

辉光放电电解等离子体引发合成丙烯酰胺-丙烯酸 共聚物水凝胶及其对阳离子染料的吸附性能

俞洁, 潘元沛, 陆泉芳, 杨武, 高锦章

(西北师范大学化学化工学院, 甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 以丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)为单体、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 在水溶液中利用辉光放电电解等离子体(GDEP)引发, 一步制得丙烯酰胺-丙烯酸共聚物(P(AM-co-AA))水凝胶。用红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)和热重分析(TGA)对P(AM-co-AA)水凝胶的结构、形貌和稳定性进行了表征。考察了放电电压、放电时间、MBA质量含量、AM质量分数以及中和度对P(AM-co-AA)水凝胶吸附孔雀石绿(MG)的影响, 同时探讨了引发机理。结果表明, 水凝胶对MG的最大吸附量为864 mg/g。

关键词: 辉光放电电解等离子体; 丙烯酰胺-丙烯酸共聚物; 水凝胶; 吸附; 孔雀石绿

中图分类号: O631; O647.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-9357(2012)03-0271-07

Glow-Discharge Electrolysis Plasma Induced Synthesis of P(AM-co-AA) Hydrogel and Its Adsorption Performance for Cationic Dye

YU Jie, PAN Yuan-pei, LU Quan-fang, YANG Wu, GAO Jin-zhang

(Key Laboratory of Bioelectrochemistry and Environmental Analysis of Gansu Province,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The acrylamide-acrylic acid copolymer (P(AM-co-AA)) hydrogel was prepared in aqueous solution using glow-discharge electrolysis plasma (GDEP) induced graft copolymerization of acrylamide (AM) and acrylic acid (AA), in which N,N' -methylenebisacrylamide (MBA) was used as crosslinker. The structure of P(AM-co-AA) hydrogel was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA). To optimize the synthesis conditions, discharge voltage, discharge time, mass fraction of AM and crosslinker, and degree of neutralization were examined in detail for adsorption of malachite green (MG). The induced mechanism of GDEP was also discussed. Results showed that the maximum adsorption capacity of P(AM-co-AA) hydrogel for MG was 864 mg/g.

Key words: glow-discharge electrolysis plasma; acrylamide-acrylic acid copolymer; hydrogel; adsorption; malachite green

随着现代工业的快速发展,染料废水已成为世界公认的环境污染源之一。传统的染料废水处理方法大致可分为生物法、化学法、物理法三类。生物法和化学法因自身条件要求苛刻且成本高,容易产生二次污染,所以实际应用并不多见。物理吸附法成本低廉、工艺简单、不产生二次污染,在废水处理方面很受重视^[1]。虽然活性炭对染料的吸附研究报道较多,但其价格昂贵、吸附量低、再生费用高,使其实际应用受到了限

收稿日期:2012-04-03

基金项目:教育部重点科技基金(00250);甘肃省自然科学基金(3ZS041-A25-028; 096RJZA120);西北师范大学青年教师科研能力提升计划(NWNU-LKQN-10-16)

作者简介:俞洁(1978-),女,甘肃古浪人,博士,副教授,主要研究方向为等离子体引发聚合、水污染控制化学。E-mail: yujie741008@163.com

制^[2]。最近,新型的高分子水凝胶由于其结构中含有一COOH、—NH₂、—OH等基团可以通过静电引力、氢键以及范德华力和疏水作用吸附废水中的阳离子染料,因而引起人们的广泛兴趣^[3-5]。丙烯酰胺-丙烯酸共聚物 P(AM-co-AA)是最常见也是最简单的一种水凝胶,对阳离子染料如碱性藏花红^[6]、结晶紫^[7-8]、罗丹明 B^[9]的吸附研究报道较多,然而对孔雀石绿的吸附研究还鲜见报道。

制备 P(AM-co-AA)水凝胶的方法主要有化学法、紫外光引发法、辐射法等,这些方法各有利弊,且相同单体由于引发方式的不同,合成的水凝胶其结构和性能也不完全相同。鉴于此,寻找新颖、高效、环保的引发方法和探讨引发聚合机理仍然是一个有趣的研究领域。辉光放电电解是一种新型的产生等离子体的电化学方法,以石墨碳棒或不锈钢作阴极,一根金属棒或丝(通常为铂丝)作阳极,当电压足够高,阴极与阳极距离达到一定值时,阳极针状电极与周围电解液之间发出辉光,持续产生 H₂O₂、HO₂⁺、H₃O⁺、·OH、H·等高活性粒子,从而为各种类型的溶液化学反应提供活性中间体源。其最显著的特点是非法拉第性,如 Sengupta 等^[10]用 Ce³⁺作 HO·捕获剂,估算了 HO·的产量,得出在辉光放电电解过程中每通过 1 mol 电子可产生 12 mol OH·,远远超过了按法拉第定律计算的产量。虽然这一技术被广泛用于废水处理^[11]、氧化降解^[12]、表面修饰和改性^[13],但是很少被用于水凝胶的引发合成。最近,本课题组用辉光放电电解等离子体(GDEP)成功引发合成了聚乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸水凝胶,并将其用于重金属离子的去除研究,效果良好^[14]。

本文以丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,利用 GDEP 引发,在水溶液中一步制得 P(AM-co-AA)水凝胶,并考察了其染料 MG 的吸附行为,同时探讨了其引发聚合的机理。与其他引发方式相比,GDEP 引发聚合具有装置成本低廉、条件温和(45 °C,无需 N₂)、反应可控、无二次污染等优点,是一项符合“可持续发展”对环境友好的绿色引发合成新技术,有望为水凝胶的制备提供新方法和新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM):分析纯,天津光复精细化工研究所,AA 在使用前减压蒸馏;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;孔雀石绿(MG):生物制剂,中秦化学试剂有限公司;氢氧化钠和乙醇:分析纯,莱阳市双双化工有限公司。

上海力友电器有限公司 LW100J2 直流稳压稳流电源;巩义市科瑞仪器有限公司 DF2101S 集热式恒温加热磁力搅拌器;常州国华电器有限公司 SHA2C 型恒温振荡器;上海豫康科教仪器设备有限公司 DZF2150 数显小型恒温真空干燥箱;采用美国 DIGLAB 公司 FTS 3000 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)表征凝胶的结构,KBr 压片,波数 400~4 000 cm⁻¹;采用美国 PE 公司 TG/DTA 6300 型热重-差式扫描量热分析仪测定凝胶的热稳定性,温度范围为 20~800 °C,氮气流速为 50 mL/min,升温速率为 10 °C/min;采用日本 JEOL 公司的 JSM-5600LV 扫描电镜观察样品的形貌,观察前样品在 50 °C真空干燥后喷金;采用上海科恒实业发展有限公司 UV 757CRT Ver 2.00 紫外可见分光光度计测定吸附前后染料的吸光度。

1.2 水凝胶的制备

实验装置同文献^[14]。在 250 mL 三口瓶中加入一定量的 AM、MBA 和 30 mL 蒸馏水,常温下搅拌 30 min 使混合物溶解彻底,然后加入适量的 AA 且升高温度至 45 °C,继续搅拌 20 min 后插入两电极,在一定电压下放电后立即升温至 75 °C继续搅拌混合液 12 h(后聚合),冷却产物至室温,得到果冻状凝胶。将产物剪为直径约 2~5 mm 的碎块,用 0.1 mol/L NaOH 溶液中和使中和度达到一定值,再将产物用蒸馏水洗涤数次以除去未反应的单体。用乙醇脱去水凝胶中的水,50 °C真空干燥至恒重即得到 P(AM-co-AA)水凝胶,产率约为 65%,粉碎过 100 目筛后进行吸附测试。

1.3 P(AM-co-AA)水凝胶对 MG 的吸附

在 25 °C下将 0.030 0 g 的水凝胶和 80 mL 的 MG 染料溶液(1 000 mg/L,pH = 5.7)混合在一起置于振荡器上以 120 r/min 的速率振荡吸附 12 h 后过滤,取滤液稀释后在 UV 分光光度计上于 618 nm 处测定吸光度,吸附量(Q,mg/g)按式(1)计算^[9]:

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho)V}{m} \quad (1)$$

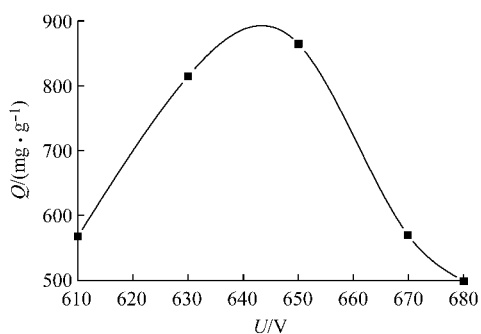
其中: ρ_0 和 ρ 分别是P(AM-co-AA)吸附染料前后溶液的质量浓度(mg/L); V 是染料溶液的体积(L), m 是P(AM-co-AA)干凝胶的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 合成条件的优化

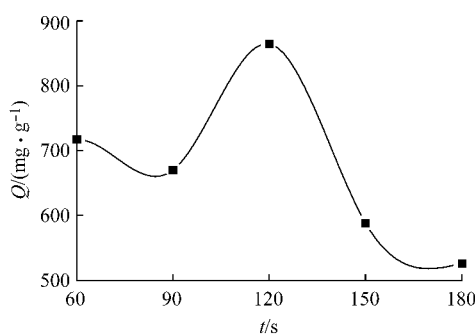
2.1.1 电压对吸附量的影响 固定其他条件,放电电压(600~680 V)对MG吸附量的影响见图1。可以看出,电压从600 V升高到650 V时,吸附量逐渐增加,之后继续增大电压吸附量减小。这是由于放电电压低时,辉光弱,产生的自由基少,不足以使引发聚合反应完全进行,导致产物中低聚合物含量增大,可溶性部分增多,产物黏度较大,吸附量较低;随着放电电压的升高,辉光强度随之增强,HO·等活性粒子的数量增多,可有效地引发共聚反应形成三维网络结构;超过650 V之后吸附量减少,这是由于GDEP产生的大量HO·使聚合速率过快,反应不容易控制,形成高度交联的聚合物,同时,HO·也会导致聚合物链的氧化而终止^[14]。因此,650 V为最佳的放电电压。

2.1.2 放电时间对吸附量的影响 固定其他条件,放电时间(60~180 s)对MG吸附量的影响见图2。可以看出,吸附量随放电时间的延长,先增大后减少。其原因是放电时间低于120 s时产生的自由基少,聚合不完全;超过120 s后大量的单体自由基和链自由基的产生会导致聚合反应链的转移和终止,同时,GDEP产生的过量HO·也会破坏聚合物的网络结构^[14],所以120 s为最佳放电时间。



$t = 120$ s; $w_{AM} = 0.4$; $w_{MBA} = 0.3\%$; Degree of neutralization = 90%; $T = 75$ °C

图1 放电电压对P(AM-co-AA)水凝胶吸附MG的影响
Fig.1 Effect of discharge voltage on MG adsorption by P(AM-co-AA) hydrogel



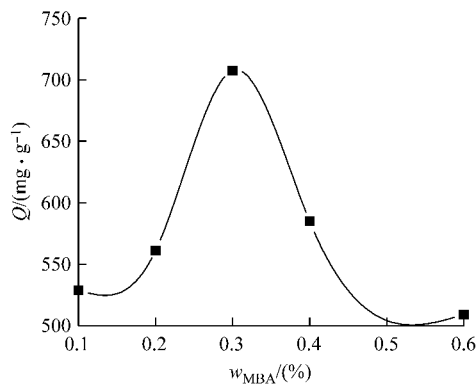
$U = 650$ V; $w_{AM} = 0.4$; $w_{MBA} = 0.3\%$; Degree of neutralization = 90%; $T = 75$ °C

图2 放电时间对P(AM-co-AA)水凝胶吸附MG的影响
Fig.2 Effect of discharge time on MG adsorption by P(AM-co-AA) hydrogel

2.1.3 交联剂质量含量对吸附量的影响 固定其他条件,交联剂质量含量(占单体总质量的百分含量)对MG吸附量的影响见图3。可以看出,当 $w_{MBA} < 0.3\%$ 时,合成的P(AM-co-AA)水凝胶在水中呈现黏稠状,不能形成有效的三维网络结构;当 $w_{MBA} > 0.3\%$ 时,过量的交联剂会引起聚合链的缠结而降低三维网络空间结构的体积,从而阻止MG扩散进入网络的有效吸附位点,因而吸附量减小。因此,交联剂的最佳质量分数为0.3%。

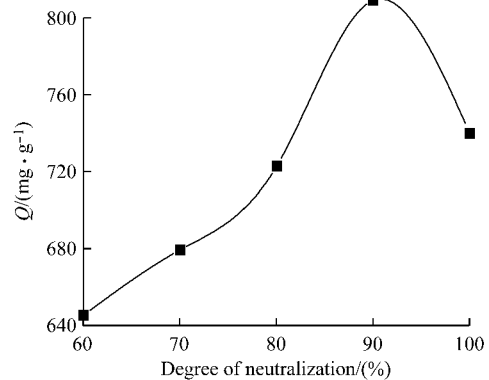
2.1.4 中和度对吸附量的影响 固定其他条件,丙烯酸的中和度对水凝胶吸附染料的影响见图4。可以看出,吸附量随凝胶中和度增大,先增大后减小。由于 $-\text{COO}^-$ 的亲水性比 $-\text{COOH}$ 强,当中和度较低时,交联网络内侧的静电斥力和渗透压低,凝胶体积收缩,不利于染料分子扩散进入网络空间,因而吸附量低;中和度过大,过多的 Na^+ 会屏蔽 $-\text{COO}^-$ 的负电荷,静电斥力减小,从而使树脂对染料MG的吸附量降低。只有当中和度适度时,高分子链上 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COONa}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 基团间的互补作用和协同效应,才能使凝胶具有良好的吸附功能^[15],本文适宜的丙烯酸中和度为90%。

2.1.5 AM质量分数对吸附量的影响 固定其他条件,AM质量分数对P(AM-co-AA)水凝胶吸附MG的影响见图5。可以看出,吸附量随AM质量含量的增加先增大后减小,当 $w_{AM} = 0.4$ 时吸附量达最大。这



$U = 650 \text{ V}$; $t = 120 \text{ s}$; $w_{AM} = 0.4$; Degree of neutralization = 90%; $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$

图3 交联剂用量对 P(AM-co-AA)水凝胶吸附 MG 的影响
Fig. 3 Effect of crosslinker content on MG adsorption by P(AM-co-AA) hydrogel



$U = 650 \text{ V}$; $t = 120 \text{ s}$; $w_{AM} = 0.4$; $w_{MBA} = 0.3\%$; $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$

图4 中和度对 P(AM-co-AA)水凝胶吸附 MG 的影响
Fig. 4 Effect of degree of neutralization on MG adsorption by P(AM-co-AA) hydrogel

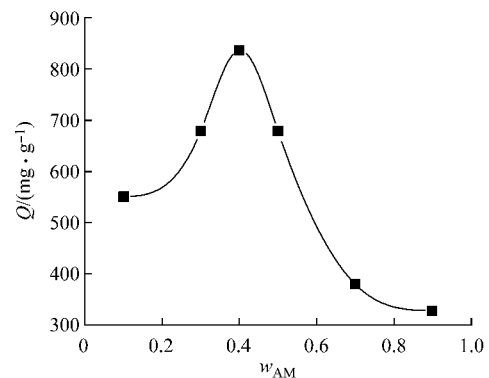
是由于 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COONa}$ 和 $-\text{COOH}$ 的协同吸附作用优于单一的 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COONa}$ 和 $-\text{COOH}$ 。当 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COONa}$ 和 $-\text{COOH}$ 在凝胶中以适当的比例配合,它们与染料发生静电引力的能力增强,吸附量增加^[16]。然而,进一步增加 AM 含量会导致染料吸附量下降,主要是由于 P(AM-co-AA)水凝胶中 $-\text{CONH}_2$ 为非离子基团,阳离子染料的吸附主要依靠与 $-\text{COONa}$ 和 $-\text{COOH}$ 的静电引力。当聚合物中丙烯酸含量锐减时, $-\text{COOH}$ 和 $-\text{COONa}$ 的含量减小,从而使凝胶与染料之间的静电引力降低,吸附量下降;另一方面,由于中和接枝的聚丙烯酸中 $-\text{COOH}$ 的含量减少,导致 Na^+ 的含量减少,凝胶的渗透压下降,体积收缩,染料扩散进入凝胶内部的数目变小,吸附量下降。然而,当 $w_{AM} = 0.9$ 时,P(AM-co-AA)水凝胶对阳离子染料 MG 的吸附量仍大于 300 mg/g ,这是由于 GDEP 中的 OH 自由基加成到聚合物链上^[14],与染料分子中的 N 原子发生了氢键作用。

2.2 P(AM-co-AA)水凝胶的表征

图6分别为 AA、AM 和水凝胶 P(AM-co-AA)的红外光谱。可以看出,形成 P(AM-co-AA)水凝胶后, 1632 、 1612 cm^{-1} 处 AA 和 AM 的 C=C 伸缩振动峰消失; 1706 cm^{-1} 处 AA 的 C=O 伸缩振动峰向低波数移动至 1674 cm^{-1} ; 1136 cm^{-1} 处酰胺的 C-N 伸缩振动峰向低波数移动至 1116 cm^{-1} 。P(AM-co-AA)水凝胶中约 1674 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰为 AA 和 AM 中 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{NH}$ 弯曲振动峰的重叠;此外水凝胶中 1560 、 1407 cm^{-1} 处的新峰为 $-\text{COO}^-$ 的伸缩振动和弯曲振动峰,这是由 NaOH 中和所致; $3100 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 P(AM-co-AA)水凝胶中 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动峰的叠加,这个宽而强的峰是由于水凝胶中的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 形成氢键所致。结果表明,AA 和 AM 单体共聚形成了 P(AM-co-AA)水凝胶。

图7为 P(AM-co-AA)水凝胶的 TGA 曲线。在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 之前样品有微量质量损失,约为 2.3% ,这是聚合物失去物理吸附水所致;在此之后,聚合物的失重明显加快,这是因为聚合物链开始断裂。从 TGA 曲线可以看出,聚合物具有良好的热稳定性,可以满足一般的使用要求。

图8为 P(AM-co-AA)水凝胶的扫描电镜照片。可以看出水凝胶的表面有许多纵深的蜂窝状孔洞,孔洞的直径约为 500 nm ,这些类似于海绵的孔洞增大了凝胶的比表面积,有利于 MG 分子扩散到凝胶内部的吸附位点上,从而提高染料的吸附量。



$U = 650 \text{ V}$; $t = 120 \text{ s}$; $w_{MBA} = 0.3\%$; Degree of neutralization = 90%; $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$

图5 AM 质量分数对 P(AM-co-AA)水凝胶吸附 MG 的影响

Fig. 5 Effect of AM mass fraction on MG adsorption by P(AM-co-AA) hydrogel

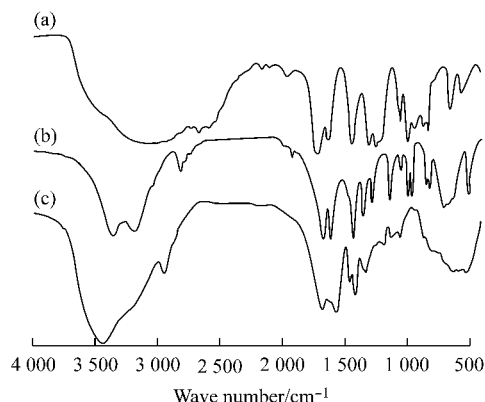


图6 AA (a), AM (b)和P(AM-co-AA) (c)的红外光谱

Fig. 6 FT-IR spectra of AA (a), AM (b) and P(AM-co-AA) hydrogel (c)

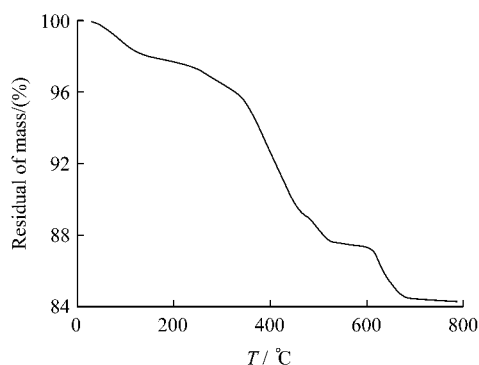


图7 P(AM-co-AA)水凝胶的热失重曲线

Fig. 7 TGA curve of the P(AM-co-AA) hydrogel

2.3 吸附前后凝胶形貌变化

为了进一步研究P(AM-co-AA)水凝胶的吸水性和对染料的吸附性,分别称取最优条件下合成的干凝胶0.1000g放入蒸馏水和1g/L的MG溶液中,在25°C下放置12h。图9示出了P(AM-co-AA)水凝胶形貌和颜色的变化。溶胀前(图9(a)),干凝胶为乳白色固体;12h后吸水凝胶变得松软且无色透明,吸水率达到522g/g(图9(b));吸附染料后,水凝胶的颜色和形貌发生了很大的变化,有轻微的溶胀,且凝胶变为染料的颜色(图9(c))。研究表明,P(AM-co-AA)水凝胶对MG的最大吸附量可达864mg/g,这主要是由于GDEP中产生的大量HO·加成到聚合物链上,使水凝胶结构中含有-COO⁻、-COOH、-OH等基团,它们可以与溶液中的MG发生静电引力、氢键等共同作用。

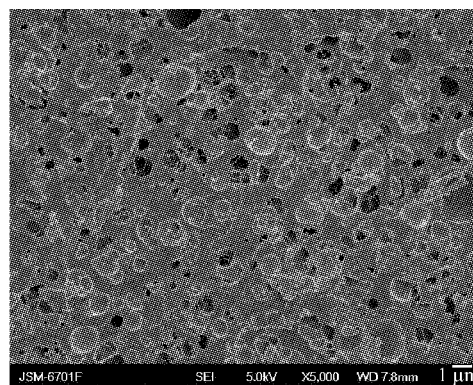


图8 P(AM-co-AA)水凝胶的SEM形貌

Fig. 8 SEM image of P(AM-co-AA) hydrogel

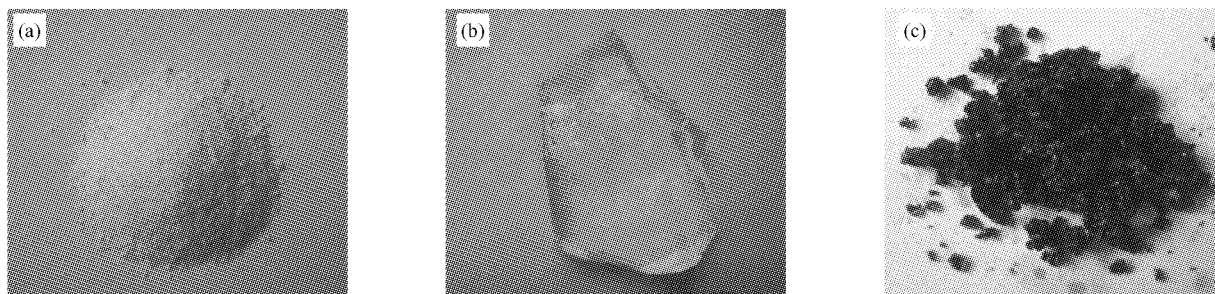


图9 干凝胶(a)、吸水后凝胶(b)和吸附MG后(c)凝胶的照片

Fig. 9 Photographs of dry hydrogel (a), swelling hydrogel in distilled water (b) and hydrogel after adsorption of MG (c)

2.4 GDEP引发聚合机理

在水溶液中,GDEP产生HO·、H·、HO₂·、H₂O₂等高活性粒子,这些粒子可以引发不同的溶液化学反应。当AA和AM存在于溶液中时,它们可以作为HO·和H·的捕获剂,引发机理如图10。起初,水分子从等离子体中获得足够高的能量形成HO·等自由基(反应1)^[14];接着高能HO·进一步进攻AM和AA形成新的AM和AA自由基(a),导致聚合链的引发(反应2)。在GDEP引发丙烯酰胺聚合和含双键的脂肪酸在水溶液中同时发生羟基化、水合作用和加氢作用时^[17-18],引发聚合均为自由基加成反应,HO·加成到含氢较多的碳原子上,从而有利于自由基a的形成。然后这些新自由基a变成自由基捐赠者提供给相邻的单体分子,造成链的增长形成自由基b(反应3),由于HO·的寿命极短,仅为10⁻⁹s,且被单体包围,短时间内只能形成相应的单体自由基。此外,丙烯酸和丙烯酰胺的均聚物也可能形成,但最终在交联剂作用下均聚

自由基、共聚自由基共同形成 P(AM-co-AA) 水凝胶而导致聚合链的终止(反应 4)。最后用 0.1 mol/L NaOH 中和聚合物链中的—COOH 使中和度达到 90%，就可获得部分中和的具有—CONH₂、—COO⁻、—COOH 和—OH 基团的水凝胶(反应 5)。

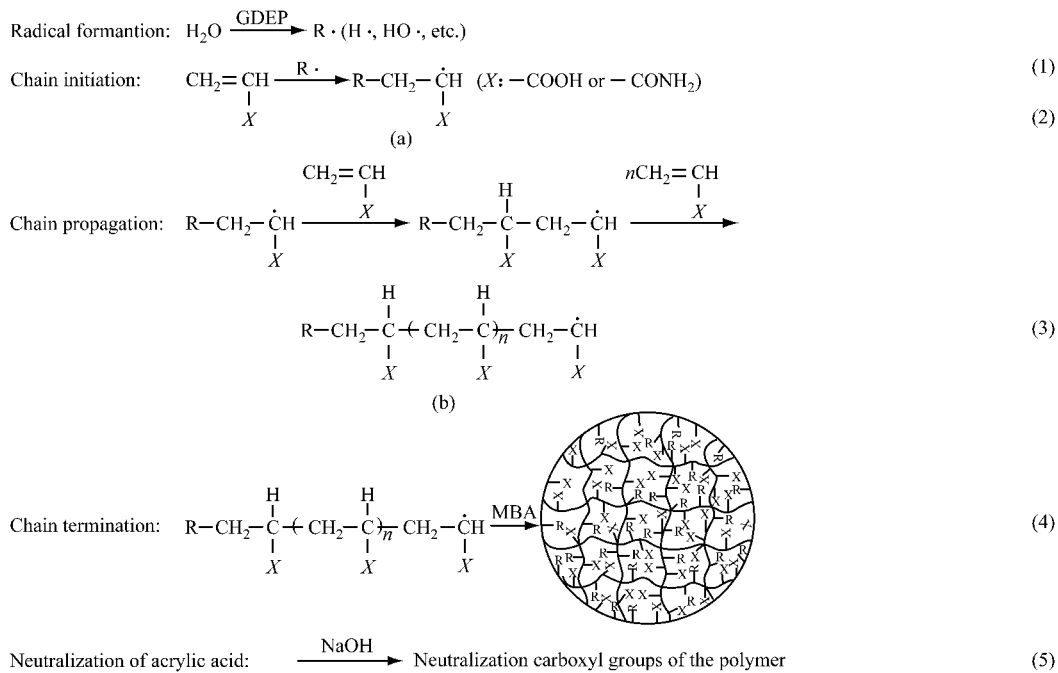


图 10 GDEP 的引发聚合机理

Fig. 10 Induced polymerization mechanism of GDEP

3 结 论

以丙烯酸和丙烯酰胺为单体、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,利用辉光放电电解等离子体引发在水溶液中一步制得 P(AM-co-AA)水凝胶。当放电电压为 650 V,放电时间为 120 s,交联剂质量分数为 0.3%,中和度为 90%,丙烯酰胺质量分数为 0.4,聚合温度为 75 °C时,P(AM-co-AA)水凝胶对 MG 的吸附量可达 864 mg/g。

参考文献:

- [1] 俞洁,张雅迪,李芸,等. 硅藻土/丙烯酸水凝胶的合成及其对染料孔雀石绿的吸附研究[J]. 西北师范大学学报:自然科学版, 2011, 47(6): 42-47.
- [2] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(9): 1061-1085.
- [3] Bekiari V, Sotiropoulou M, Bokias G, *et al.* Use of poly(N, N-dimethylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogel to extract cationic dyes and metals from water[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 312(2-3): 214-218.
- [4] Wang Li, Zhang Junping, Wang Aiqin. Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite composite[J]. Desalination, 2011, 266(1-3): 33-39.
- [5] Li Shengfang. Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly(acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylase[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(7): 2197-2202.
- [6] 徐宁,牟建明,王国强. 用聚(丙烯酸-丙烯酰胺)水凝胶吸附单价阳离子染料的研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(1): 65-70.
- [7] Şolpan D, Duran S, Saraydin D, *et al.* Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(acrylamide-co-acrylic

- acid) hydrogels[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 66(2): 117-127.
- [8] Li Shengfang, Zhang Hong, Feng Jiangtao, *et al.* Facile preparation of poly(acrylic acid-acrylamide) hydrogels by frontal polymerization and their use in removal of cationic dyes from aqueous solution[J]. *Desalination*, 2011, 280(1-3): 95-102.
- [9] Ismail L F M, Maziad N A, Abo-Farha S A. Factors affecting the adsorption of cationic dyes on polymeric hydrogels prepared by gamma irradiation[J]. *Polymer International*, 2005, 54(1): 58-64.
- [10] Sengupta S K, Singh R, Srivastava A K. A study on non-faradaic yields of anodic contact glow discharge electrolysis using cerous ion as the $\cdot\text{OH}$ scavenger; An estimate of the primary yield of $\cdot\text{OH}$ radicals[J]. *Indian Journal of Chemistry; Section A. Inorganic Bio-inorganic Physical Theo*, 1998, 37(6): 558-560.
- [11] 陆泉芳, 俞洁. 辉光放电等离子体处理有机废水研究进展[J]. *水处理技术*, 2007, 33(1): 9-15.
- [12] Lu Quanfang, Yu Jie, Gao Jinzhang. Degradation of 2,4-dichlorophenol by using glow discharge electrolysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 526-531.
- [13] Friedrich J F, Mix R, Schulze R D, *et al.* New plasma techniques for polymer surface modification with monotype functional groups[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2008, 5(5): 407-423.
- [14] Lu Quanfang, Yu Jie, Gao Jinzhang, *et al.* Glow-discharge electrolysis plasma induced synthesis of polyvinylpyrrolidone/acrylic acid hydrogel and its adsorption properties for heavy-metal ions[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2011, 8(9): 803-814.
- [15] Wu Jihuai, Wei Yueling, Lin Jianming, *et al.* Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite[J]. *Polymer*, 2003, 44(21): 6513-6520.
- [16] Li An, Wang Aiqin. Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(7): 1630-1637.
- [17] Sengupta S K, Sandhir U, Misra N. A study on acrylamide polymerization by anodic contact glow-discharge electrolysis; A novel tool[J]. *Journal of Polymer Science; Part A. Polymer Chemistry*, 2001, 39(10): 1584-1588.
- [18] Kokufuta E, Shibasaki T, Sodeyama T, *et al.* Simultaneously occurring hydroxylation, hydration, and hydrogenation of the C=C bond of aliphatic carboxylic acids in aqueous solution by glow discharge electrolysis[J]. *Chemistry Letters*, 1985, 14(10): 1569-1572.

欢迎订阅

《功能高分子学报》

地址:上海市梅陇路130号华东理工大学436信箱

邮编:200237

联系电话:021-64253005

邮发代号:4-629