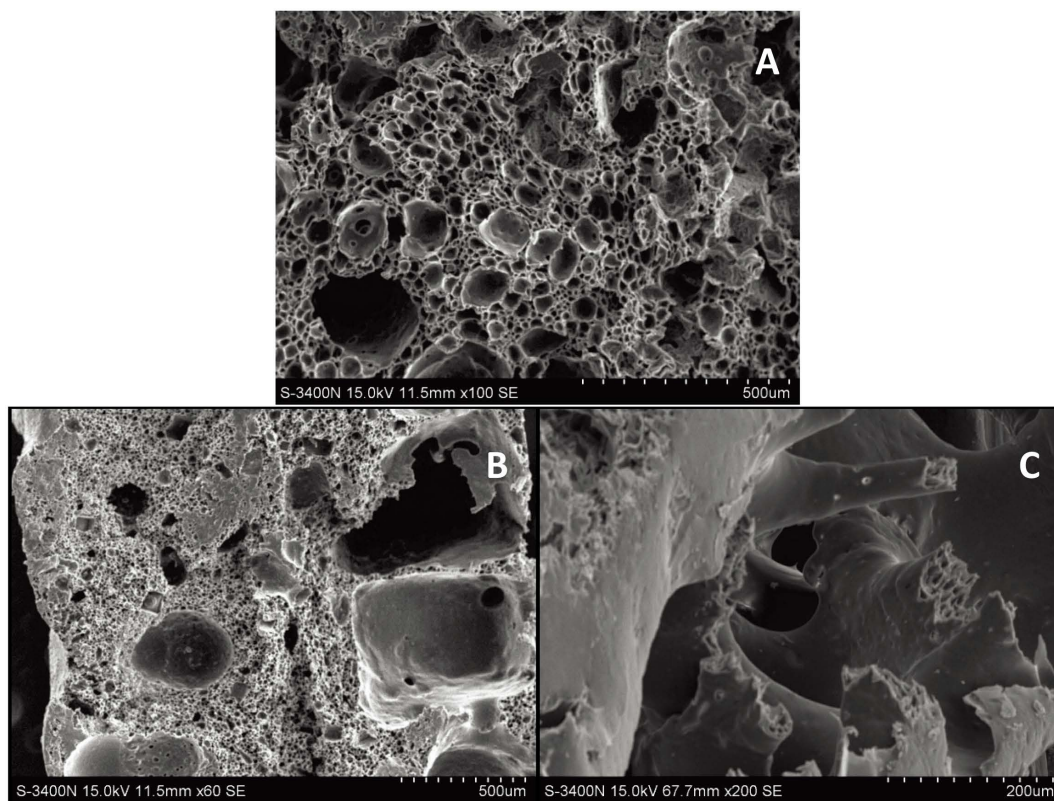


Figure 6. SEM images of porous PES materials under different porogen particle size
图 6. 致孔剂粒径不同的多孔聚醚砜材料 SEM 图

Table 3. Mechanical property of porous PES materials

表 3. 多孔型 PES 材料力学性能

PES	PES 与制孔剂质量比	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa
1	1:0	40	87	1.36
2	1:0.25	21	43	1.07
3	1:0.5	14	32	0.75
4	1:0.75	7	23	0.64
5	1:1	3	14	0.51

该致孔剂分散在 PES 中, 氯化钠的惰性性质对 PES 材料的化学结构没有影响, PES 多孔材料力学性能与孔结构的形状, 大小、数量有关。随着致孔剂在 PES 中的数量增加, 该材料的力学强度下降, 可以达到一些承力较低的骨的力学条件, 如松质骨、颈椎、腰骨等[15] [16]。

4. 结语

以氯化钠为致孔剂, 采用溶液浇注/颗粒沥析法, 在不同 PES/NaCl 质量比的条件下, 制备 PES 多孔材料。研究 PES 孔结构、孔隙率和吸水率等与成孔剂的关系。使用同一粒径致孔剂, 得到的 PES 孔材料的吸水率随着致孔剂用量增大而增大, 但是当 PES 与致孔剂超过一定质量比后, 吸水率减小。使用三个不同粒径的致孔剂, PES 孔材料的吸水率与孔结构尺寸没有线性关系。PES 多孔材料是孔隙间连通的三维多孔结构, 随着制孔剂含量增加, 该材料断裂伸长率、拉伸强度、弹性模量均有所下降。

基金项目

深圳市科学技术研究与发展基金资助项目(JCYJ20170302141509023)。

参考文献 (References)

- [1] 强巴单增, 赵小兰, 等. 多孔纳米羟基磷灰石/聚酰胺复合骨修复材料的制备[J]. 中国组织工程研究, 2016, 20(3): 392-396.
- [2] 陈思诗, 杨庆, 沈新元, 等. 溶剂浇铸-粒子沥滤法制备 PBS/PCL 组织工程支架[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2009(4): 391-395.
- [3] Maria, C.R., Alessia, B., *et al.* (2013) Thermal and Mechanical Properties of PES/PTFE Composites and Nan Composites. *Science*, 3624-3633.
- [4] 唐俊, 周斌, 杜艾, 张志华, 等. 孔结构渐变聚己内酯/羟基磷灰石仿生骨材料[J]. 材料科学与工艺, 2012(6): 23-28.
- [5] 吴常生, 尹玉姬, 杨悦, 等. 骨组织工程中多孔支架材料制备的研究[J]. 中国临床康复, 2004(5): 929-931.
- [6] 孙志猛, 任晓晶, 等. 聚醚砜纳滤膜的制备及改性研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012(8): 88-92.
- [7] 何进, 郭云珠, 曹慧玲, 等. 组织工程支架研究进展[J]. 材料导报, 2012(3): 73-77.
- [8] 孙姣霞, 彭坤, 甘晓玲, 等. 基于 PAPI-PDLLA 仿生骨组织工程材料表面亲/疏水及降解性能的研究[J]. 功能材料, 2014(2): 2054-2058.
- [9] 王月波, 汪焰恩, 魏生民, 等. 人工支架结构设计及实现[J]. 西安工业大学学报, 2012, 32(4): 382-386.
- [10] 杨有财, 李荣勋, 刘光辉, 等. 热降解动力学方法研究 ABS 的降解机理[J]. 中国塑料, 2010, 24(7): 47-50.
- [11] Kawamtra, H., Itp, A., Miyakawa, S., *et al.* (2000) Stimulatory Effect of Zinc-Releasing Calcium Phosphate Implant on Bone Formation in Rabbit Femora. *Biomed Materials*, **50**, 184-190.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(200005\)50:2<184::AID-JBM13>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(200005)50:2<184::AID-JBM13>3.0.CO;2-3)
- [12] Zhou, D., Yang, W., Yin, G., *et al.* (2004) *In Vitro* Characterizations of PLLA/ β -TCP Porous Matrix Materials and Rmsc-PLLA- β -TCP Composite Scaffolds. *Journals Science Technical*, **20**, 248-252.
- [13] 陈亮, 等. 丝素蛋白/双目磷酸钙仿生多孔人工骨支架[D]. 苏州: 苏州大学, 2014, 3: 14-17.
- [14] Beruto, D.T., Mezzasalma, S.A., Caperro, M., *et al.* (2000) Use of α -Tricalcium Phosphate (TCP) as Powders and as an Aqueous Dispersion to Modify Processing, Microstructure, and Mechanical Properties of Polymethylmethacrylate (PMMA) Bone Cements and to produce Bone-Substitute Compounds. *Biomed Materials*, **49**, 498-505.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(20000315\)49:4<498::AID-JBM8>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(20000315)49:4<498::AID-JBM8>3.0.CO;2-1)
- [15] 顾汉卿, 徐国凤. 生物医学材料[M]. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1992.
- [16] 王静, 李星逸, 袁世丹. 多孔生物材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2014.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ssc@hanspub.org