

ATRP 法制备侧链型聚醚醚酮阴离子交换膜*

黄雪红** 宋 勋 谢文梅 丁富传 凌启淡**

(福建师范大学材料科学与工程学院 福建省高分子材料重点实验室 福州 350007)

摘 要 以二氟二苯甲酮、双酚 A 和邻甲基氢醌单体缩聚合成聚醚醚酮(PEEK)作为基膜材料. PEEK 经修饰改性合成带有异丙基溴端基 PEEK, 以此为原子转移自由基聚合(ATRP)大分子引发剂, 通过 ATRP 法在 PEEK 主链上接枝引入聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)侧链, 得到梳状 PEEK 接枝聚合物(PEEK-*g*-DMAEMA). 用傅里叶变换红外(FTIR)光谱、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、热重分析(TG)和扫描电子显微镜(SEM)等方法对 PEEK-*g*-DMAEMA 的结构进行表征. 实验结果表明, 甲基丙烯酸二甲胺基乙酯被成功地接枝在聚醚醚酮主链上, PEEK-*g*-DMAEMA 膜具有明显的亲水疏水微相分离形貌, 叔胺基团相互聚集成形成离子通道. 接枝聚合反应 10 h, PEEK-*g*-DMAEMA 膜的离子交换容量为 $2.07\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 以此膜为电解槽隔膜, 2 h 的 OH^- 离子透过率达 $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明 PEEK-*g*-DMAEMA 膜具有良好的离子交换能力.

关键词 原子转移自由基聚合(ATRP), 聚醚醚酮, 甲基丙烯酸二甲胺基乙酯, 阴离子交换膜

离子交换膜技术的应用领域涉及水处理、石油化工、节能、清洁、食品、医疗卫生和航空航天等方面^[1,2]. 阴离子交换膜广泛应用于各种工业领域, 如: 作为氯碱工业中电解液电解的隔膜对盐溶液进行浓缩或脱盐、从废酸中回收酸等; 作为电池隔膜和双极膜中阴膜材料等^[3-6]. 传统制备有机阴离子交换膜的方法有两种, 一是从单体出发, 通过单体聚合功能化基膜材料, 然后对其进行氯甲基化和季铵化; 二是直接从聚合物开始, 通过表面反应对聚合物进行功能化使其成为基膜材料, 再进行氯甲基化和季铵化. 如以苯乙烯和二乙烯苯的共聚物、聚砜等聚合物为基膜材料, 对分子结构中苯环进行氯甲基化和季铵化引入可进行阴离子交换基团^[7,8]. 这两种制备方法需要氯甲基化过程, 而该过程需要使用剧毒致癌物质氯甲醚^[9-11], 因此人们一直在寻找不使用氯甲醚而制备阴离子交换膜的新路线^[12,13].

聚醚醚酮(PEEK)是一种高性能的特种工程塑料, 玻璃化转化温度高, 具有良好的化学稳定性、高的抗氧化性、卓越的机械稳定性和成膜性, 是一种具有广泛应用前景的基膜材料^[14]. Kim 等^[15,16]在聚芳醚取代基苄基上氯甲基化和季铵化, 得到高导电率、低含水率的阴离子交换膜.

Wang 等^[17,18]采取在主链苯环上直接氯甲基化后再季铵化的方法制备阴离子交换膜, 这种制膜方法存在苯环上氯甲基化点和氯甲基化程度难以控制的问题和反应过程中大分子间交联问题. 由于季铵基团直接取代在聚芳醚酮苯环上, 它们的活动受到刚性芳香族主链的限制, 难以形成大的离子簇或离子聚集体, 不利于膜内水分子传输, 影响 OH^- 在膜内传导.

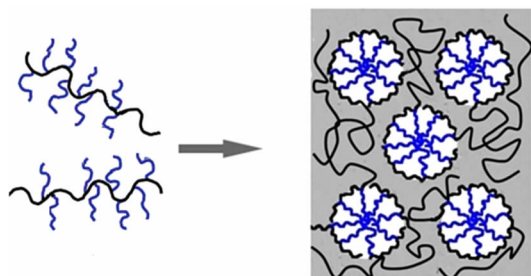
在聚芳醚侧链上通过可控/活性自由基聚合有效地对聚合物侧链的分子结构进行设计, 制备出侧链组分可变、分子量可控的聚芳醚膜材料, 即所谓的“量体裁衣”. 多位学者已成功合成出结构确定、性能优异的功能膜, 如 pH 响应膜材料、温敏材料、药物释放^[19]. ATRP 法合成离子交换膜的研究报道多见于在聚偏二氟乙烯主链上, 接枝苯乙烯磺酸钠、苯乙烯三甲基氯化铵等单体^[20-22]. 为了获得具有亲水/疏水相分离的结构, 且聚合物主链接枝点可控、密度可控的阴离子交换膜, 本研究工作先合成含甲基 PEEK, 再对甲基进行溴化, 在溴甲基位置引入双臂异丙基溴端基, 并以此为 ATRP 大分子引发剂引发甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)活性聚合, 制备侧链型 PEEK 阴离子交换膜. 通过控制溴甲基化密度来控制接枝共聚物的接枝链密度,

* 2014-01-07 收稿, 2014-03-04 修稿; 国家自然科学基金(基金号 61250016, 60976019)、福建省自然科学基金(基金号 2013J01172, 2014J01030)和福建省教育厅项目(项目号 JB12042, JK2013009)资助.

** 通讯联系人, E-mail: xhhuang64@fjnu.edu.cn; qdliang@fjnu.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13470

通过控制反应投料比和反应时间来控制 DMAEMA 的接枝量,从而达到控制共聚物结构的目的. 这种侧链型聚醚醚酮阴离子交换具有梳型结构,制膜时选择 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 与少量的水混合溶液铸膜,温度控制在 70 ℃,成膜时亲水的侧链段先聚集形成核,而与 NMP 相溶的主链段通常形成聚集体的壳(如示意图 1 所示)^[23],这样形成的膜在微观上具有许多密集的亲水性离子团簇结构存在,亲水疏水相分离现象明显,有利于形成连续的离子传输通道,提高其离子传导率. 由于叔胺基团远离主链,所以在平衡离子传导率和尺寸稳定性方面优于主链型膜材料.



Scheme 1 Sketch of the aggregates of comb copolymers

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲基取代基聚醚醚酮(PEEK)(双酚 A 和邻甲基对苯二酚单体的摩尔比为 1:1),本实验室自制($M_n = 2.05 \times 10^4$, $M_w = 3.99 \times 10^4$, PDI = 1.95);2-溴代异丁酰溴(98%)、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)(98%)、五甲基二乙烯基三胺(PMDETA)(99%)、溴化亚铜(99%)、二羟甲基丙酸(98%)均为阿拉丁试剂;*N*-溴代二酰亚胺、DMAc、NMP 均为分析纯试剂;过氧化异丙苯(DCP),工业级;再生纤维素管式透析袋(MW = 3500),美国进口分装.

NEXUS670 智能型傅里叶红外光谱仪(美国尼高力公司);DRX 400MHZ 核磁共振仪(美国 Bruker 公司);JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜(日本);METTLER GA/SDTA851 热分析仪(瑞士),氮气流速 20 mL/min,升温速率为 10 K/min;SL200B 型接触角测定仪(梭伦信息科技有限公司).

1.2 PEEK-g-DMAEMA 接枝共聚物的合成

1.2.1 PEEK 双臂大分子引发剂的合成

取 7.50 g PEEK 溶于 100 mL 氯苯中,升温至 130 ℃,分批加入 2.07 g NBS 和 0.20 g 过氧化异

丙苯(DCP),130 ℃下反应 6 h. 反应产物用乙醇沉淀,沉淀物用 NMP 溶解后去离子水沉淀析出,沉淀物浸入流动水中 24 h 后,真空烘干,得到溴甲基化 PEEK (BMPEEK),产率为 94.2%. 根据核磁分析,聚合物的溴化率为 23%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS, 20 ℃, δ): 7.79 ~ 6.91 (C₆H₄, 24H, m), 4.60 (C₆H₄CH₂Br, 2H, s), 2.20 (C₆H₄CH₃, 3H, s).

称取 0.43 g NaOH 和 1.47 g 二羟甲基丙酸(DMPA),以 NMP 为溶剂,常温下中和后加入到 7.85 g BMPEEK 的 NMP 溶液中,反应 4 h. 产物去离子水沉淀析出,活水浸泡 24 h 后真空烘干,得羟基化 PEEK,产率 96.8%.

取 5.8 g 羟基化 BMPEEK 溶于氯仿中,冰水浴中缓慢滴加 3.2 g 2-溴异丁酰溴,滴加完后继续搅拌反应 3 h. 以乙醇为沉淀剂,洗涤后真空干燥,得 PEEK 大分子引发剂(记为 PEEK-Mi),产率 84.3%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS, 20 ℃, δ): 7.79 ~ 6.91 (—C₆H₄—, 24H, m), 5.20 (—C₆H₄CH₂OCO—, 2H, s), 4.33 (—OCOC—(CH₂OCO—)₂CH₃, 4H, s), 2.20 (C₆H₄CH₃, 3H, s), 1.85 (—OCO(CH₃)₂Br, 6H, s), 1.17 (—OCOCCH₃(CH₂OCO—)₂, 3H, s).

1.2.2 ATRP 法合成 PEEK-g-DMAEMA 阴离子交换膜

取 0.2 g PEEK-Mi 加入三口瓶中,用 18 mL NMP 溶解后,通氮气除氧,按不同的质量比加入 DMAEMA. 以 CuBr 和 PMDETA 为催化体系,在 80 ℃ N₂ 氛中恒温反应 10 h,产物冷却至室温后倾入透析袋中,流动水透析 24 h,除去 CuBr、PMDETA、NMP 和未反应的 DMAEMA. 透析截留液浓缩后补加入 NMP 将聚合物溶解,在玻璃板上流延成膜,在 80 ℃的恒温烘箱中干燥 24 h,制得 PEEK-g-DMAEMA 接枝共聚物膜. 再将制得的接枝膜浸泡在 0.5 mol·L⁻¹ 盐酸溶液中 24 h,使接枝膜中的叔胺基团全部转化为季铵盐,该接枝共聚物的制备过程如示意图 2 所示.

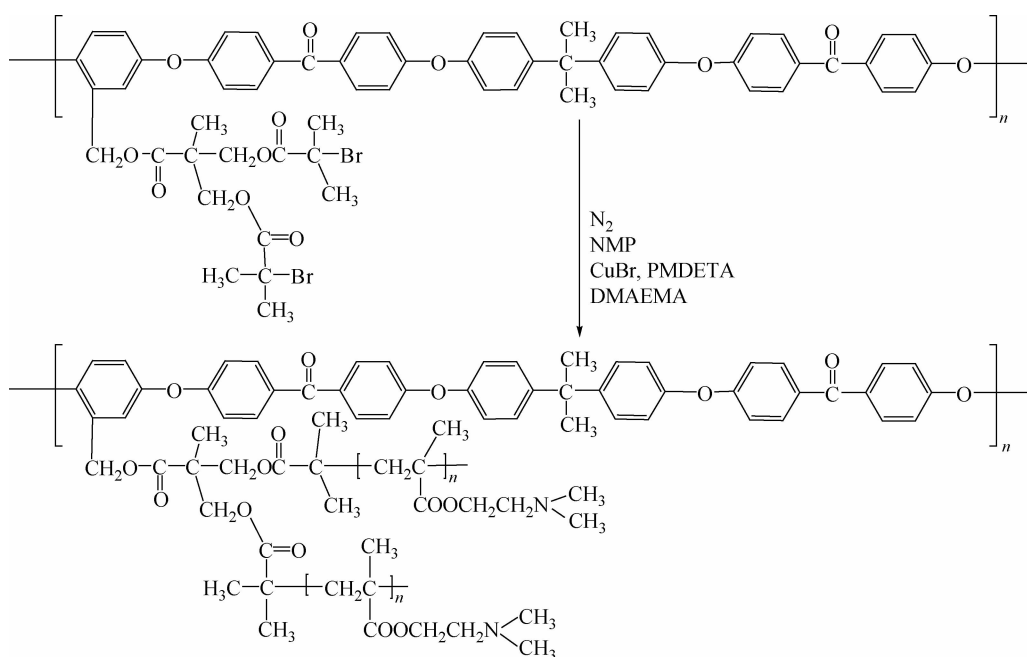
1.3 PEEK-g-DMAEMA 阴离子交换膜性能测试

参照文献[15]测定 PEEK-g-DMAEMA 膜的吸水率、溶胀度、离子交换容量和 OH⁻ 透过率.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的¹H-NMR 分析

图 1 是 PEEK-g-DMAEMA 的¹H-NMR

Scheme 2 Synthesis of PEEK-g-DMAEMA grafting copolymer *via* ATRP

(DMSO- d_6 为溶剂). 图 1 中 $\delta = 6.95 \sim 7.90$ 化学位移峰为芳香环上氢原子的位移峰, $\delta = 1.23$ (d)、1.87 (h) 和 0.93 (k) 处为接枝支链 PDMAEMA 结构中甲基氢和亚甲基氢的位移峰, $\delta = 4.05$ (m)、2.64 (n) 和 2.20 (j) 为支链 PDMAEMA 结构中取代基的位移峰. 图 1 数据证实了通过 ATRP 聚合法成功将 DMAEMA 接枝引入 PEEK 分子链中.

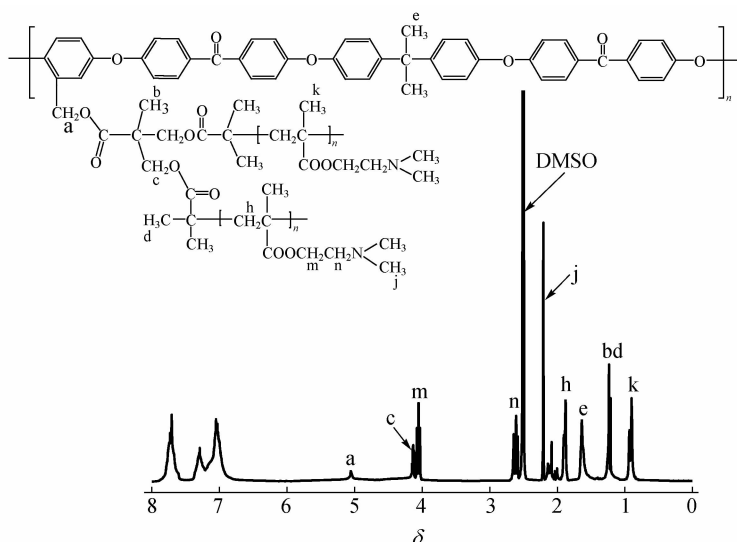
2.2 聚合物红外分析

图 2 为 PEEK、大分子引发剂 (PEEK-Mi) 和 PEEK-g-DMAEMA 的红外光谱图. 与谱图 2 (a)

相比谱图 2 (b) 中 1742 cm^{-1} 处新增的吸收峰为 PEEK-Mi 溴异丁酰溴中羰基的伸缩振动吸收峰, 图 2 (c) 中新增的 1720 cm^{-1} 吸收峰为 PEEK-g-DMAEMA 侧链中酯基的伸缩振动吸收峰, 2770 cm^{-1} 处为叔胺基团的特征吸收峰, 证明 PDMAEMA 被成功地接枝到了 PEEK 分子链中.

2.3 聚合物热分析

图 3 为 PEEK、PEEK-Mi 及 PEEK-g-DMAEMA 膜的热重分析图. 从图 3 可以看出, PEEK 具有十分优越的耐热性能, 热降解温度高达 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$. PEEK-Mi 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右出现的降解峰

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PEEK-g-DMAEMA polymer

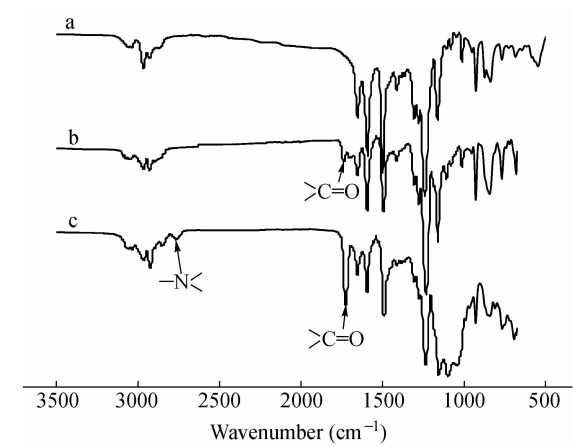


Fig. 2 FTIR spectra of PEEK-g-DMAEMA for different reacting time: (a) PEEK, (b) PEEK-Mi and (c) PEEK-g-DMAEMA

为取代基端基溴的降解峰, PEEK-g-DMAEMA 接枝共聚物在 170、246 和 380 ℃ 出现失重峰, 分别是接枝共聚物中 PDMAEMA 支链结构中的叔胺基团、接枝 PDMAEMA 支链以及聚醚醚酮主链的降解峰^[5]; 经过接枝改性后的 PEEK 接枝膜的耐热性能有所下降, 但是它们的热分解温度均在 170 ℃ 以上, 满足离子交换膜使用环境要求。

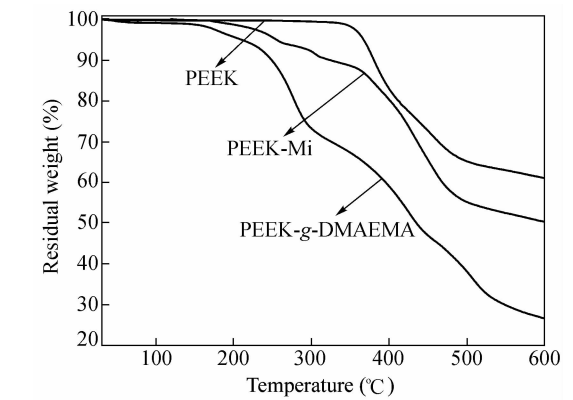


Fig. 3 TGA curves of PEEK, PEEK-Mi and PEEK-g-DMAEMA

2.4 PEEK-g-DMAEMA 膜断面形貌

图 4 是 PEEK 和 PEEK-g-DMAEMA 膜的断面扫描电镜图, 图 4(a) 呈均匀的形貌, 图 4(b) 则具有明显的相分离结构。图 4(b) 中的暗色部分为憎水的 PEEK 主链形成的疏水区域, 亮色部分则是侧链 PDMAEMA 中季铵基团形成的亲水区域。从电镜图上可以明显看出由叔胺基团组成的离子簇聚集形态, 离子簇在膜中均匀分散。此种离子簇相互连接、聚集的现象有效促进膜中微观相分离结构的形成, 有利于聚合物形成的亲水/疏水结构, 构建连续的离子传输通道, 有效提高 PEEK-g-DMAEMA 膜的电导率。

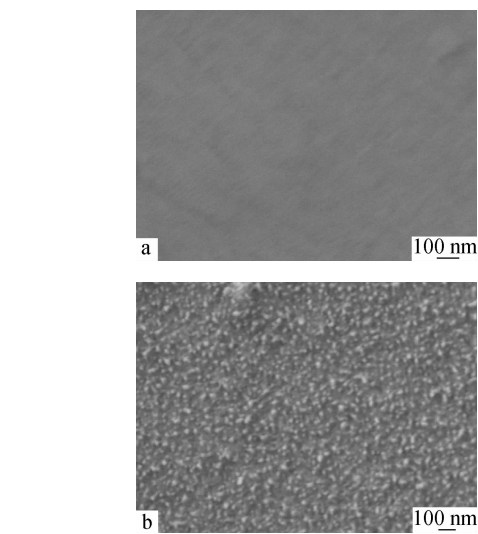


Fig. 4 SEM observation of PEEK and PEEK-g-DMAEMA grafting copolymer membranes: (a) PEEK and (b) PEEK-g-DMAEMA

2.5 PEEK-g-DMAEMA 膜的水接触角

表 1 为 PEEK-g-DMAEMA 不同反应时间膜的吸水率、IEC、溶胀率、接触角及自由能。从表 1 实验数据得出, 随着反应时间的延长接枝膜的 IEC 和含水率增大, 溶胀度也随着反应时间的延长而增大, 但增加的幅度不大。反应时间 6 h 后 PEEK-g-DMAEMA 膜的吸水率大于 60% 时, 其溶胀度低于 10%, 这说明接枝膜在增加吸附水的同时还能保持良好的尺寸稳定性。这是由于成膜时柔性亲水侧链 (PDMAEMA) 间相互聚集先形成核, 叔胺离子团簇构成了有利于离子传输的连续通道, 而刚性的疏水主链 PEEK 则形成壳, 有效起到保持膜的尺寸稳定性作用, 这与扫描电镜图上的亲水疏水相分离现象相符合, 双臂结构更有利于 PDMAEMA 侧链形成离子簇。

表 1 中接枝前 PEEK 水接触角为 89.18°, 表面能为 24.23 J·m⁻², 经 ATRP 法接枝引入亲水性的 DMAEMA 链段后, PEEK 的亲水性得到明显改善, 反应 2 h 的接枝产物的接触角降为 58.02°, 表面能升为 45.81 J·m⁻²。随着聚合反应的进行, 接枝产物的接触角逐渐变小而表面能不断增大。反应 10 h 后 PEEK-g-DMAEMA 膜的接触角值降为 34.26°, 表面能为 61.23 J·m⁻²。从产物的接触角和表面能值证实了经 ATRP 法成功将亲水性的 DMAEMA 单体引入到疏水性的 PEEK 分子结构中, 并且可以通过控制反应时间来控制 DMAEMA 的接枝量。

Table 1 The water uptake, IEC, swelling ratio, swelling ratio contact angle and surface energy of different reaction time PEEK-*g*-DMAEMA membranes

Time (h)	Water uptake (%)	IEC (mmol·g ⁻¹)		Swelling ratio (%)	Contact angle (°)	Surface energy (J·m ⁻²)
		Testing	¹ H-NMR			
0	0	0	0	0	89.18	24.23
2	46.91	1.49	1.54	6.47	58.02	45.81
4	58.76	1.66	1.70	7.75	52.41	49.77
6	66.79	1.81	1.82	8.77	47.52	53.14
8	75.49	1.94	1.97	10.96	41.23	57.27
10	84.19	2.07	2.10	11.32	34.26	61.23

2.6 PEEK-*g*-DMAEMA 膜的 OH⁻ 透过性能

图 5 是分别以不同接枝程度的 PEEK-*g*-DMAEMA 膜为电解槽隔膜,在 1.0 mol·L⁻¹ 氢氧化钠和 15 mA·cm⁻² 电流密度下,分别考察不同接枝率 PEEK-*g*-DMAEMA 膜的 OH⁻ 透过率.从图 5 中可以看出,随着聚合反应时间延长,合成所得的 PEEK-*g*-DMAEMA 膜的 OH⁻ 透过率增加.这是因为 DMAEMA 接枝量增加,膜内叔胺基团含量增大、IEC 值高,具有较低的膜电阻,成膜时容易形成亲水疏水相分离结构,有利于 OH⁻ 在膜中的传输.

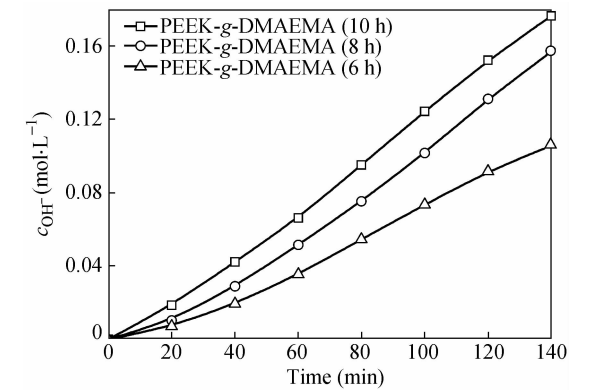


Fig. 5 OH⁻ permeability of PEEK-*g*-DMAEMA membranes with various degrees of DMAEMA

图 6 为阴极室氢氧化钠浓度为 1.0 mol/L 条件下,测试不同电流密度对 PEEK-*g*-DMAEMA (8 h) 接枝膜的 OH⁻ 透过率的影响.从图 6 中可以得出,电流密度从 10 mA·cm⁻² 增至 15 mA·cm⁻² 时,从阴极室透过接枝阴膜到达阳极室中的 [OH⁻] 迅速增加.但是电流密度继续增至 20 mA·cm⁻² 时,阳极室中的 [OH⁻] 增速变缓.这是因

为随着电流密度增加的同时,槽电压也增加,使得阳极室中的电极副反应增大,消耗了一部分透过的 OH⁻,从而降低了阳极室中的 [OH⁻] 增加幅度.

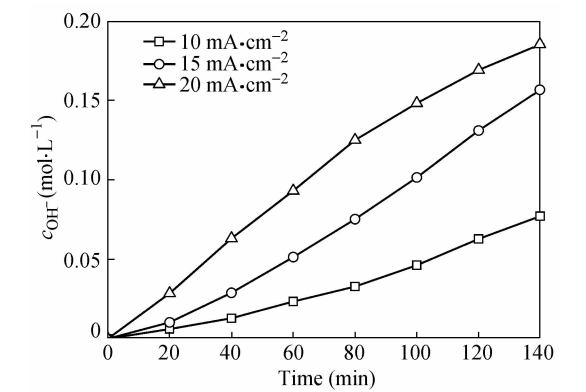


Fig. 6 OH⁻ permeability of PEEK-*g*-DMAEMA (8 h) membrane under various current densities and constant NaOH concentration (1.0 mol/L)

3 结论

¹H-NMR、FTIR、TG 表征数据均表明已成功将 DMAEMA 引入到 PEEK 主链上.不同聚合时间所得的 PEEK-*g*-DMAEMA 膜的水接触角和表面能数据分析证实了 ATRP 法可以通过控制聚合时间有效控制 DMAEMA 的接枝量.随着 DMAEMA 的接枝率增大,PEEK-*g*-DMAEMA 膜的 IEC 值增大,OH⁻ 透过率增大.

PEEK-*g*-DMAEMA 膜的断面 SEM 图显示,接枝膜具有明显的亲水/疏水微观相分离结构,叔胺基团相互聚集连接构成的离子团簇相互联通,有效促进离子传输的连续通道.

REFERENCES

1 Xu T W. J Memb Sci,2005,263:1 ~ 29

2 Wu L,Zhang Z H,Ran J,Zhou D,Li C R,Xu T W. Phys Chem Chem Phys,2013,15(14):4870 ~ 4887

3 Palatý Z,Bendová H S. Sep Purif Technol,2009,66:45 ~ 50

4 Bhut B V,Wickramasinghe S R,Husson S M. J Membr Sci,2008,325:176 ~ 183

5 Hong J H,Li D,Wang HT. J Membr Sci,2008,318:441 ~ 444

6 Xiong Y,Liu Q L,Zeng Q H. J Power Sources,2009,193:541 ~ 546

7 Xu T,Liu Z,Huang C,Wu Y,Wu L,Yan W. Ind Eng Chem Res,2008,47:6204 ~ 6210

8 Chen L D,Mandal D,Gladysz J A,Buhlmann P. New J Chem,2010,34:1867 ~ 1874

9 Larchet C,Dammak L,Auclair B,Parchikov S,Nikonenko V. New J Chem,2004,28:1260 ~ 1267

10 Chakrabarty T,Prakash S,Vinod K S. J Membr Sci,2013,428:86 ~ 94

11 Chen C Y,Wang C C,Li S De. J Membr Sci,2008,318:429 ~ 434

12 Singh N,Wang J,Ulbricht M,Wickramasinghe S R,Husson S M. J Membr Sci,2008,309:64 ~ 72

13 Xu Jingmei(徐晶美),Cheng Hailong(程海龙),Bai Hongwei(白洪伟),Ren Chunli(任春丽),Wang Zhe(王哲),Zhang Huixuan(张会轩). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2013,(8):999 ~ 1005

14 Yan X M,He G. H,Gu S,Wu X M,Du L G,Zhang H Y. J Membr Sci,2011,375(1-2):204 ~ 211

15 Seo D W,Lim Y D,Hossain M A,Lee S H,Lee H C,Jang H H,Choi S Y,Kim W G. Int J Hydrogen Energy,2013,38:579 ~ 587

16 Seo D W,Hossain M A,Lee D H,Lim Y D,Lee S H,Lee H C,Hong T W,Kim W G. Electrochim Acta,2012,86:360 ~ 365

17 Wang J H,Wang J,Li S H,Zhang S B. J Membr Sci,2011,368:246 ~ 253

18 Chen D Y,Hickner M A. Macromolecules,2013,46(23):9270 ~ 9278

19 Vivek A V,Dhamodharan R. React Funct Polym,2008,68:967 ~ 973

20 Mespouille L,Vachaud M,Suriano F. React Funct Polym,2008,68:990 ~ 1003

21 Sun Y,Liu W Q. J Fluorine Chem,2011,132:9 ~ 14

22 Wang Liquan(王立权),Lin, Jiaping(林嘉平),Zhang Qian(张乾). Acta Chim Sinica(化学学报),2013,71:913 ~ 919

23 Li Y,Xu T W,Gong M. J Membr Sci,2006,279:200 ~ 208

Synthesis and Properties of Side-chain-type PEEK-*g*-DMAEMA Anion Exchange Membranes *via* ATRP

Xue-hong Huang^{*}, Xun Song, Wen-mei Xie, Fu-chuan Ding, Qi-dan Ling^{*}

(College of Materials Science and Engineering, Fujian Normal University, Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, Fuzhou 350007)

Abstract Poly(ether ether ketone) (PEEK) was synthesized by the aromatic nucleophilic polycondensation reaction of 4, 4'-difluorobenzophenone, bisphenol A and 2-methylhydroquinone. Double-arm PEEK macroinitiator containing isopropyl bromide end groups was obtained by bromination with NBS, hydroxylation with dimethylol propionate sodium and esterification reaction with bromo-2-methylpropionyl bromide. Comb-like PEEK-*g*-DMAEMA (poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)) was successfully synthesized *via* atom transfer radical polymerization (ATRP) using double-arm PEEK as the macroinitiator. The membranes of PEEK-*g*-DMAEMA were prepared by solution cast. The mixture solvent of water and NMP was used to design the membrane morphology. The structure and morphology of PEEK-*g*-DMAEMA membranes were characterized by FTIR, ¹H-NMR, TG and scanning electron microscopy (SEM). The synthesized PEEK-*g*-DMAEMA is found to improve hydrophilic/hydrophobic phase separation. The weight loss of PEEK-*g*-DMAEMA membranes occurs at 230 °C due to tertiary amine group decomposition. IR results showed that new absorption band at 1728 cm⁻¹ was assigned to the stretching vibration of carbonyl (C=O) groups. The band at 2770 cm⁻¹ was ascribed to the —N—C stretching of tertiary amino groups linkage compared to original PEEK. With the increase in the DMAEMA grafting degree, the ion exchange capacity (IEC) and water content increase from 1.49 to 2.07 mmol · g⁻¹ and 46.91% to 84.19%, respectively. The OH⁻ permeability of copolymer membranes enhances with the increase of IEC, reaching a value of 0.15 mol/L at 2 h. They display reasonably high OH⁻ permeability due to the abundant DMAEMA side chains and the large interchain space, which is available for water occupation.

Keywords Atom transfer radical polymerization, Poly(ether ether ketone), 2-(Dimethylamino) ethyl methacrylate, Anion exchange membrane

^{*} Corresponding authors; Xue-hong Huang, E-mail: xhhuang64@fjnu.edu.cn

Qi-dan Ling, E-mail: qdling@fjnu.edu.cn