

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520101151514

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

磁性聚甲基丙烯酸缩水甘油酯微球的合成研究

A research on synthesis of magnetic poly (glycidyl  
methacrylate) microspheres

姜淑娟

指导教师姓名: 周雷激 副教授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2013 年 5 月

论文答辩时间: 2013 年 6 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012 年 6 月

---

**A research on synthesis of magnetic poly (glycidyl methacrylate) microspheres**



A Dissertation Submitted to

**Xiamen University**

in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

**Master of Philosophy**

By

**Shujuan Jiang**

Supervised by

**Leiji Zhou**

**Associate Professor**

Department of Chemistry

Xiamen University

**June, 2013**

---

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名): 姜淑娟

2013 年 6 月 25 日

---

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：姜淑娟

2013年6月25日

## 目 录

摘 要.....	II
Abstract.....	IV
<b>第 1 章 绪 论.....</b>	<b>1</b>
1.1 磁性聚合物微球 .....	1
1.2 磁性纳米粒子的制备 .....	2
1.2.1 固相法 .....	2
1.2.2 液相法 .....	2
1.3 磁性聚合物微球的合成方法及研究进展 .....	5
1.3.1 磁性聚合物微球的分类 .....	5
1.3.2 磁性聚合物微球的制备方法 .....	7
1.3.3 聚合物微球的应用 .....	13
1.4 磁性 PGMA 微球的合成现状 .....	17
1.5 论文研究设计 .....	17
1.6 参考文献 .....	18
<b>第 2 章 磁性纳米粒子的制备.....</b>	<b>29</b>
2.1 引言 .....	29
2.2 实验部分 .....	30
2.2.1 实验试剂 .....	30
2.2.2 实验仪器 .....	30
2.2.3 共沉淀法水溶性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 磁性纳米粒子的制备 .....	31
2.2.4 共沉淀法油溶性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 磁性纳米粒子的制备 .....	33
2.2.5 高温多元醇中醇/水溶性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 纳米粒子的制备 .....	33
2.2.6 多元醇中热解法醇/水溶性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 纳米粒子的制备 .....	33
2.2.7 磁性纳米粒子的测试与表征 .....	34
2.3 结果与讨论 .....	35
2.3.1 共沉淀法制备的水溶性磁性纳米粒子 .....	35
2.3.2 共沉淀法制备油溶性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 磁性纳米粒子 .....	38

2.3.3 高温多元醇中醇/水溶性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的制备.....	41
2.3.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的 XRD 表征 .....	43
2.3.5 磁性纳米粒子的磁学性质表征 .....	45
2.3.6 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的形貌及分散性表征 .....	46
2.3.7 280 $^{\circ}\text{C}$ 下 TREG 中部分还原 $\text{FeCl}_3$ 得到的 MNPs 的表征.....	48
<b>2.4 本章小结 .....</b>	<b>51</b>
<b>2.5 参考文献 .....</b>	<b>52</b>
<b>第 3 章 渗透-原位沉积法合成磁性 PGMA 微球.....</b>	<b>53</b>
3.1 引言 .....	53
3.2 实验部分 .....	54
3.2.1 实验试剂 .....	54
3.2.2 实验仪器 .....	54
3.2.3 磁性 PGMA 微球的制备 .....	55
3.2.4 测试表征 .....	56
3.3 结果与讨论 .....	57
3.3.1 非磁性 PGMA 微球的制备 .....	57
3.3.2 PGMA- $\text{NH}_2$ 微球的制备 .....	60
3.3.3 磁性 PGMA 微球的制备 .....	62
3.4 本章小结 .....	66
3.5 参考文献 .....	66
<b>第 4 章 分散聚合法合成磁性 PGMA 微球 .....</b>	<b>68</b>
4.1 引言 .....	68
4.2 实验部分 .....	70
4.2.1 实验试剂 .....	70
4.2.2 实验仪器 .....	70
4.2.3 共沉淀法制备的 MNPs 用于微球的合成.....	71
4.2.4 高温多元醇体系中制备的 MNPs 用于微球的合成.....	72
4.2.5 不同微球对蛋白的吸附性能实验 .....	72
4.2.6 测试与表征 .....	73
4.3 结果与讨论 .....	74

4.3.1 水溶性磁性纳米粒子用于磁性 PGMA 微球的合成 .....	74
4.3.2 油溶性磁性纳米粒子用于磁性 PGMA 微球的合成 .....	79
4.3.3 醇/水溶性磁性纳米粒子用于磁性 PGMA 微球的合成 .....	80
<b>4.4 磁性 PGMA 微球形成机理探索 .....</b>	<b>90</b>
4.4.1 磁性纳米粒子的粒径及形貌对微球形貌影响 .....	90
4.4.2 磁性纳米粒子的表面性质对微球形貌影响 .....	91
<b>4.5 微球的表面修饰与蛋白吸附 .....</b>	<b>92</b>
4.5.1 NH <sub>2</sub> /COOH-PGMA 微球的红外表征 .....	93
4.5.2 NH <sub>2</sub> /COOH-PGMA 微球的 Zeta 电位表征 .....	94
4.5.3 NH <sub>2</sub> /COOH-PGMA 微球的 SEM 表征 .....	94
4.5.4 NH <sub>2</sub> /COOH-PGMA 微球的定性及定量表征 .....	95
4.5.5 不同表面性质的蛋白吸附效果比较 .....	97
<b>4.6 本章小结 .....</b>	<b>99</b>
<b>4.7 参考文献 .....</b>	<b>100</b>
<b>第 5 章 总结及展望 .....</b>	<b>102</b>
<b>攻读硕士期间发表与交流论文 .....</b>	<b>103</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>104</b>
<b>文中缩略语 .....</b>	<b>105</b>

## Contents

<b>Abstract (In Chinese)</b> .....	<b>II</b>
<b>Abstract (In English)</b> .....	<b>IV</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Magnetic microspheres</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Synthesis methods of magnetic nanoparticles</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 Solid phase methods.....	2
1.2.2 Liquid phase methods.....	2
<b>1.3 Progress in magnetic microspheres</b> .....	<b>5</b>
1.3.1 Classification of magnetic microspheres.....	5
1.3.2 Synthesis of magnetic microspheres .....	7
1.3.3 Application of polymer microspheres .....	13
<b>1.4 Research status of magnetic PGMA microspheres</b> .....	<b>17</b>
<b>1.5 Objectives and content of the dissertation</b> .....	<b>17</b>
<b>1.6 References</b> .....	<b>18</b>
<b>Chapter 2 Synthesis of magnetic nanoparticles</b> .....	<b>29</b>
<b>2.1 Introduction</b> .....	<b>29</b>
<b>2.2 Experimental section</b> .....	<b>30</b>
2.2.1 Reagents .....	30
2.2.2 Devices .....	30
2.2.3 Water soluble magnetic nanoparticles prepared by coprecipitation.....	31
2.2.4 Oil soluble magnetic nanoparticles prepared by coprecipitation .....	33
2.2.5 Alcohol/water soluble magnetic nanoparticles prepared in polyols.....	33
2.2.6 Alcohol/water soluble magnetic nanoparticles prepared by pyrolysis.....	33
2.2.7 Characterization .....	34
<b>2.3 Results and discussion</b> .....	<b>35</b>
2.3.1 Water soluble magnetic nanoparticles prepared by coprecipitation.....	35
2.3.2 Oil soluble magnetic nanoparticles prepared by coprecipitation .....	38
2.3.3 Alcohol/water soluble magnetic nanoparticles prepared in polyols.....	41



2.3.4 XRD characterization of magnetic nanoparticles.....	43
2.3.5 Magnetic properties of magnetic nanoparticles .....	45
2.3.6 Redispersity and morphology of magnetic nanoparticles .....	46
2.3.7 Characterization of MNPs prepared in TREG at 280 °C.....	48
<b>2.4 Conclusion .....</b>	<b>51</b>
<b>2.5 References .....</b>	<b>52</b>
<b>Chapter 3 Magnetic PGMA microspheres by penetration-deposition.....</b>	<b>53</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>53</b>
<b>3.2 Experimental section .....</b>	<b>54</b>
3.2.1 Reagents .....	54
3.2.2 Devices.....	54
3.2.3 Preparation of magnetic PGMA microspheres.....	55
3.2.4 Characterization .....	56
<b>3.3 Results and discussion .....</b>	<b>57</b>
3.3.1 Preparation of PGMA microspheres .....	57
3.3.2 Preparation of PGMA-NH <sub>2</sub> microspheres.....	60
3.3.3 Preparation of magnetic PGMA microspheres .....	62
<b>3.4 Conclusion .....</b>	<b>66</b>
<b>3.5 References.....</b>	<b>66</b>
<b>Chapter 4 Magnetic PGMA microspheres by dispersion polymerization.....</b>	<b>68</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>68</b>
<b>4.2 Experimental section .....</b>	<b>70</b>
4.2.1 Reagents .....	70
4.2.2 Devices .....	70
4.2.3 Magnetic PGMA microspheres prepared by water soluble MNPs .....	71
4.2.4 Magnetic PGMA microspheres by alcohol/water soluble MNPs.....	72
4.2.5 Protein adsorption experiment of different microspheres .....	72
4.2.6 Characterization .....	73
<b>4.3 Results and discussion .....</b>	<b>74</b>
4.3.1 Magnetic PGMA microspheres prepared by water soluble MNPs .....	74
4.3.2 Magnetic PGMA microspheres prepared by oil soluble MNPs .....	79

4.3.3 Magnetic PGMA microspheres by alcohol/water soluble MNPs.....	80
<b>4.4 Synthetic mechanism of magnetic PGMA microspheres.....</b>	<b>90</b>
4.4.1 Effects of size and shape of MNPs on magnetic microspheres.....	90
4.4.2 Effects of surface properties of MNPs on magnetic microspheres .....	91
<b>4.5 Surface modification and protein adsorption of microspheres .....</b>	<b>92</b>
4.5.1 FT-IR characterization of NH <sub>2</sub> /COOH-PGMA microspheres.....	93
4.5.2 Zeta potential of NH <sub>2</sub> /COOH-PGMA microspheres .....	94
4.5.3 Zeta potential of NH <sub>2</sub> /COOH-PGMA microspheres .....	94
4.5.4 Qualitative and quantitative characterization of NH <sub>2</sub> /COOH-PGMA microspheres .....	95
4.5.5 The protein adsorption of different microspheres .....	97
<b>4.6 Conclusion .....</b>	<b>99</b>
<b>4.7 References .....</b>	<b>100</b>
<b>Chapter 5 Conclusions and outlooks.....</b>	<b>102</b>
<b>Publications .....</b>	<b>103</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>104</b>
<b>Abbreviations .....</b>	<b>105</b>

## 摘要

磁性聚合物微球是一种由磁性材料和非磁性聚合物材料复合而成的新型功能微球。目前, 广泛应用的是有机材料与无机材料复合而成的磁性聚合物微球。在免疫检测和生物医学的应用中, 磁性聚合物微球的尺寸、单分散性、表面光滑程度以及粒径都有严格要求。因此, 制备尺寸合适、单分散性好、表面致密光滑及磁响应性好的磁性微球至关重要。

本论文以研究制备单分散性好 (PDI 值接近 1)、表面致密光滑、磁响应性优良的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PGMA) 磁性微球 (1~10  $\mu\text{m}$ ) 为主要内容。采用不同方法合成了磁性 PGMA 微球, 研究了磁性纳米粒子(MNPs)的粒径、表面性质及在反应体系中的稳定性对磁性微球合成的影响; 继而探讨磁性微球的合成机理; 并比较了不同微球对蛋白质吸附性能。全文主要分为四个部分:

第一章介绍了磁性纳米粒子和磁性聚合物微球。主要表述了磁性纳米粒子和磁性聚合物微球的制备方法以及它们目前的研究进展; 并阐述了甲基丙烯酸缩水甘油酯磁性微球的合成现状和其在生物、医学领域的应用优势。

第二章为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的制备。在水相体系中通过共沉淀法制备了不同稳定剂修饰的水溶性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 在多元醇体系中用高温氧化还原/热解法制备了醇/水溶性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。对两种方法制备的 MNPs 用动态粒径散射仪 (DLS)、X-射线衍射仪 (XRD)、热重分析仪 (TGA)、红外光谱仪 (FT-IR)、透射电镜 (TEM) 及超导量子干涉磁强计 (SQUID) 进行了表征。

第三章为渗透-原位沉积法制备磁性 PGMA 微球。该方法主要分三步: 合成非磁性 PGMA 微球, 氨基修饰非磁性 PGMA 微球, 原位沉积生产磁性 PGMA 微球。讨论了非磁性 PGMA 微球在铁离子溶液中的浸泡时间、浸泡温度对磁性 PGMA 微球合成的影响; 并对经过盐酸洗涤的磁性微球进行了表征。

第四章研究了分散聚合法用于磁性 PGMA 微球的合成。分别采用共沉淀法制备

的水溶性 MNPs 和高温部分氧化还原/热解法制备的醇/水溶性 MNPs 合成磁性 PGMA 微球，考察了醇/水比、磁流体的用量等因素对微球合成的影响。通过对磁性 PGMA 微球的表面修饰，得到了表面含有-COOH、-NH<sub>2</sub> 活性基团的功能化磁性 PGMA 微球，并比较了不同表面修饰的磁性微球对蛋白的吸附能力。

本论文的主要成果是讨论了不同方法合成磁性 PGMA 微球的效果。采用分散聚合法，以三乙二醇（TREG）体系中部分还原 FeCl<sub>3</sub> 得到的醇/水溶性 MNPs 为磁流体，合成出粒径较大（ $d_n=3.38 \mu\text{m}$ ）、单分散性好（PDI=1.17）、表面较洁净的磁性 PGMA 微球。基于上述实验结果，对分散聚合法合成磁性微球的相关机理进行了研究。对磁性微球进行修饰，制备了表面含有-COOH、-NH<sub>2</sub> 的活化磁性 PGMA 微球。

**关键词：** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子；分散聚合法；原位-沉积法；磁性 PGMA 微球；醇/水溶性 MNP

## Abstract

Magnetic composite microsphere is a new kind of functional microsphere which consists of magnetic material and nonmagnetic polymer material. The widely used magnetic composite microsphere consists of organic polymer and inorganic magnetic materials. In the applications of biomedical area, there are many critical requirements on size, monodispersity, and degree of surface smoothness of it. Therefore, it is crucial to prepare magnetic microspheres with suitable size, monodispersity, smooth surface, and excellent magnetic response.

The objective of this dissertation is to acquire magnetic PGMA microspheres (1~10  $\mu\text{m}$  in size) with monodispersity (PDI value of approximate 1), smooth surface and excellent magnetic response. Synthesis of magnetic microspheres in different methods and the influence of factors like size, surface properties, and stability of magnetic nanoparticles in reaction of magnetic microspheres synthesis were investigated. The synthesis mechanism of magnetic microspheres was also studied. Furthermore, the adsorption performance of different microspheres was discussed. The dissertation contains four chapters as follows:

Chapter 1 introduces the concept of magnetic polymer microspheres and magnetic nanoparticles, especially their preparation methods and current research progress. And also, the synthesis methods of magnetic PGMA microspheres and its application advantage in the biomedical field are reviewed.

Chapter 2 describes the synthesis ways of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. The nanoparticles were obtained by two synthesis methods: co-precipitation synthesis and high temperature oxidation reduction synthesis. Water soluble  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles modified by different stabilizers in the former method and alcohol/water soluble  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in the latter method were obtained. The two types of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were characterized by DLS, XRD, TGA, FT-IR, TEM and SQUID.

Chapter 3 presents the penetration-deposition method on preparation of magnetic PGMA microspheres. The process can be described as the following 3 steps: preparation

of non-magnetic PGMA microspheres, modification of non-magnetic PGMA microspheres and penetration-deposition of magnetic PGMA microspheres. The effects of soaking time and soaking temperature on synthesis of magnetic PGMA microspheres in the solution containing  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  were investigated. In addition, the magnetic microspheres washed by hydrochloric acid were characterized.

Chapter 4 studies the dispersion polymerization method on preparation of magnetic PGMA microspheres. The two types of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles mentioned in Chapter 2 were used as MNPs to synthesize magnetic PGMA microspheres. Besides, the effect of the ratio of alcohol to water ratio and the amount of MNPs on synthesis of magnetic microspheres were investigated. The adsorption performance of magnetic PGMA and PS microspheres for proteins was also compared.

The main attribution of this thesis is that the magnetic PGMA microspheres were synthesized in different methods. The results showed that the magnetic PGMA microspheres with suitable size ( $d_n=3.38 \mu\text{m}$ ), monodispersity ( $\text{PDI}=1.17$ ) and smooth surface were obtained by dispersion polymerization method using alcohol/water soluble MNPs. Based on the experimental results, the synthesis mechanism of magnetic microsphere by dispersion polymerization method was discussed. By surface modification, magnetic  $-\text{COOH}$  and  $-\text{NH}_2$  microspheres were prepared.

**Keywords:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles; dispersion polymerization; swelling-deposition; magnetic PGMA microspheres; alcohol/water soluble MNP

## 第1章 绪论

### 1.1 磁性聚合物微球

磁性聚合物微球是一种由磁性材料和非磁性聚合物材料复合而成的新型功能微球，其中磁性成分主要是铁、钴、镍或它们的氧化物以及合金等；非磁性聚合物材料可以是合成聚合物如聚苯乙烯和各种丙烯酸树脂或天然聚合物蛋白质、淀粉、葡聚糖、琼脂糖等，也可以是无机化合物，如二氧化硅等。目前应用比较广泛的是有机-无机复合的磁性聚合物微球。

磁性聚合物微球之所以引起关注，主要是其集合了无机材料的磁性质以及有机聚合物的表面特性。一方面，由于具有好的磁分离特性，可以很方便地在外加磁场作用下从溶液中分离出来，节省了离心、抽滤时间；另一反面，由于具有高分子的众多表面特性，可以通过共聚、表面改性等途径赋予其表面多种反应性官能团（如  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ ）通过吸附或共价键合的方式与酶、细胞、药物等生物活性物质结合，实现各种分析应用（图 1.1）。

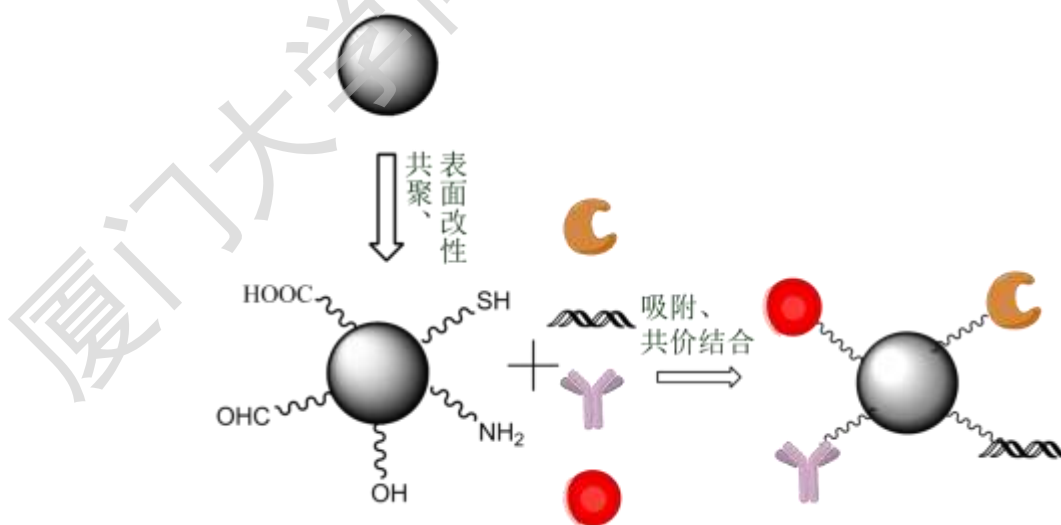


图 1.1 磁性聚合物微球应用示意图

Fig.1.1 The application schematic diagram of magnetic polymer microspheres

磁性聚合物微球可以避免磁性粒子直接与空气接触，同时可以得到粒径不同和磁

含量不同的微球。由于微球粒径小，比表面积大，表面偶联配体容量大，并且悬浮稳定性好，便于在各种反应中快速高效的进行。目前，磁性聚合物微球作为一种新型的固相载体和分离技术被广泛的应用于固定化酶<sup>[1-5]</sup>、抗体提纯<sup>[6]</sup>、免疫诊断<sup>[7]</sup>、蛋白检测<sup>[8]</sup>、生物样品分离<sup>[9]</sup>、靶向给药<sup>[10]</sup>等生物医学领域以及水质监测与废水处理<sup>[11-13]</sup>等环境保护领域。磁性微球还可以作为有机-无机复合填料，应用于磁性橡胶以及磁性塑料等领域。

对于免疫检测领域来说，磁性聚合物微球是使其能通过外加磁场直接分离，简化实验步骤，便于实现自动化，并且通过制备粒径可调控以及磁含量不同的多色微球应用于微珠阵列编码，实现对多种生物大分子的同时检测。目前应用到的微球粒径一般在 1~10  $\mu\text{m}$ 。

## 1.2 磁性纳米粒子的制备

无机磁性材料中常被选用制备磁性纳米粒子的主要有以下几种： $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me}=\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ )、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ； $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ ； $\text{Fe-Co}$ 、 $\text{Fe-Ni}$  等金属或其合金或者氧化物，它们的饱和磁化强度依次递增，但其抗氧化能力却依次递减。铁氧体类磁性粒子是磁流体中研究开发最早也是应用最多的一类，而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  由于具有较好的稳定性和较强的饱和磁化强度，成本低、制备简单等优点，是目前最常用的铁氧体类磁性材料。制备磁性纳米粒子的方法主要有固相法、液相法。

### 1.2.1 固相法

固相法是一种传统的制粉工艺，分为机械研磨法、热分解法、直流电弧等离子体法。虽然该法制备的粉体颗粒具有无团聚、填充性好、成本低、产量大、制备工艺简单等优点，但其固有的缺点，如能耗大、效率低、粉体不够细、易混入杂质等，使其很少用于纳米生物医学领域。

### 1.2.2 液相法

液相法是一种选择一种或多种合适的可溶性金属盐类，按所制备的材料组成计量配制成溶液，使各元素呈离子或分子态，再选择一种合适的沉淀剂或用蒸发、升华、水解等操作，使金属离子均匀沉淀或结晶出来，最后将沉淀或结晶的脱水或者加热



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库