

皮革化学品

# 阳离子树状聚酰胺-胺的制备及在皮革染色废水中应用

王学川, 何林燕, 强涛涛

(陕西科技大学 轻化工助剂教育部重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 利用阳离子化试剂缩水甘油三甲基氯化铵(EPTAC)对树状聚酰胺-胺分子上的氨基进行季铵化改性制得了阳离子树状聚酰胺-胺(PAMAM-TAC), 并将其应用于皮革黑染料废水的脱色处理。研究了改性聚酰胺-胺阳离子树状聚合物的代数、用量、处理的pH、时间和温度对脱色率的影响。结果表明, 在25℃, pH=3~5, 1.0 G的PAMAM-TAC用量为30 mg/L, 处理时间为10 min时, 染料废水的脱色率可达97%以上。

**关键词:** 阳离子树状聚酰胺-胺; 染色废水; 脱色; 皮革化学品

中图分类号: O6 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2010)04-0391-05

## Synthesis of Cationic Polyamidoamine Dendrime and Its Application in Leather Dyeing Wastewater

WANG Xue-chuan, HE Lin-yan, QIANG Tao-tao

(Key Laboratory of Aids Chemistry and Technology for Light Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** A quaternary ammonium salt of polyamidoamine dendrime (PAMAM-TAC) was synthesized by grafting amino-terminated polyamidoamine dendrime (PAMAM) with glycidyl trimethyl ammonium chloride (EPTAC), which was used to treat dyeing wastewater. The factors of influence were discussed in this article, including the generation of PAMAM-TAC, amount of PAMAM-TAC, the value of pH, temperature and time in treating dyeing wastewater. The results indicated that when the factors were controlled at 25℃, pH value 3~5, concentration of 1.0 G PAMAM-TAC 30 mg/L, treatment time 10 min, the decolorization rate of chroma reached 97%.

**Key words:** cationic polyamidoamine dendrime; dyeing wastewater; decolorization; leather chemicals

**Foundation items:** This work was supported by a grant from the National Natural Science Foundation of China (20876090); National Key Technology R & D Program (2006BAC02A09); The Innovation Team Program of Shaanxi University of Science and Technology (TD09-04) and Postgraduate Innovation Fund of Shaanxi University of Science and Technology

制革加工程序复杂, 使用大量的化工辅料, 这些辅料除一部分被皮革吸收外, 其余的则进入废水造成环境污染<sup>[1]</sup>。染色废水具有高色度、高COD值、低BOD值、可生化性差等缺点<sup>[2]</sup>, 其中色度是其排放的一个重要指标, 如何降低染色废水的色度显得

至关重要。树状聚合物分子内存在广阔的空腔, 分子中含有很多的支链和大量不同活性的端基官能团, 水溶性好, 在水溶液中具有很好的絮凝和螯合作用, 其中树状聚酰胺-胺是研究最为广泛、深入的一种树状聚合物<sup>[3-7]</sup>。阳离子聚合物作为水处理剂,

收稿日期: 2009-10-06; 定用日期: 2009-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(20876090); 国家科技支撑计划项目(2006BAC02A09); 陕西科技大学创新团队项目(TD09-04); 陕西科技大学研究生创新基金

作者简介: 王学川(1963-), 男, 工学博士, 博士生导师, 教授, 陕西科技大学科技处处长, 新世纪百千万人才工程国家级人选, 主要从事绿色皮革化学品和清洁技术科研与教学, 电话: 029-86168291, E-mail: wxc-mail@163.com。

具有用量少,絮凝速度快,受共存盐类、pH 及温度影响小,生成污泥量少,并且容易处理等优点,一直受到国内外研究者的关注<sup>[8]</sup>。在制革染色过程中常用染料为水溶性染料,皮革对染料的吸收最多只有 90%,造成染色废水色度较高<sup>[9]</sup>,而常用的 Al、Fe 无机絮凝剂及阳离子型聚丙烯酰胺等有机絮凝剂对水溶性染料废水脱色效果较差<sup>[10]</sup>,尤其是单独使用无机絮凝剂处理染料废水时,还存在药剂用量大、污泥产生量大的缺点<sup>[11]</sup>。姚晓亮<sup>[12]</sup>分别用硫酸亚铁、硫酸铁、硫酸铝和硫酸镁作絮凝处理剂,脱色处理活性黑 KN-B 染料模拟废水,得出其最佳的投加量分别为 1 640、290.5、240、1 200 mg/L,脱色率分别为 95.1%、90%、96%、93%。而开发脱色性能优异的合成高分子絮凝剂可以在一定程度上弥补无机絮凝剂的缺点,阳离子型季铵盐脱色剂结构中含有季铵阳离子等结构,与染料发生离子结合、氢键结合及范德华力结合等作用,更可与带负电的染料发生电吸附,进一步絮凝沉淀,从而达到去除废水中染料的目的,而且其用量少,絮凝速度快,pH 适用范围宽。合成了一种树状阳离子聚酰胺-胺季铵盐。目前,Chris 等人<sup>[13]</sup>先用  $\text{OCNC}_2\text{H}_4\text{Cl}$  夺走整代树状聚酰胺-胺上的 H,使其转化为仲胺,再与  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2$  反应得到其季铵化产物。国内主要是彭晓春等人利用树状聚酰胺-胺的端氨基与带不饱和键的阳离子化试剂甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵进行亲核加成反应合成树状聚酰胺-胺季铵盐,并由实验得出其具有良好的絮凝脱水性能<sup>[14]</sup>。作者利用阳离子化试剂缩水甘油三甲基氯化铵(EPTAC)与树状聚酰胺-胺分子链上的活泼基团氨基进行季铵化改性而制得了阳离子树状聚酰胺-胺季铵盐,并详细研究分析了其对染色废水的脱色性能。

## 1 合成实验部分

### 1.1 主要试剂

丙烯酸甲酯,AR,天津市登丰化学品有限公司;乙二胺,AR,天津市富宇精细化工有限公司;无水甲醇,AR,天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇,AR,天津市化学试剂三厂;乙酸酐,AR,国药集团化学试剂有限公司;EPTAC,工业品(固体质量分数 70%),烟台星火化工有限公司;异丙醇,AR,天津市富宇精细化工有限公司。铬酸钾,AR,西北有色金属研究院;硝酸银,AR,天津市登丰化学试剂厂。

### 1.2 化学分析及仪器分析

#### 1.2.1 叔胺值的测定

测定原理及步骤参见国标 HG/T 2916—1997。

#### 1.2.2 莫尔法测定季铵盐基团含量

测定原理及步骤参见文献[15]。

#### 1.2.3 IR 检测

采用美国 Nicolet 公司的傅立叶变换红外光谱仪(型号 Avatar 360E. S. P. FTIR),测试样品先用蒸馏水溶解,再用异丙醇沉淀,所得产物再在真空干燥箱中干燥 24 h,通过涂膜法制样后检测。

#### 1.2.4 <sup>13</sup>C 核磁共振

采用德国 Bruker 公司的超导傅立叶数字化核磁共振谱仪(型号 AVANCE 300 MHz),测试样品先用蒸馏水溶解,再用异丙醇沉淀,所得产物再在真空干燥箱中干燥 24 h。

## 1.3 改性树状聚酰胺-胺阳离子聚合物的合成

### 1.3.1 树状聚酰胺-胺(PAMAM)的合成

参照文献[16-17]方法制备 PAMAM 树形分子,合成路线为:以乙二胺为引发核,先与丙烯酸甲酯进行 Michael 加成反应,再与乙二胺进行酰胺化反应,重复以上步骤制备了 0.5 代到 3.0 代的树状聚酰胺-胺,测定叔胺值。

### 1.3.2 阳离子树状聚酰胺-胺的合成

在三口烧瓶中加入 0.02 mol 纯化的 1.0 G PAMAM 和质量分数 40% 的异丙醇(以体系总质量计),充分搅拌溶解后,在 55 °C 水浴搅拌条件下缓慢加入 0.16 mol EPTAC,反应 5 h 后,将得到的产物在快速搅拌下倒入多倍量的异丙醇溶液中,沉淀后,再以蒸馏水溶解,异丙醇沉淀多次,直至萃取液为澄清,将沉淀在真空干燥箱中烘干至恒重,即得产物 1.0 代树状聚酰胺-胺的季铵盐(1.0 G PAMAM-TAC),测定季铵盐基团的含量。重复以上步骤制备了 2.0 代树状聚酰胺-胺的季铵盐(2.0 G PAMAM-TAC)和 3.0 代树状聚酰胺-胺的季铵盐(3.0 G PAMAM-TAC)。

## 1.4 改性树状聚酰胺-胺阳离子聚合物的结构表征

### 1.4.1 红外表征

图 1 中 a 为 1.0 G PAMAM 的红外光谱图,b 为 1.0 G PAMAM-TAC 的红外光谱图,对比 a,b 可以明显看出:a,b 的谱线基本相似,1 640  $\text{cm}^{-1}$  附近是酰胺基  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰;1 550  $\text{cm}^{-1}$  附近是酰胺键中  $(\delta\text{NH} + \nu\text{CN})$  的特征谱带;2 900  $\text{cm}^{-1}$  和 2 850  $\text{cm}^{-1}$  附近分别是  $-\text{CH}_2-$  的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰;1 460  $\text{cm}^{-1}$  附近是  $-\text{CH}_2-$  的弯曲振动。但在 b 中 602  $\text{cm}^{-1}$  出现了  $\text{C}-\text{Cl}$  的吸收峰,964  $\text{cm}^{-1}$  和 918  $\text{cm}^{-1}$  处出现了烷基三甲基铵盐的  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动的两个吸收峰,1 390  $\text{cm}^{-1}$  处出现了甲基的  $\text{C}-\text{H}$  弯曲振动吸收峰,1 090  $\text{cm}^{-1}$  处出现了仲羟基  $\text{C}-\text{OH}$  的伸缩振动吸收峰,3 352、3 289  $\text{cm}^{-1}$  处  $-\text{NH}_2$  的伸缩振动吸收峰和 3 082

cm<sup>-1</sup>处—NH—的面外弯曲振动吸收峰减弱。750 ~ 840 cm<sup>-1</sup>和1 250 cm<sup>-1</sup>处未出现环氧丙基的 C—O 伸缩振动吸收峰,2 990 ~ 3 050 cm<sup>-1</sup>未出现环氧丙基的 C—H 伸缩振动吸收峰,说明未反应的环氧丙基三甲基氯化铵已基本被除去。综上分析说明,1.0 G PAMAM 与 EPTAC 发生了接枝反应。

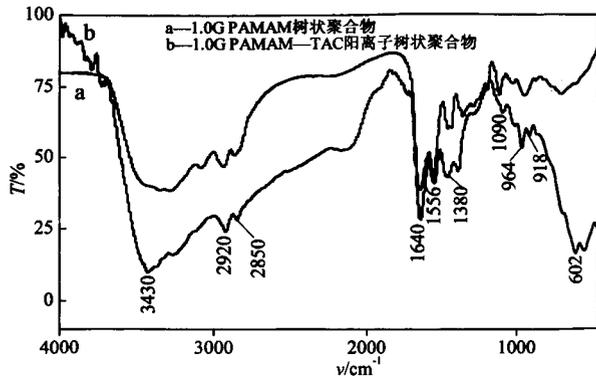


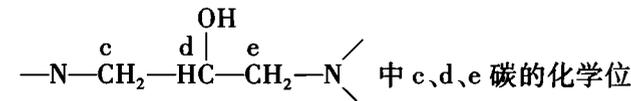
图 1 1.0 代树状聚酰胺-胺及其季铵盐的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of 1.0 G PAMAM and its quaternary ammonium salt

1.4.2 <sup>13</sup>CNMR 表征

以 D<sub>2</sub>O 为溶剂,1.0 G PAMAM-TAC 阳离子树状聚合物的<sup>13</sup>C 谱图见图 2,其化学位移为:174.043

~ 175.891 为  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$  中碳的化学位移,58.763、64.923 ~ 65.648、68.460 ~ 69.162 分别为



54.445 为季铵盐基团上—CH<sub>3</sub> 中碳的化学位移。24.106 和 63.679 ~ 4.272 为萃取剂异丙醇中甲基碳和—CH 中碳的化学位移。64.923 ~ 65.648 和 54.445 处峰的出现说明,1.0 G PAMAM 与 EPTAC 发生了接枝反应。

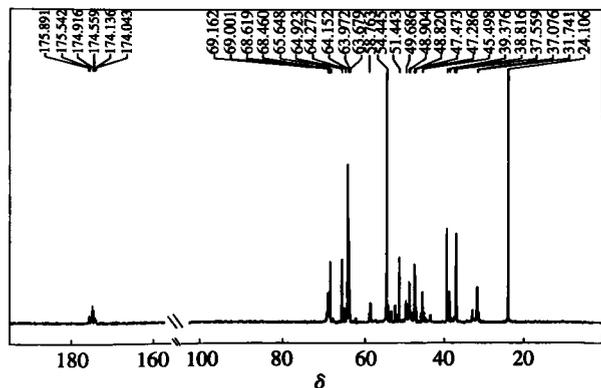


图 2 1.0 代树状聚酰胺-胺季铵盐的<sup>13</sup>CNMR 谱图

Fig. 2 <sup>13</sup>CNMR spectrum of 1.0 G PAMAM-TAC

2 应用实验部分

2.1 测试方法

取皮革染色中比较具有代表性的皮革黑染料配制成质量浓度为 150 mg/L 的染料废水<sup>[18]</sup>。取 400 mL 的染料废水置于 500 mL 的锥形瓶中,加入一定量的改性树状聚酰胺-胺阳离子聚合物,在恒温振荡器中以一定速度振荡反应一段时间,充分搅拌后放入离心机,以 3 000 r/min 转速离心 10 min,取上层清液在波长为 402 nm 处测量其吸光度值,计算脱色率。脱色率的计算方法参考文献[19]。

2.2 结果与分析

2.2.1 改性树状聚酰胺-胺阳离子聚合物的代数对脱色率的影响

在 25 °C,改性树状聚酰胺-胺阳离子聚合物用量为 30 mg/L,处理时间为 30 min 的条件下,改性树状聚酰胺-胺阳离子聚合物的代数对脱色率的影响见表 1。

表 1 改性聚酰胺-胺阳离子树状聚合物的代数对脱色率的影响

阳离子树状聚酰胺-胺	脱色率/%
1.0 G PAMAM-TAC	91.70
2.0 G PAMAM-TAC	90.85
3.0 G PAMAM-TAC	91.05

由表 1 可以看出,随着代数的增加,染料废水的脱色率基本不变。即在该处理条件下,改性树状聚酰胺-胺阳离子聚合物的代数对其在染料废水处理中的脱色效果基本无影响。这是因为随着代数的增加,阳离子聚合物的相对分子质量增加,外围所含端基季铵盐基团的数目增加。高代数的阳离子聚合物,相同质量所含的季铵盐阳离子基团数目较多,可与更多的阴离子基团发生电价键结合,但在处理相同质量的染色废液时,染色废液中的阴离子基团未能与其全部阳离子基团发生电价键结合,而且高代数的阳离子聚合物相对分子质量较大,更易于沉降,当其部分正电荷与染料发生电价键结合后可能就已经沉降,从而降低了其利用率,因此,在该实验条件下,代数对脱色率的影响不大。但是合成 1.0 G PAMAM-TAC、2.0 G PAMAM-TAC、3.0 G PAMAM-TAC 分别需要 2、4、6 d,而且代数越高分离提纯越困难,因此,从生产效率和化工技术经济角度考虑,选择 1.0 G PAMAM-TAC 为处理剂。

2.2.2 1.0 G PAMAM-TAC 的用量对脱色率的影响

在 25 ℃, 处理时间 30 min, 1.0 G PAMAM-TAC 的用量对脱色率的影响见表 2。

表 2 1.0 G PAMAM-TAC 的用量对脱色率的影响  
Table 2 Effect of amount of PAMAM-TAC on decoloration rate

1.0 G PAMAM 用量/(mg/L)	脱色率/%	1.0 G PAMAM 用量/(mg/L)	脱色率/%
10	14.72	80	94.77
20	15.17	90	94.89
30	94.32	100	94.83
40	94.05	200	92.78
50	94.89	300	85.06
60	94.66	400	69.77
70	94.77	500	63.24

可以看出, 当 1.0 G PAMAM-TAC 的用量低于 30 mg/L 时, 对染料废水基本无脱色作用; 当用量为 30 ~ 100 mg/L 时, 脱色率基本不变, 且均大于 94%; 当用量超过 100 mg/L 后, 脱色率开始下降, 尤其是用量超过 300 mg/L 后, 脱色率下降幅度增大, 脱色效果较差。这是因为改性聚酰胺-胺阳离子聚合物主要是通过对废液中带负电荷的粒子的电荷中和作用及吸附桥架作用生成絮凝体沉降而使体系脱色的。阳离子树状聚酰胺-胺的端基官能团为季铵阳离子基团, 随着用量的增加, 阳离子基团随之增加, 而皮革黑染料属阴离子型染料, 大量阳离子基团的存在可以增加与染料中阴离子基团的结合, 因此脱色率不断增加。但染色废液中阴离子基团的量是有限的, 当加入的改性聚酰胺-胺阳离子聚合物的量太大时, 染料中阴离子物质所带负电荷很难完全或大部分与阳离子树状聚酰胺-胺所带正电荷发生电中和作用, 染色废液中的染料分子与阳离子树状聚酰胺-胺结合后形成的复合物仍然带有一定数目的正电荷, 带正电荷的颗粒间因电荷斥力而重新分散稳定, 导致脱色率下降。因此, 选择适宜的 1.0 G PAMAM-TAC 的用量为 30 mg/L。

### 2.2.3 处理温度对脱色率的影响

在 1.0 G PAMAM-TAC 的用量为 30 mg/L, 处理时间为 30 min, 处理温度对脱色率的影响见图 3。由图 3 可以看出, 从 20 ℃ 到 25 ℃, 随着处理温度的升高, 脱色率增加, 但超过 25 ℃ 以后, 随着处理温度的升高, 脱色率逐渐下降。这是因为染色废液的脱色主要是通过阳离子树状聚酰胺-胺端基季铵盐阳离子基团和染料中阴离子基团的电价键结合及吸附桥架作用形成絮凝沉淀实现的, 而电价键的形成和吸附均是放热反应, 低温利于其形成, 所以低温下脱色效果较好, 但温度太低, 分子运动速度减慢, 分子间碰撞几率降低, 脱色率反而有所降低。从图中还

可以看出, 当温度达到 55 ℃ 时, 脱色率仍可达到 88.35%, 即在染色废水处理中 1.0 G PAMAM-TAC 具有较宽的温度范围, 但从节能方面考虑选择适宜的处理温度为 25 ℃。

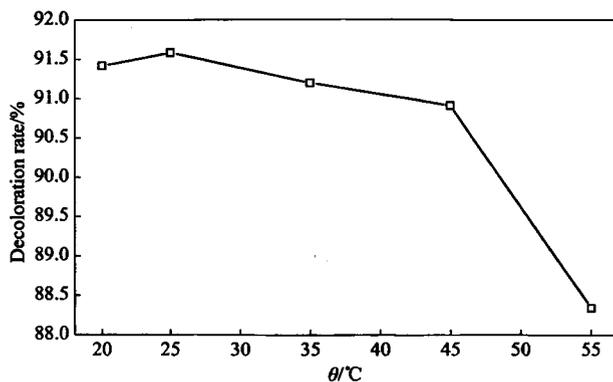


图 3 处理温度对脱色率的影响

Fig. 3 Effect of treatment temperature on decoloration rate

### 2.2.4 染料废水的 pH 对脱色率的影响

在 25 ℃, 1.0 G PAMAM-TAC 的用量为 30 mg/L, 处理时间为 30 min, 染料废水的 pH 对脱色率的影响见图 4。

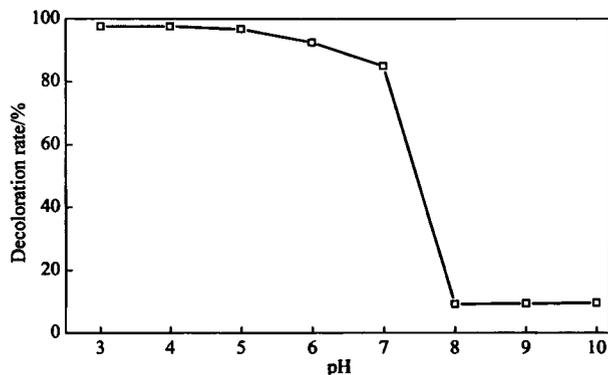


图 4 染料废水 pH 对脱色率的影响

Fig. 4 Effect of pH of dye wastewater on decoloration rate

可以看出, 在 pH = 3 ~ 5 时, 脱色率较高且基本不变, 这说明其 pH 适用范围比较宽; 当 pH 超过 7 以后, 脱色率大幅度下降, 基本无脱色效果。这是因为 H<sup>+</sup> 浓度的大小影响到脱色絮凝剂分子的电荷分布及分子形态, 从而影响分子间的相互作用<sup>[20]</sup>。一般来说, 在弱酸及中性介质中, 脱色絮凝剂的脱色率较高。阳离子树状聚酰胺-胺是一种含季铵盐侧链的阳离子型脱色絮凝剂, 溶液中碱度较大时, 因染料分子所带的阴离子部分磺酸根或羧酸根与季铵盐阳离子基团间形成的电价键强度不及氢氧根与季铵盐阳离子基团间形成的电价键, 导致阳离子树状聚酰胺-胺分子所带正电荷被溶液中氢氧根负离子中和而减少, 使絮凝剂与染料分子的结合能力减弱。因

此,阳离子树状聚酰胺-胺在弱酸及中性介质中脱色率较高,而在碱性条件下,脱色率较差。因皮革染色废水的实际 pH 通常在 4~6,综合考虑脱色效果及运行成本,在实际应用中可以选择染色废水的实际 pH 进行处理。

### 2.2.5 处理时间对脱色率的影响

在 25 ℃,1.0 G PAMAM-TAC 的用量为 30 mg/L,染料废水 pH=5 的条件下,处理时间对脱色率的影响见图 5。由图 5 可以看出,随着处理时间的增加,染料的脱色率逐渐增大,当处理时间超过 10 min 以后,再增加处理时间对脱色率基本无影响,说明改性聚酰胺-胺是一种高效的脱色絮凝剂,选择适宜的处理时间为 10 min。

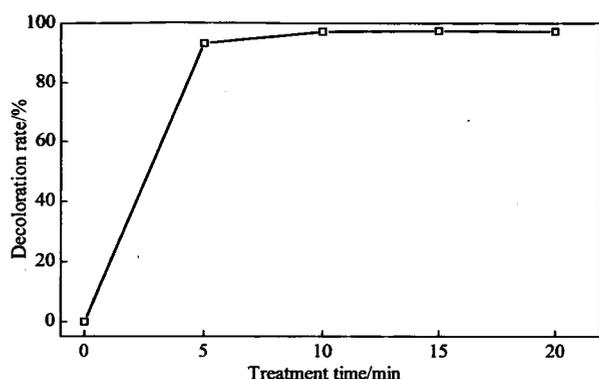


图 5 处理时间对脱色率的影响

Fig. 5 Effect of treatment time on decoloration rate

## 3 结论

(1) 利用阳离子化试剂缩水甘油三甲基氯化铵 (EPTAC) 对树状聚酰胺-胺分子上的氨基进行季铵化改性而制得了改性聚酰胺-胺阳离子树状聚合物 (PAMAM-TAC), 利用红外光谱和核磁共振图谱对分子结构进行了表征。

(2) 在 25 ℃, pH=3~5, 1.0 G PAMAM-TAC 的用量为 30 mg/L, 处理时间为 10 min 时, 染料废水的脱色率可达 97% 以上。改性聚酰胺-胺阳离子树状聚合物是一种高效脱色絮凝剂, 具有用量少、pH 应用范围宽、脱色率高、操作简便等优点。

### 参考文献:

- [1] 欧惠珍, 张爱国, 巩传雷. 制革废水处理问题及措施[J]. 中国皮革, 2007, 36(21): 58-60.
- [2] 田灵, 强西怀, 乔永洛, 等. 高度支化聚合物在清洁制革中的应用前景[J]. 皮革科学与工程, 2006, 16(5): 42-46.
- [3] Jovan Mijovic, Sanja Ristic, Jose Kenny. Dynamics of six generations of PAMAM dendrimers as studied by dielectric relaxation spectroscopy [J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 5212-5221.
- [4] Prabal K Maiti, William A. Goddard III. Solvent quality changes the structure of G8 PAM-AM dendrimer, a disagreement with some experimental interpretations [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 25628-25632.
- [5] Hugh Martin, Helen Kinns, Nick Mitchell, et al. Nanoscale protein pores modified with PAMAM dendrimers [J]. *JACS*, 2007, 129: 9640-9649.
- [6] Pedro M R Paulo, Jose N. Canongia Lopes, Sílvia M B Costa. Molecular dynamics simulations of charged dendrimers: low-to-intermediate half-Generation PAMAMs [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 10651-10664.
- [7] Christopher V Kelly, Pascale R Leroueil, Bradford G Orr, et al. Poly (amidoamine) dendrimers on lipid bilayers II: effects of bilayer phase and dendrimer termination [J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 9346-9353.
- [8] 刘春滢, 李正军, 张廷有. 水基阳离子聚合物的合成及其在皮革领域的应用 [J]. 西部皮革, 2008, 30(12): 8-13.
- [9] 孙凌凌, 俞从正, 马兴元. 印染废水处理技术在皮革染色废水处理中的应用 [J]. 皮革科学与工程, 2009, 19(5): 49-53.
- [10] 丁绍兰, 李郑坤, 毛飞, 等. 两种季铵盐絮凝剂对皮革染料废水处理效果的研究 [J]. 陕西科技大学学报, 2009, 27(1): 82-85.
- [11] 沈俊菊, 庄源益, 张稚妍. 阳离子絮凝剂 P(AM-DMC) 的合成及其对活性染料废水的絮凝脱色 [J]. 化工环保, 2005, 25(6): 480-484.
- [12] 姚晓亮. 含镁无机盐复合混凝技术脱色处理活性染料印染废水的研究 [D]. 泉州: 华侨大学硕士学位论文, 2006: 19-27.
- [13] Chris Zhisheng Chen, Nora C Beck-Tan, Prasad Dhurjati, et al. Quaternary ammonium functionalized poly (propylene imine) dendrimers as effective antimicrobials: structure-activity studies [J]. *Biomacromolecules*, 2000(1): 473-480.
- [14] 彭晓春, 彭晓宏, 赵建青, 等. 改性聚酰胺-胺阳离子树状聚合物的制备、表征及其絮凝脱水性能的研究 [J]. 石油化工, 2005, 34(10): 986-989.
- [15] 刘忠, 桑益洲. 阳离子壳聚糖的合成及其增强作用 [J]. 中国造纸学报, 2007, 22(2): 51-54.
- [16] Tomalia D A, Baker H, Dewald J, et al. A new class of polymers: starburst-dendritic macro-molecules [J]. *Polymer Journal*, 1985, 17(1): 117-132.
- [17] 王俊. 树枝状大分子聚酰胺-胺的合成与性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学博士学位论文, 2005: 34-35.
- [18] 周贵忠, 谭惠民, 罗运军, 等. 聚酰胺-胺树形分子在染料废水处理中的应用研究 [J]. 理论科学与技术, 2003, 26(1): 1-2.
- [19] 胡巧开. 改性壳聚糖的制备及其对印染废水的脱色处理研究 [J]. 印染助剂, 2008, 25(3): 17-19.
- [20] 黄新照. 新型阳离子聚合物的制备与性能研究 [D]. 青岛: 青岛大学硕士学位论文, 2008: 38.