

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.003

空心玻璃微珠对聚丙烯酸水凝胶溶胀性能的影响

杨珊,段晓梅

(渭南师范学院化学与材料学院,陕西省煤基低碳醇转化工程研究中心,陕西渭南 714099)

摘要: 为了研究空心玻璃微珠(HGM)的加入对合成聚丙烯酸(PAA)水凝胶的吸水溶胀性、耐盐性及pH敏感性的影响,以丙烯酸(AA)为单体、聚乙二醇为有机致孔剂、HGM为无机致孔剂、过硫酸铵为引发剂、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,通过自由基溶液聚合制备了5种不同HGM投料量的PAA水凝胶,并对其结构、热稳定性、表面形貌以及其在纯水、生理盐水和pH缓冲液中的溶胀行为进行了表征。结果表明,HGM的加入并不影响PAA水凝胶的化学组成和热稳定性,但有利于凝胶致孔;适量HGM的加入有助于大幅提高PAA水凝胶的吸水溶胀性、耐盐性及pH敏感性;当HGM的投料量为单体AA质量的10%时,PAA水凝胶的孔结构最丰富,其吸水平衡溶胀比可达345 g/g,吸盐水平衡溶胀比为47 g/g,pH敏感性在5种水凝胶中最佳。

关键词: 多孔水凝胶;聚丙烯酸;空心玻璃微珠;溶胀性能;pH敏感性

中图分类号: O648.17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0011-06

Effects of Hollow Glass Microspheres on Swelling Properties of Polyacrylic Acid Hydrogels

Yang Shan, Duan Xiaomei

(Shaanxi Province Engineering Research Center of Coal Conversion Alcohol, College of Chemistry and Materials,
Weinan Normal University, Weinan 714099, China)

Abstract: In order to study the effects of hollow glass microspheres (HGM) on the water swelling property, salt resistance and pH sensitivity of synthetic polymer hydrogels, 5 kinds of polyacrylic acid (PAA) hydrogels with different HGM feeding quantities were prepared by free radical solution polymerization with acrylic acid (AA) as monomer, polyethylene glycol as organic pore-forming agent, HGM as inorganic pore-forming agent, ammonium persulfate as initiator, and *N,N*-methylene diacrylamide as crosslinking agent. The structure, thermal stability, and surface morphology of PAA hydrogels, and their swelling behaviors in pure water, saline and pH buffer solutions were tested, respectively. The results show that, although the addition of HGM does not affect the chemical composition and thermal stability of PAA hydrogels, it is benefit for pore-forming during the preparation of hydrogels. Adding appropriate amount of HGM can greatly improve the water swelling property, salt resistance and pH sensitivity of PAA hydrogels. When the feeding quantity of HGM is 10 wt% of monomer AA, the PAA hydrogel has the most abundant pores, and its equilibrium swelling ratios in water and saline are 345 g/g and 47 g/g respectively, and the pH sensitivity is the best in the 5 kinds of PAA hydrogels.

Keywords: porous hydrogel; polyacrylic acid; hollow glass microspheres; swelling property; pH sensitivity

水凝胶是一种亲水却不溶于水的具有特殊三维网络状结构的高分子体系,由于它具有高吸水性和环境敏感性而被广泛应用于工业、农林园艺、医疗和生物工程等^[1]。环境敏感的智能型水凝胶要求溶胀平衡快、溶胀比大,而多孔结构是提高水凝胶环境

响应速率和响应程度的关键因素之一^[2-5]。制备多孔水凝胶方法有发泡法、致孔法、相分离法、前线聚合法、模板法、聚合物互穿网络法、冷冻干燥法、超声法等^[1-7]。相比之下,致孔法制备多孔水凝胶有一定的优势,孔径和孔密度可以通过致孔剂的种类和用

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2017JM2012),渭南师范学院自然科学类研究项目(18ZRRC12)

通讯作者: 杨珊,博士,教授,主要研究方向为功能高分子材料 E-mail: yss12041981@163.com

收稿日期: 2020-02-05

引用格式: 杨珊,段晓梅. 空心玻璃微珠对聚丙烯酸水凝胶溶胀性能的影响[J]. 工程塑料应用,2020,48(5): 11-16.

Yang Shan, Duan Xiaomei. Effects of hollow glass microspheres on swelling properties of polyacrylic acid hydrogels[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 11-16.

量来调整,而用作致孔剂的物质种类较多,例如:微粉状的蔗糖,聚乙二醇(PEG), NaCl, CaCO_3 , 硅胶微粒, 活性炭等^[3,7-8]。空心玻璃微珠(HGM)是一种用途广泛的填料,在聚合物基复合材料的制备中常被用于降低材料密度、提高材料力学性能、耐热性、耐磨性等性质^[9-10],但目前尚未见其用作水凝胶致孔剂的报道。HGM因本身有固定的外形和尺寸,且表面带有羟基、亲水但不溶于水,这使其可以作为多孔水凝胶制备时的无机致孔剂。笔者研究HGM作为无机致孔剂对合成水凝胶溶胀性能的影响,以丙烯酸(AA)为单体、HGM为无机致孔剂、PEG为有机致孔剂,用自由基溶液聚合法制备聚丙烯酸(PAA)多孔水凝胶,研究HGM投料量的改变对水凝胶化学组成、热稳定性、孔结构以及吸水溶胀性、耐盐性和pH敏感性的影响。由于采用单一致孔剂制备多孔水凝胶的报道众多,故笔者期望通过有机、无机两种致孔剂的共同作用来优化水凝胶的孔结构、提高其溶胀性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

AA, PEG(分子量为900~1000), N, N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS), 过硫酸铵(APS), NaOH, NaCl, pH缓冲液(pH=4.01, 6.86, 9.18): 分析纯, 市售;

实验用水: 超纯水, 电阻率 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 自制;
HGM: HN60型, 密度 0.6 g/cm^3 , 粒径 $70 \mu\text{m}$, 河北灵寿县荣盛矿产品加工厂。

1.2 仪器与设备

集热式恒温磁力搅拌器: DF-101S型, 巩义市予华仪器公司;

超声波清洗器: KH-100E型, 昆山禾创超声仪器公司;

超纯水机: GZY-P60-V型, 湖南科尔顿水务公司;

移液枪: 大龙实验仪器有限公司;

回旋振荡器: WSZ-100A型, 上海一恒科学仪器有限公司;

冷冻干燥机: Alpha 1-2 LD plus型, 德国 Christ 公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Tensor II型, 德国 Bruker 公司;

离子溅射仪: EDT-200型, 北京意力博通公司;

扫描电子显微镜(SEM): Sigma500型, 德国

Ziess 公司;

同步差示扫描量热(DSC)&热重(TG)热分析仪: STA449 F5型, 德国 Netzsch 公司;

尼龙网袋: 120目(孔径 0.125 mm), 自制。

1.3 水凝胶的制备

取 1.50 mL 单体 AA 加入 10 mL 离心管, 先用等物质的量的 NaOH 溶液中和, 再加入单体 AA 质量 80% 的致孔剂 PEG, 0.5% 的交联剂 BIS 和 0.5% 的引发剂 APS, 然后加入不同质量的 HGM (HGM 投料量分别为 AA 质量的 0%, 0.5%, 5%, 10%, 20%), 最后加入 5 mL 水, 超声混匀后于 60°C 反应 5 h , 得到 5 种乳白色固体凝胶 PAA-0, PAA-0.5, PAA-5, PAA-10, PAA-20 (PAA 后数字代表 HGM 的投料量)。将凝胶切成约 1 cm 厚的圆片并用超纯水浸泡, 使 PEG 溶于水并使 HGM 浮于水面上, 通过长时间浸泡、摇振和多次换水可将凝胶中的 PEG, HGM 及其它未反应物等杂质除去, 得到无色透明的溶胀态凝胶, 冷冻干燥后得到白色多孔状干凝胶。

1.4 水凝胶的表征和测试

(1) 结构表征。

用 FTIR 表征 PAA 水凝胶的结构, 测试方法同文献 [6]。

(2) 热稳定性表征。

用同步 DSC&TG 热分析仪测试 PAA 水凝胶的热行为, 测试条件: 样品质量 $5 \sim 10 \text{ mg}$, Al_2O_3 坩埚, 空坩埚作参比, N_2 气氛、流速 30 mL/min , 升温速率 10°C/min , 温度范围 $20^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 。

(3) 表面形貌表征。

用 SEM 观察冻干 PAA 水凝胶的表面形貌并拍照, 测试方法同文献 [6]。

(4) 溶胀性能测试。

测试冻干 PAA 水凝胶在超纯水、生理盐水(质量分数 0.9% 的 NaCl 溶液)以及 pH=4.01, 6.86, 9.18 的缓冲液中的吸水溶胀性能, 测试方法及水凝胶的瞬时溶胀比(SR)和平衡溶胀比(ESR)的计算方法同文献 [4]。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

通过 FTIR 谱图的比对可获知水凝胶样品的化学组成和结构以及杂质是否被除净等信息。HGM 投料量不同的 PAA 水凝胶的 FTIR 谱图见图 1。图 1 表明, 3 种投料量的 PAA 水凝胶的 FTIR 谱图基

本相同,这表明 HGM 的添加并未影响水凝胶的化学组成。对 PAA 水凝胶的 FTIR 谱图归属如下^[4,8,11-12]: 3389 cm^{-1} 大包峰为羟基和氨基伸缩振动的合并出峰,源于 PAA 上羧基、交联剂 BIS 上 N—H 以及样品吸附游离水; $2924, 2886\text{ cm}^{-1}$ 两峰为饱和 C—H 的不对称和对称伸缩振动峰, 1699 cm^{-1} 峰为羧基上 C=O 的伸缩振动峰, 1559 cm^{-1} 强峰为 COO^- 的不对称伸缩振动峰, 1407 cm^{-1} 处强峰为 COO^- 的对称伸缩振动峰, 1451 cm^{-1} 峰为亚甲基的弯曲振动峰, $1280, 1240\text{ cm}^{-1}$ 两峰为 O—H 面内弯曲振动峰, 1111 cm^{-1} 处强峰为 C—O 伸缩振动峰。笔者制备的 PAA 水凝胶的 FTIR 谱图与本课题组报道的活性炭致孔的 PAA 水凝胶的 FTIR 谱图近似^[8], 但与本课题组报道的 PEG 致孔的 PAA 水凝胶的 FTIR 曲线差异很大^[4], 该差异是由羧酸盐和羧酸的红外吸收不同所致^[11], 源于聚合前单体 AA 是否被中和。笔者制备的 PAA 水凝胶的 FTIR 谱图中同时存在 C=O 的伸缩振动峰和 COO^- 的伸缩振动峰, 这表明 PAA 水凝胶中 COOH 和 COO^- 同时存在; 从峰强度来看, COO^- 远多于 COOH 。对比文献[4]和文献[8]中 PAA 水凝胶的 FTIR 谱图可知, 笔者制备的 PAA 水凝胶在 3389 cm^{-1} 处出大包峰, 这表明该水凝胶的吸水性很强。

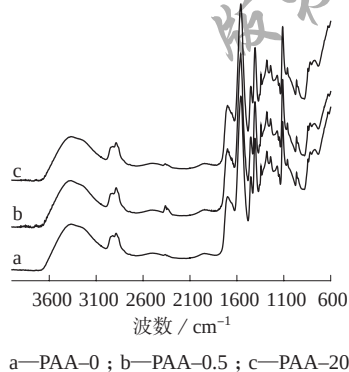


图1 PAA水凝胶的FTIR谱图

2.2 热稳定性分析

水凝胶的热稳定性直接关系到其使用的温度范围,而水凝胶的组成和结构的变化可能会引起其热稳定性的变化。HGM 投料量不同的 PAA 水凝胶的典型 DSC&TG 曲线如图 2 所示。图 2 显示, HGM 投料量不同的 PAA 水凝胶的 TG 曲线皆有 3 段明显失重, 对应 DSC 曲线上有 3 个吸热峰: 第一段的最大失重温度在 100°C 以内, 对应水凝胶失去吸附水的过程; 第二段和第三段失重源于水凝胶受热分解, 5 种投料量的水凝胶初始分解温度很接近,

皆在 $160 \sim 165^\circ\text{C}$ 。由此可见, HGM 的加入基本未影响水凝胶的热稳定性, 这表明制备过程中所加入的 HGM 在水凝胶浸泡、除杂过程中被除去。

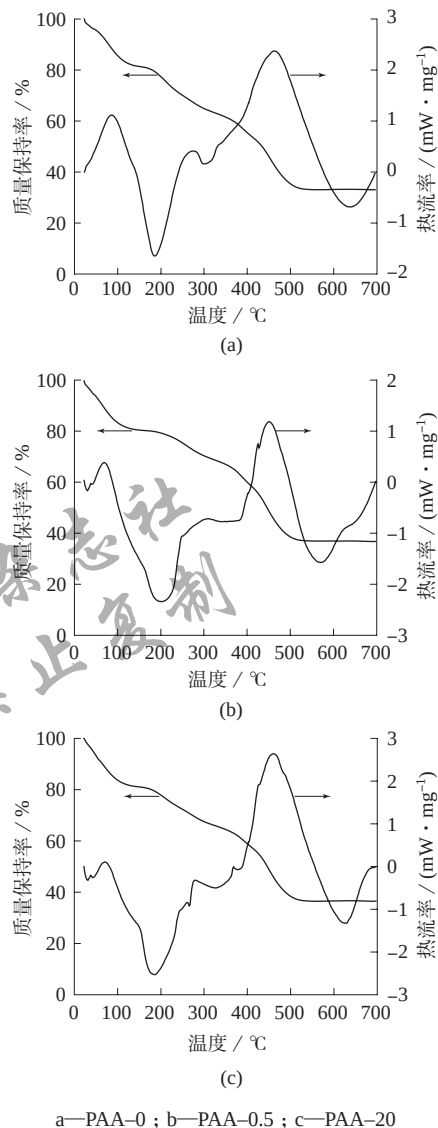
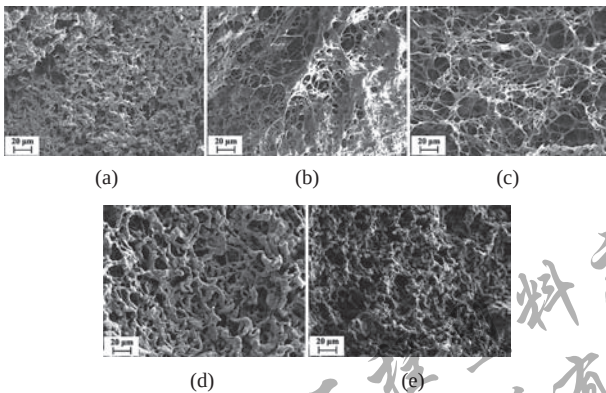


图2 PAA水凝胶的DSC&TG图

2.3 表面形貌分析

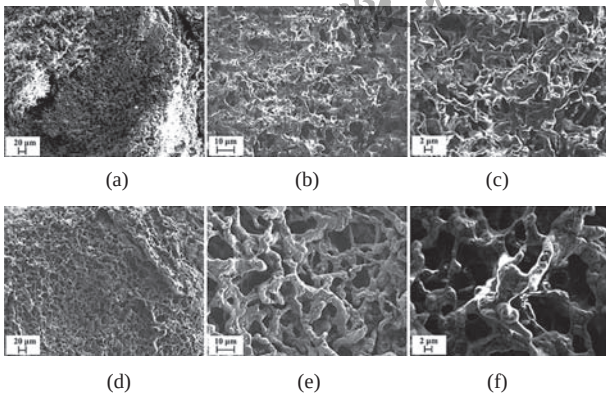
HGM 投料量不同的 PAA 冻干水凝胶的 SEM 照片见图 3。图 3b~图 3e 中基本看不到球状物, 这表明 HGM 在浸泡、摇振过程中被除去。所有样品均为相互贯穿的多孔网络结构, 未加 HGM 的 PAA 水凝胶的孔较小、孔壁较厚 (图 3a), 而添加 HGM 的 PAA 水凝胶的孔明显变大、孔壁也变薄 (图 3b~图 3e), 这表明 HGM 在凝胶制备过程中起到了致孔作用。比较可知, PAA-0 的孔密集、孔壁较厚; PAA-0.5 的孔壁明显变薄、孔的通透性变好; PAA-5 的孔壁更薄、孔的通透性更好; PAA-10 的孔比 PAA-5 密集、孔壁也增厚, 但与 PAA-0 明显不同的

是其孔壁布满了孔坍塌褶皱(图4);而PAA-20的孔明显比PAA-10缩小,虽然孔壁上也有孔坍塌褶皱,但整体结构与PAA-0更近似。从水凝胶的孔结构来看,HGM在水凝胶制备过程中并非添加越多致孔效果越好,HGM的投料量为单体AA质量的0.5%~10%时的孔径相对较大、孔结构较丰富,水凝胶中存在孔径为0.3~5 μm 的小孔和10~50 μm 的大孔。水凝胶孔径结构的变化也说明了HGM在水凝胶制备过程中除了致孔作用之外,还可能会限制其附近大分子链的运动范围,尤其在添加量较大时HGM可能会导致其附近大分子链物理缠结程度增加,从而导致孔径有所减小。



a—PAA-0; b—PAA-0.5; c—PAA-5; d—PAA-10; e—PAA-20

图3 PAA水凝胶的SEM照片(放大500倍)



PAA-0放大倍数: a—200; b—1000; c—2000;

PAA-10放大倍数: d—200; e—1000; f—2000

图4 不同放大倍数下PAA-0和PAA-10水凝胶的SEM照片

2.4 溶胀性能分析

(1) 水凝胶对水和盐水的溶胀性能分析。

HGM投料量不同的PAA水凝胶在纯水和生理盐水中的溶胀行为见图5,对应的ESR数据见表1。

由图5a可见,5种PAA水凝胶在纯水中的溶胀平衡皆较快,大约2~3.5 h即达到平衡状态。随着HGM投料量的增大,水凝胶的ESR先增大再减

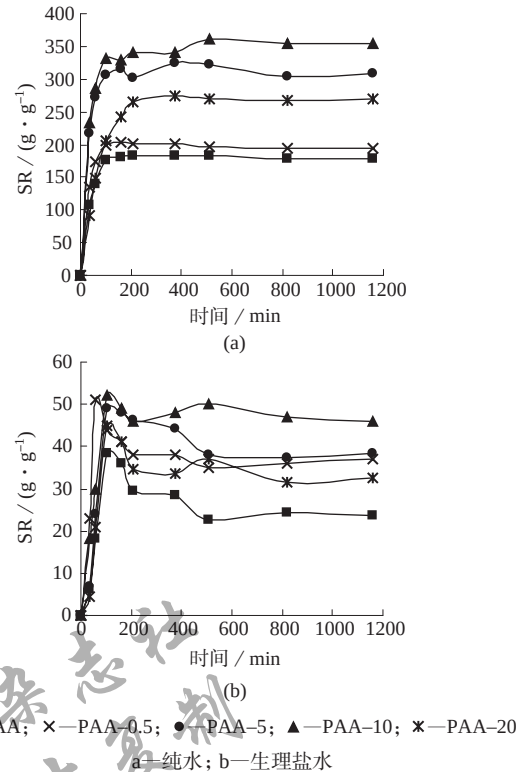


图5 PAA水凝胶在纯水和生理盐水中的溶胀行为

表1 PAA水凝胶在纯水和生理盐水中的ESR g/g

项 目	水凝胶编号				
	PAA-0	PAA-0.5	PAA-5	PAA-10	PAA-20
纯水	181	198	312	345	256
生理盐水	24	36	38	47	34

小(表1),这与其SEM照片中的孔结构变化规律相符。5种凝胶中PAA-10吸水的ESR最大,这表明适量HGM的添加所引起的水凝胶孔径增大、孔壁褶皱增多有利于吸水溶胀。PAA-20吸水的ESR比PAA-10降低了很多,这也表明了HGM除了致孔作用之外,HGM刚性颗粒对周围大分子链段的伸展还有一定的限制作用^[13],这可能使大分子链的物理缠结加重以致孔洞减小,所以在HGM用量较大时会导致水凝胶的溶胀性变差。与本课题组之前报道^[4]的PEG致孔的PAA水凝胶相比,HGM和PEG共同致孔的PAA水凝胶的吸水溶胀平衡更快、ESR更大,这除了HGM的致孔作用外,还与聚合前单体AA被NaOH中和有关^[14]。

对比图5a和图5b可知,5种投料比的PAA水凝胶在盐水中的SR远小于在纯水中;由表1可知,水凝胶在盐水中的ESR随HGM投料量的变化规律与在纯水中的基本相同。PAA水凝胶在盐水中的ESR较小的现象是由于溶液离子强度的增大降低了凝胶网络的静电斥力和水的渗透压,导致其吸

水溶胀能力降低^[15-16]。图 5b 中 5 种投料量的 PAA 水凝胶在盐水中的溶胀曲线存在先快升、再下降、然后缓慢平衡的现象,溶胀平衡比在纯水中慢得多,这可能是由于 PAA 水凝胶的大孔结构导致其开始迅速吸水溶胀,而后由于盐水离子强度的影响导致孔收缩失水,最后才达到平衡。

(2) 水凝胶的 pH 响应性分析。

HGM 投料量不同的 5 种 PAA 水凝胶在 pH 缓冲液中的溶胀曲线见图 6,对应的 ESR 与 pH 的关系曲线见图 7。

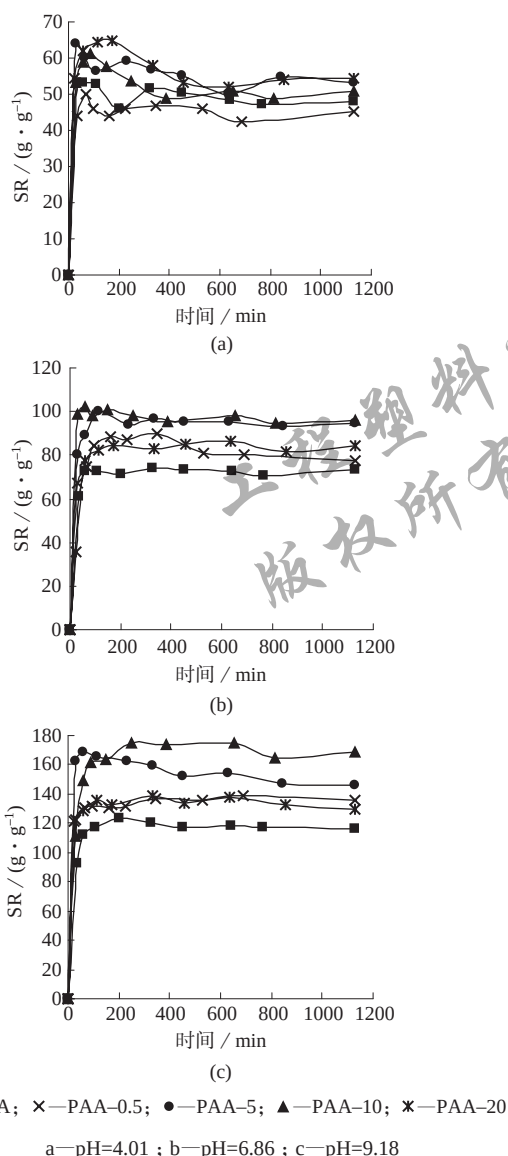


图 6 PAA 水凝胶在不同 pH 缓冲液中的溶胀行为

由图 6 和图 7 可知,5 种 PAA 水凝胶均具有良好的 pH 敏感性,添加 HGM 的水凝胶对 pH 变化更敏感,尤其 PAA-10 的 pH 敏感性明显优于其它水凝胶,这表明适量 HGM 的加入有利于提高水凝胶

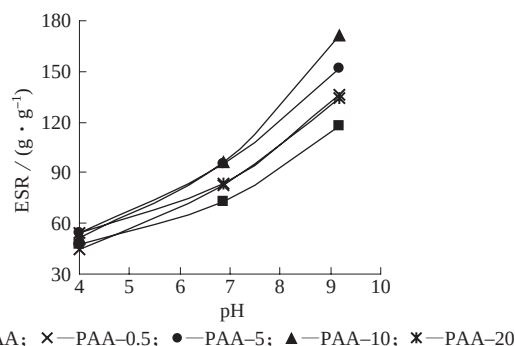


图 7 PAA 水凝胶的 ESR 与 pH 的关系

的 pH 敏感性。结合 SEM 照片可知,水凝胶的 pH 敏感性与其孔结构的关系密切。

5 种水凝胶在不同 pH 缓冲液中的 ESR 皆小于对应纯水中的 ESR,这是 pH 缓冲液的离子强度远大于纯水所致。在 pH=4.01 的缓冲液中,5 种水凝胶溶胀曲线的变化趋势类似于在生理盐水中的变化,这是离子强度和 pH 共同作用的结果,酸性条件下凝胶中 $-\text{COO}^-$ 基团会结合 H^+ 导致孔收缩失水。而 pH=6.86 缓冲液接近中性,对水凝胶的孔结构影响很小,故水凝胶能够迅速吸水溶胀平衡。而 pH=9.18 缓冲液为碱性,更有利于水凝胶中 $-\text{COO}^-$ 基团的充分电离,故而吸水溶胀也很快。与本课题组之前报道的聚合前单体 AA 未被中和的、PEG 致孔的 PAA 水凝胶^[4]相比,笔者制备的 PAA 水凝胶在 pH 缓冲液中的溶胀平衡时间更短(2~3.5 h),这与本课题组报道的聚合前单体 AA 被中和的、活性炭致孔的 PAA 水凝胶的溶胀平衡时间相差不大^[8]。

3 结论

用 HGM 和 PEG 为致孔剂制备 PAA 水凝胶,研究 HGM 的投料量对该水凝胶的吸水溶胀性、耐盐性和 pH 敏感性的影响。结果表明, HGM 的加入并不会影响水凝胶的化学组成和热稳定性,但对提高水凝胶的吸水溶胀性、吸盐水溶胀性和 pH 敏感性有一定的作用。PAA 水凝胶的 SEM 照片表明 HGM 有显著的致孔作用,而且 HGM 与 PEG 复合致孔的 PAA 水凝胶的孔结构比单纯 PEG 致孔的 PAA 水凝胶更加丰富。对比未加 HGM 的 PAA 水凝胶,当 HGM 投料量为单体 AA 质量的 10% 时, PAA 水凝胶的孔结构最丰富,其吸水 ESR 由 181 g/g 增加至 345 g/g,吸盐水 ESR 由 24 g/g 增加至 47 g/g, pH 敏感性最好。

参考文献

- [1] Varaprasad K, Raghavendra G M, Jayaramudu T, et al. A mini review on hydrogels classification and recent developments in

- miscellaneous applications[J]. Materials Science & Engineering:C-Materials for Biological Applications, 2017, 79:958-971.
- [2] Ferreira N N, Ferreira L M B, Cardoso V M O, et al. Recent advances in smart hydrogels for biomedical applications: From self-assembly to functional approaches[J]. European Polymer Journal, 2018, 99:117-133.
- [3] 卢国冬, 燕青芝, 宿新泰, 等. 多孔水凝胶研究进展[J]. 化学进展, 2007, 19(4):485-493.
- Lu Guodong, Yan Qingzhi, Su Xintai, et al. Progress of porous hydrogels[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(4):485-493.
- [4] 杨珊, 冯韵, 宫铭, 等. PEG 对聚丙烯酸水凝胶 pH 敏感性的影响[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):14-19.
- Yang Shan, Feng Yun, Gong Ming, et al. Effect of polyethylene glycol on pH sensitivity of polyacrylic acid hydrogels[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):14-19.
- [5] Wen Yuanyuan, Liu Yuxiao, Zhang Han, et al. A responsive porous hydrogel particle-based delivery system for oncotherapy[J]. Nanoscale, 2019, 11(6):2 687-2 693.
- [6] 杨珊, 房丹丹, 党民团, 等. 超声对 PMAA / PEG 水凝胶的 pH 敏感性的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9):77-81, 86.
- Yang Shan, Fang Dandan, Dang Mintuan, et al. Effect of ultrasound on pH sensitivity of PMAA / PEG hydrogels[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9):77-81, 86.
- [7] 何明, 尹国强, 王品. 多孔水凝胶研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(9):1 578-1 582.
- He Ming, Yin Guoqiang, Wang Pin. Progress of porous hydrogels[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(9):1 578-1 582.
- [8] 杨珊, 侯玉龙. 活性炭对聚丙烯酸水凝胶 pH 敏感性的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2017, 34(4):33-36.
- Yang Shan, Hou Yulong. Effect of AC on pH sensitivity of PAA hydrogels[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2017, 34(4):33-36.
- [9] Imran M, Rahaman A, Pal S. Effect of low concentration hollow glass microspheres on mechanical and thermomechanical properties of epoxy composites[J]. Polymer Composites, 2019, 40(9):3 493-3 499.
- [10] 陈金伟, 陈锐, 汪俊, 等. 空心玻璃微珠 / 玻纤增强 PA66 复合材料性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(3):36-39.
- Chen Jinwei, Chen Rui, Wang Jun, et al. Properties of hollow glass spheres / glass fiber reinforced PA66 composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(3):36-39.
- [11] 罗曼, 关平, 刘文汇. 利用红外光谱鉴别饱和脂肪酸及其盐[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2):250-253.
- Luo Man, Guan Ping, Liu Wenhui. The identification of several saturated fatty acids and their salts by means of infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(2):250-253.
- [12] Tai Zhixin, Yang Juan, Qi Yuanyuan, et al. Synthesis of a graphene oxide-polyacrylic acid nanocomposite hydrogel and its swelling and electroresponsive properties[J]. RSC Advances, 2013, 3(31):12 751-12 757.
- [13] 金淑萍, 岳国仁, 张锋, 等. 活性炭复合改善聚丙烯酸凝胶耐盐性及其溶胀机理[J]. 应用化学, 2012, 29(2):166-173.
- Jin Shuping, Yue Guoren, Zhang Feng, et al. Salt resistance improvement of polyacrylic acid gel by activated carbon complex and its swelling mechanism[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2012, 29(2):166-173.
- [14] 刘展晴. Na⁺ 的引入对 P(Am-co-SMA) 水凝胶溶胀性及 pH 敏感性的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(3):48-51, 55.
- Liu Zhanqing. Impact of Na introduction on swelling and pH-sensitivity properties of P(Am-co-SMA) hydrogels[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(3):48-51, 55.
- [15] 杨珊, 尹艳丽. pH 敏感 P(MAA-co-AM) 水凝胶的制备及溶胀行为研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1):212-215.
- Yang Shan, Yin Yanli. Preparation and swelling behavior of pH sensitive P(MAA-co-AM) hydrogel[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(1):212-215.
- [16] Liu H Q, Mao Z, Wu R H. Ionic-strength-and pH-responsive poly[acrylamide-co-(maleic acid)] hydrogel nanofibers[J]. Macromol Chem Phys, 2007, 208(8):874-880.

欢迎订阅 2020 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2020 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2020 年定价 20 元 / 期, 全年 240 元。《化学分析计量》为双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版, 2020 年定价 20 元 / 期, 全年 120 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355