

壳聚糖键接 β -环糊精微球的制备及其 对甲基橙的吸附性能

郑少杰, 张秀菊, 林志丹

(暨南大学理工学院材料系, 广东 广州 510632)

[摘 要] 用壳聚糖键接 β -环糊精微球,合成了具有良好吸附效果的天然高分子絮凝剂. 利用X-射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、扫描电镜和比表面孔径测定仪表征原料和产物的结构和微观形貌,通过改变搅拌时间、温度、pH值和甲基橙溶液质量浓度等实验条件,比较原料和键接产物对甲基橙溶液的吸附性能. 结果表明,壳聚糖键接 β -环糊精微球与 β -环糊精微球和壳聚糖相比,吸附性能更为优异,且键接产物的吸附量随温度和pH值升高而增大,最大吸附量达到 $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,其吸附过程符合Freundlich吸附模型,是非自发的吸热过程.

[关键词] 壳聚糖; β -环糊精; 微球; 甲基橙; 吸附

[中图分类号] X791 [文献标识码] A [文章编号] 1000-9965(2009)05-0528-06

Preparation of chitosan bonded β -cyclodextrin microsphere and it's adsorption to methyl orange

ZHENG Shao-jie, ZHANG Xiu-ju, LIN Zhi-dan

(College of Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou, 510632, China)

[Abstract] β -cyclodextrin microsphere was prepared, and then was bonded to chitosan. XRD、IR、SEM and surface area determinator were used to characterize the structure and micro-morphology. Raw materials were compared with polymer in adsorbing methyl orange through changing stirring time, temperature, pH value and methyl orange concentration. It was proved that the adsorption of chitosan bonded β -cyclodextrin microsphere was better than that of chitosan and β -cyclodextrin microsphere. In addition, the adsorption of polymer increased with temperature and pH value, the maximum adsorption is 20 mg/g . The process of adsorption fitted Freundlich adsorption model well, moreover, the adsorption was an unspontaneously endothermic process.

[Key words] chitosan; β -cyclodextrin; microsphere; methyl orange; adsorption

壳聚糖是甲壳素部分或者全部脱乙酰基的产物,含有的-OH、-NH₂使其具有优良的吸附、螯合、

交联和架桥作用^[1-2]. β -环糊精是由7个葡萄糖单元通过 β -1,4-糖苷键连接形成低聚糖,其内腔疏水,

[收稿日期] 2009-05-11

[基金项目] 广东省自然科学基金项目(8451063201000041)

[作者简介] 郑少杰(1984-),男,硕士研究生,研究方向:功能高分子材料

通讯作者:张秀菊(1975-),女,副研究员,博士,研究方向:功能高分子材料

能与一些染料分子结合形成主客体包合物^[3-7]。将环糊精制成微球具有更大的比表面积,同时环糊精的空腔结构在制备过程中不会消失^[5],因此吸附分离有机物质的效果会更好。染料废水的化学需氧量和色度高,有机组分复杂,是较难治理的有机废水之一^[6]。本实验先制备 β -环糊精微球,目的是增加 β -环糊精的比表面积,接着利用环氧氯丙烷将壳聚糖键接到 β -环糊精微球上,合成了具有良好吸附效果的印染废水处理用的天然高分子絮凝剂,通过改变搅拌时间、温度、pH值和甲基橙溶液质量浓度等实验条件研究壳聚糖键接 β -环糊精微球的吸附性能。反应产物的比表面积明显高于壳聚糖和 β -环糊精微球的比表面积,吸附效果也优于壳聚糖和 β -环糊精微球。目前国内外尚未有关于壳聚糖键接环糊精微球的文献报道,因此本文的研究工作对开发新型高效绿色环保絮凝剂具有一定的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 主要化学试剂和仪器

1.1.1 主要化学试剂

β -环糊精(β -CD):上海伯奥生物科技有限公司,经重结晶后使用;壳聚糖:脱乙酰度为85%,浙江玉环化工厂;环氧氯丙烷(EPI):分析纯,上海化学试剂采购供应五联化工厂;吐温20:化学纯,上海润捷化学试剂有限公司;司班80:化学纯,天津市福晨化学试剂厂;丙酮:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;乙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;甲苯:分析纯,广州化学试剂厂;甲醇:分析纯,上海化学试剂采购供应五联化工厂;甲基橙:天津市化学试剂一厂。

1.1.2 主要仪器

X-射线衍射仪:日本理学D/MAX-1200型;傅里叶变换红外光谱仪:德国Bruker公司Equinox型;扫描电子显微镜:荷兰Philips公司XL-30ESEM型;比表面孔径仪:Micromeritics Instrument corp., Serial #1583;紫外可见分光光度计:上海精密科学仪器有限公司752N型;台式离心机:上海安亭科学仪器有限公司TGL-16C型;恒温磁力搅拌器:上海沪西分析仪器有限公司90-1型;电子天平:上海精密科学仪器有限公司FA2004N型;pH计:上海三信仪器厂PHS-2C型。

1.2 材料合成

1.2.1 β -环糊精微球的制备

称取4.00 g NaOH溶于10.00 g水中,加入6.00 g重结晶 β -环糊精,待完全溶解后,20℃时边搅拌边滴加7.34 g EPI,20 min内滴完。在该温度下反应1.5 h后,加入含有0.80 g乳化剂(n (吐温20): n (司班80)=1:3)的200#煤油40.00 g,高速搅拌5 min后升温至60℃油浴反应8 h,同时降低搅拌速度并恒速搅拌至反应结束。反应结束后,将产物过滤并用稀盐酸、甲醇、蒸馏水进行充分洗涤,并用丙酮抽提24 h,以除去各种杂质。抽提结束后将产物干燥至恒重,得到米白色的固体颗粒,研磨成粉末^[5]。

1.2.2 聚合物的合成

在圆底烧瓶中加入环氧氯丙烷4.0 mL,高氯酸0.08 mL,乙醇0.5 mL和水0.5 mL,磁力搅拌均匀后加入壳聚糖1.00 g,甲苯60 mL,约90℃回流反应4 h。过滤,滤饼用丙酮洗涤,于60℃烘干得浅砖红色固体粉末N-(3-氯-2-羟基)丙基壳聚糖。

在150 mL圆底烧瓶中加入 β -环糊精微球0.80 g,无水碳酸钠1.00 g和蒸馏水30 mL,磁力搅拌约10 min,待 β -环糊精微球完全溶胀之后,加入N-(3-氯-2-羟基)丙基壳聚糖0.60 g,磁力搅拌,约90℃回流反应2 h,过滤,滤饼依次用0.01 mol·L⁻¹ NaOH 10 mL,0.01 mol·L⁻¹ HCl 15 mL,蒸馏水50 mL洗至中性,再用乙醇15 mL,丙酮10 mL洗涤,于60℃烘干得浅黄色粉末^[7]。

1.3 吸附实验

准确称取一定量的聚合物,加入到甲基橙溶液中,恒速振荡一定时间后,以6 500 r/min的速率离心分离,取上层清液测其吸光度。根据吸附前后溶液中甲基橙质量浓度的变化,计算吸附量和吸附率^[6],最后在上述实验步骤的基础上,变化吸附体系的搅拌时间、温度和pH值,计算吸附量和吸附率。

$$q = (\rho_0 - \rho) V / M \quad (1)$$

$$\eta = 100(\rho_0 - \rho) / \rho_0 \quad (2)$$

式中: q ——吸附量/(mg·g⁻¹)

ρ_0 ——吸附前溶液中甲基橙质量浓度/(mg·L⁻¹)

ρ ——吸附后溶液中甲基橙质量浓度/(mg·L⁻¹)

V ——溶液体积/L

M ——聚合物的质量/g

η —— 吸附率/%

2 结果与讨论

2.1 键接产物的表征

2.1.1 X射线衍射分析

从XRD图中可以看出,壳聚糖在 10° 和 20° 处有2个衍射吸收峰, β -环糊精微球和壳聚糖键接 β -环糊精微球在 12° 和 18° 处有两个衍射吸收峰,并且聚合物在 18° 处的衍射吸收峰比 β -环糊精微球的弱,这是因为壳聚糖键接到 β -环糊精微球上后,壳聚糖分子内氢键强度降低,结晶度降低,壳聚糖的无定型态增加^[8].

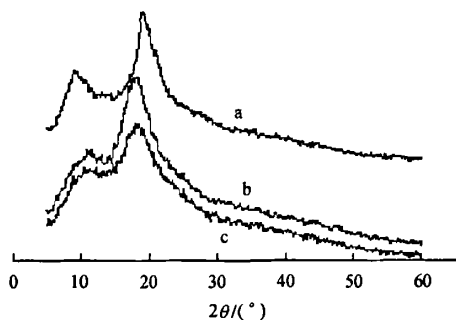


图1 壳聚糖(a)、 β -环糊精微球(b)和壳聚糖键接 β -环糊精微球(c)的XRD衍射图

2.1.2 傅里叶变换红外光谱分析

图2是壳聚糖(a)、 β -环糊精微球(b)和壳聚糖键接 β -环糊精微球(c)的红外光谱图,由图可以看出,a图在 3443 cm^{-1} 处的吸收峰归属为壳聚糖中-OH和N-H伸缩振动的叠加吸收峰, 1550 cm^{-1} 处的吸收峰为 -NH_2 的变形振动峰^[9]. β -环糊精微球在 3420 cm^{-1} 处有一宽峰,这是 β -环糊精微球中缔合羟基的伸缩振动. 壳聚糖键接 β -环糊精微球(如图c图所示)在 3440 cm^{-1} 处是缔合羟基峰的伸缩振动,但较之壳聚糖和 β -环糊精微球的羟基峰,此峰明显较强,这是由于壳聚糖和 β -环糊精微球的羟基峰相互加合的结果,在 1040 cm^{-1} 处C-O-C的伸缩振动吸收峰明显变强,这也是壳聚糖和 β -环糊精微球中的C-O加合的结果,此外键接产物中 1550 cm^{-1} 处的吸收峰几乎消失,说明 -NH_2 参与了环氧化反应,因此由红外光谱分析原料及键接产物主要官能团的吸收峰变化,表明壳聚糖分子已经键接到 β -环糊精微球上.

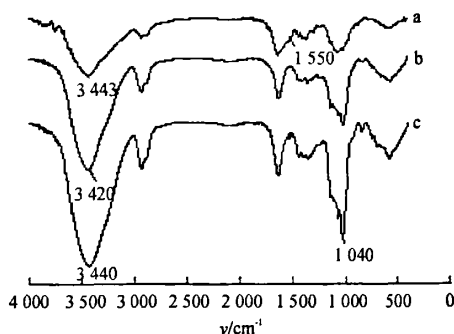


图2 壳聚糖(a)、 β -环糊精微球(b)和壳聚糖键接 β -环糊精微球(c)的傅里叶红外变换衍射图

2.1.3 扫描电镜分析

β -环糊精微球的扫描电镜照片如图3中1和2所示,证实反应所得的产物为微球,且微球表面相对光滑;但微球有一定程度的团聚,这可能由于制备过程的有机相200#煤油渗入到微球之间,用丙酮抽提难以完全洗涤干净. β -环糊精微球的平均粒径约为 $15\text{ }\mu\text{m}$. 由壳聚糖键接 β -环糊精微球的电镜照片(如图3中3和4所示)可以看出,聚合物呈不规则片状结构,并且聚合物的表面凹凸不平呈蜂窝状,从而可以增加聚合物与被吸附物质接触的表面积. 本实验制备 β -环糊精微球是为了增加 β -环糊精的比表面积,发挥更好的吸附作用,图3中的5是局部放大的壳聚糖键接 β -环糊精微球微观形貌,从中可看出键接产物还部分保存着 β -环糊精微球,说明反应后聚合物中的 β -环糊精微球结构没完全遭到破坏,依然可以发挥微球比表面积大吸附效果好的优点.

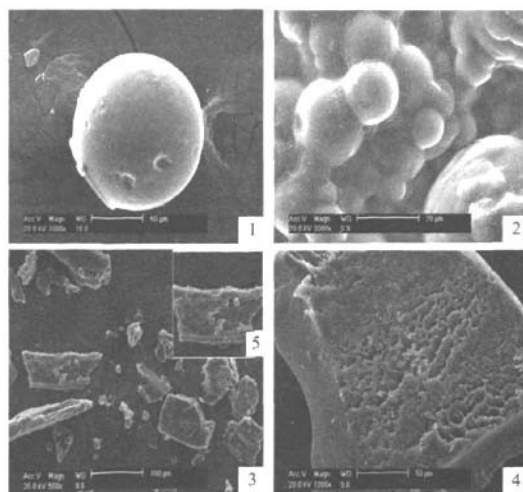


图3 β -环糊精微球(1和2)和壳聚糖键接 β -环糊精微球(3、4和5)的扫描电镜照片

2.1.4 比表面分析

从表1的数据可看出壳聚糖链接 β -环糊精微球的比表面最大,是壳聚糖的2倍多,一般水泥的比表面是 $0.35 \sim 0.40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,金属粉末材料的比表面大约在 $1.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右^[10],说明所制得的聚合物对于一般粉末材料来说具有较大的比表面积. 如果通过调控 β -环糊精微球和聚合物的微观颗粒尺寸使之达到超微尺寸或纳米尺寸^[11],有可能获得更大的比表面积.

表1 壳聚糖、 β -环糊精微球和壳聚糖链接 β -环糊精微球的比表面积(A)

样品	$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
壳聚糖	0.969 8
β -环糊精微球	1.575 3
壳聚糖链接 β -环糊精微球	2.031 7

2.2 吸附实验

采用紫外可见分光光度计对不同质量浓度的甲基橙溶液进行光谱扫描,测得其最大吸收波长均为464 nm,因此后面的实验均采用464 nm作为甲基橙溶液的特征波长.

2.2.1 甲基橙标准曲线测定

溶液的pH值为6.80,室温为28℃时,在464 nm处测定甲基橙溶液的吸光度,以甲基橙质量浓度为横坐标,以吸光度为纵坐标作出甲基橙的标准曲线. 对曲线进行一元线性回归处理,得标准曲线方程(3),其线性相关系数 $R=0.999\ 14$

$$y = 0.022\ 43 + 0.065\ 61x \quad (3)$$

由方程(3)可看出,吸光度和质量浓度呈良好的线性关系,相关系数 $R > 0.998$.

2.2.2 壳聚糖链接 β -环糊精微球对甲基橙的吸附性能研究

(1) 搅拌时间对壳聚糖、 β -环糊精微球以及聚合物吸附性能的影响 固定壳聚糖链接 β -环糊精微球的加入量为25 mg和甲基橙溶液的质量浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,变化吸附体系的搅拌时间,测定搅拌时间对吸附量的影响,如图4所示.

由图4可以看出随着搅拌时间慢慢增大,聚合物的吸附量也同时增大,当搅拌时间达到180 min时,吸附量反而下降,这可能是由于吸附剂已达到饱和吸附,解吸出一部分甲基橙,导致吸附量降低. 因此如果要增加聚合物的吸附量,就必须控制体系的

搅拌时间小于达到饱和吸附量的时间.

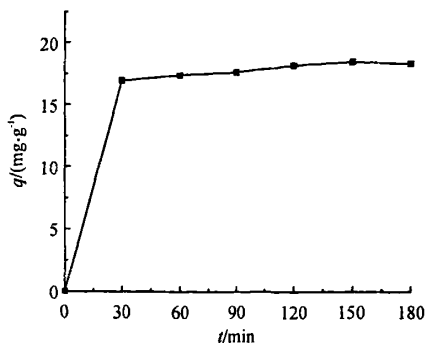


图4 搅拌时间对壳聚糖链接 β -环糊精微球吸附性能的影响

为了比较搅拌时间对壳聚糖、 β -环糊精微球以及聚合物吸附性能的影响,我们固定壳聚糖和 β -环糊精微球的加入量为25 mg,变化吸附体系的搅拌时间和甲基橙溶液的起始质量浓度,分别测定搅拌时间对壳聚糖和 β -环糊精微球吸附量的影响. 实验结果表明壳聚糖和 β -环糊精微球对甲基橙有一定的吸附作用,在达到饱和吸附之前,壳聚糖和 β -环糊精微球的吸附量均随着搅拌时间的延长而增大. 由于微球比表面积比壳聚糖大, β -环糊精微球的最大吸附量可达到 $9.448 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,壳聚糖的只有 $4.484 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 而已,明显比 β -环糊精微球弱很多. 聚合物的最大吸附量是 $18.418 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,比壳聚糖和 β -环糊精微球的吸附能力都要强.

(2) 温度对壳聚糖、 β -环糊精微球以及聚合物吸附性能的影响 固定吸附剂的加入量为25 mg,搅拌时间为30 min,变化吸附体系的环境温度,测定温度对聚合物吸附甲基橙的影响,如图5所示.

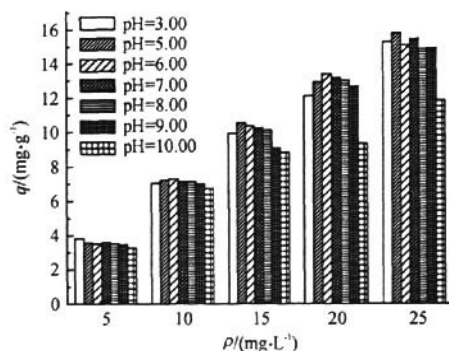


图5 温度对壳聚糖链接 β -环糊精微球吸附性能的影响

随着体系温度由303 K升至323 K,聚合物在每个对应的质量浓度值的吸附量都相应地增加,这是

因为温度升高,甲基橙分子运动加快,吸附剂的吸附速率也加快^[12],说明温度升高,有利于聚合物对甲基橙的吸附。聚合物对甲基橙的吸附作用包括:①壳聚糖上的活性基团和甲基橙的作用;②具有大比表面的微球对甲基橙的吸附;③ β -环糊精对甲基橙的包合作用。这3种作用力不仅有强的疏水作用,还有库仑力、氢键作用和范德华力^[13-14],并且它们都随温度升高呈加强的趋势,因此可以通过提高温度来增强壳聚糖键接 β -环糊精微球的吸附性能。

为了比较温度对壳聚糖、 β -环糊精微球以及聚合物吸附性能的影响,分别固定壳聚糖和 β -环糊精微球的加入量为25 mg,搅拌时间为30 min,变化吸附体系的环境温度,实验结果表明随着温度升高, β -环糊精微球的吸附效果增强,而壳聚糖粉末在升高温度时会有一部分溶解在甲基橙溶液中,因此无法测定温度对其吸附作用的影响。

(3) pH 值对壳聚糖、 β -环糊精微球以及聚合物吸附性能的影响 甲基橙是实验室常用的指示剂,其颜色随着 pH 值变化而变化,其吸光度可能也受 pH 值的影响。本实验测定了甲基橙溶液在不同 pH 值时的吸光度,发现其值变化幅度很小,可以忽略不计,因此在后续的实验中,我们仍以 464 nm 为甲基橙的特征吸收峰。固定吸附剂的加入量为 25 mg,搅拌时间为 30 min,变化体系的环境 pH 值,测定体系 pH 值对聚合物吸附的影响,如图 6 所示。

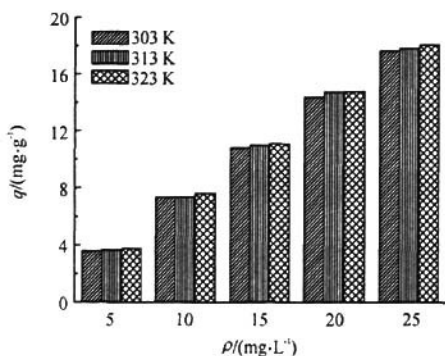


图6 pH 值对壳聚糖键接 β -环糊精微球吸附性能的影响

在碱性条件下,环糊精和染料分子中的羟基会电离生成相应的负离子,由于库仑力是远程力,当两者达到一定距离时会发生静电排斥作用,使包合不易进行^[13],而且, β -环糊精在强碱性条件下,结构发生变化,空腔受到破坏;另外壳聚糖上的活性基团

-OH、-NH₂ 在碱性环境中所起的吸附架桥作用也会变弱。因此在碱性环境中,键接聚合物对甲基橙的吸附量略有下降。

为了比较 pH 值对壳聚糖、 β -环糊精微球以及聚合物吸附性能的影响,固定壳聚糖和 β -环糊精微球的加入量为 25 mg,搅拌时间为 30 min,变化体系的环境 pH 值,测定体系 pH 值对它们吸附的影响,结果表明在这两个吸附体系中,当体系的 pH 值升高,壳聚糖和 β -环糊精微球的吸附性能都下降,而且它们的吸附能力都比聚合物差,说明聚合物可以在比较宽广的 pH 值范围内处理印染废水,具有较强的环境适应性。

2.3 吸附模型

为了考察壳聚糖键接 β -环糊精微球对甲基橙的吸附过程,我们利用经典的 Langmuir 等温吸附理论和 Freundlich 方程分别来研究其吸附机理。Langmuir 方程和 Freundlich 方程分别如式(4)和式(5)所示:

$$1/q_e = 1/Q + 1/(Qk \cdot \rho_e) \quad (4)$$

式中: q_e —吸附平衡时的吸附量/(mg·g⁻¹)

ρ_e —吸附平衡时的甲基橙质量浓度/(mg·L⁻¹)

Q —达到饱和吸附时的最大吸附量/(mg·g⁻¹)

k —Langmuir 等温吸附常数/(L·g⁻¹)

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln \rho_e \quad (5)$$

式中: q_e —吸附平衡时的吸附量/(mg·g⁻¹)

ρ_e —吸附平衡时的甲基橙质量浓度/(mg·L⁻¹)

K_f —Freundlich 等温吸附常数/(mg·g⁻¹)

$1/n$ —Freundlich 组分因数

将不同温度时壳聚糖键接 β -环糊精微球吸附量的数据分别代入式(4)和式(5),以 $1/q_e$ 对 $1/\rho_e$ 作图,如图 7 所示,以 $\ln q_e$ 对 $\ln \rho_e$ 作图,如图 8 所示。

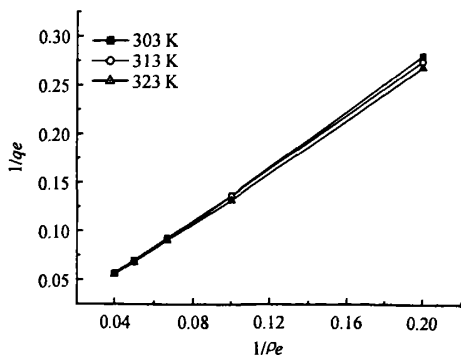


图7 Langmuir 吸附等温线

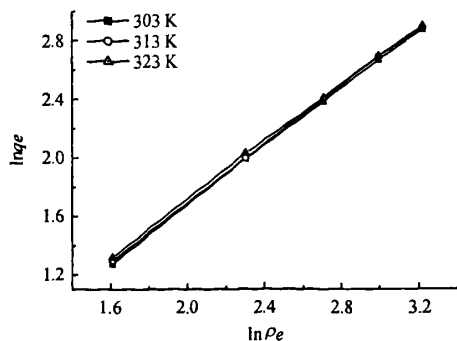


图8 Freundlich 吸附等温线

表2 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 吸附模型的相关系数

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$Q/(mg \cdot g^{-1})$	$k/(L \cdot g^{-1})$	R	$K_f/(mg \cdot g^{-1})$	$1/n$	R
303	2 552.602 8	0.281 4	0.999 86	0.734 7	0.991 7	0.996 0
313	3 795.945 2	0.193 2	0.999 95	0.748 2	0.990 7	0.999 6
323	746.268 7	1.012 0	0.999 86	0.786 0	0.977 7	0.999 5

球对甲基橙的吸附过程,不是简单的单分子吸附,而是多层吸附过程,在多个活性位点上均有吸附,例如壳聚糖活性基团-OH、-NH₂、 β -环糊精的空腔包合作用,还有微球表面的吸附作用。其中, β -环糊精空腔包合作用最强,它与甲基橙形成 1:1 的包合物,结构大致是:甲基橙上带-SO₃H 的苯环部分进入 β -环糊精的空腔,另一个苯环上带的两个甲基具有很大的空间障碍作用,留在空腔外面^[15]。

2.4 吸附动力学

吸附过程的热力学函数包括吉布斯自由能变 ΔG 、焓变 ΔH 、熵变 ΔS ,它们之间的关系是:

$$\Delta G = -RT \ln K_f \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

将表2中的数据代入式(6)和式(7),结果如表3所示:

表3 聚合物吸附甲基橙时的各项热力学函数

T/K	$K_f/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$\Delta G/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta H/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta S/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
303	0.734 7	0.776 6		
313	0.748 2	0.754 9	1.434 1	2.170 0
323	0.786 0	0.664 6		

由表3中数据可以看出,自由能变 ΔG 和焓变 ΔH 都大于零,可知吸附过程不是自发进行的,而且是吸热过程,这也验证了聚合物对甲基橙的吸附量随温度升高而增大的现象。吸附时,如果物理吸附

计算两个吸附模型的各个系数和线性相关系数 R 如表2所示:

由表2数据可知,Langmuir 方程的 Q 值,即最大吸附值为2 552 $mg \cdot g^{-1}$,这样的数值与实际实验数值相差很远,而且方程中的平衡常数 k 值较小,因此壳聚糖键接 β -环糊精微球的吸附过程不适合用Langmuir 模型来解释。在Freundlich 吸附模型中, K_f 的值随温度升高而增大,说明吸附剂的吸附速率随温度升高而增大,因此,聚合物对甲基橙的吸附过程符合Freundlich 吸附模型。壳聚糖键接 β -环糊精微

是唯一的吸附动力,那么吸附过程应该是放热的^[16],这说明聚合物的吸附过程是由多种作用力共同作用的结果,包括物理吸附、氢键作用和包合作用等。熵变 ΔS 也是大于零,显示吸附甲基橙时固液表面分子的无序性增加。

3 结论

(1)采用反相乳液聚合法合成 β -环糊精微球,然后将壳聚糖链接到 β -环糊精微球上制备出具有良好吸附效果的天然高分子絮凝剂,键接产物对甲基橙溶液的吸附效果比单纯壳聚糖和 β -环糊精微球都要好,常温下,pH=6.8 时,其吸附量可达到20 $mg \cdot g^{-1}$;聚合物的吸附量与吸附体系的温度成正比,和pH 成反比,在达到吸附平衡之前和搅拌时间成正比。

(2)壳聚糖键接 β -环糊精微球对甲基橙的吸附过程符合Freundlich 吸附模型,它对甲基橙的吸附作用包括物理吸附、氢键作用和包合作用等,其中主要是 β -环糊精的空腔包合作用。吸附过程是吸热和熵增加的过程。

[参考文献]

- [1] 田 艳,张 敏,程爱民.壳聚糖及其衍生物在工业污水处理中的研究及应用[J].工业水处理,2007,27(3):7-9.

(下转第538页)

- [5] 叶 瑛,周玉航,夏枚生,等. 新型无机抗菌材料:载铜蒙脱石及其抗菌机理探讨[J]. 无机材料学报, 2003, 18(3): 569-574.
- [6] 马玉龙,郭 彤. 载铜蒙脱石及其杀灭大肠杆菌机制的研究[J]. 药学报, 2007, 42(3): 318-322.
- [7] HERRERE P, BURGHARDT R C, PHILLIPS T D. Adsorption of *Salmonella enteritidis* by cetylpyridinium-exchanged montmorillonite clays[J]. *Veterinary Microbiology*, 2000, 74(3): 259-272.
- [8] 梁泽生. 油田杀菌剂的研制和开发[J]. 精细专用化学品, 2000, 8(21): 3-4.
- [9] 张昌军,宋卫红,孙 霞,等. 新型季磷盐的合成及其杀菌性能研究[J]. 山东科技大学学报:自然科学版, 2006, 25(3): 71-73.
- [10] KANAZAWA A. Polymeric phosphonium salts as a novel class of cationic biocides. V. Synthesis and antibacterial activity of polyesters releasing phosphonium biocides[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1993, 31: 3003-3011.
- [11] TAN S Z, ZHANG L L, HUANG L H, et al. Study on the heat treating process of silver-carried antibacterial agent[J]. *Journal of the Ceramic of Society of Japan*, 2007, 115(4): 269-271.
- [12] XIE W, GAO Z M, PAN W P, et al. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite[J]. *Chem Mater*, 2001, 13(9): 2979-2990.
- [13] 郭 刚,于 杰,罗 筑,等. 聚合物基纳米复合材料研究进展[J]. 贵州科学, 2002, 20(2): 22-28.
- [14] 孟季茹,梁国正,赵 磊,等. 聚丙烯增韧柱撑研究的最新进展[J]. 塑料科技, 2000(1): 41-49.
- [15] 王艳萍,赵虎山. 化妆品微生物学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002: 24-27.

[责任编辑:黄建军]

(上接第533页)

- [2] 贾海红,韩宝平,马 卫,等. 壳聚糖对4种染料的吸附行为研究[J]. 淮海工学院学报:自然科学版, 2008, 17(3): 48-51.
- [3] 刘夺奎,董振礼,刘 丹. β -环糊精-分散染料包合物的制备及其影响因素[J]. 染料与染色, 2003, 40(6): 331-333.
- [4] 龙家杰,王惠珍,陈 霞. β -环糊精对阳离子染料的包合作用[J]. 纺织学报, 2002, 23(4): 281-283.
- [5] 胡 晖,刘郁杨,范晓东,等. 温度及pH敏感的 β -环糊精聚合物微球的合成及药物控制释放研究[J]. 高分子学报, 2005, (3): 357-362.
- [6] 李和平,罗小锋,肖子丹. 壳聚糖微球的制备及其对甲基橙的吸附研究[J]. 印染, 2006, (15): 1-6.
- [7] 易 英,汪玉庭. 壳聚糖-g- β -环糊精的制备与表征[J]. 合成化学, 2005, 13(2): 180-182.
- [8] 张学勇,汪玉庭,易 英. 壳聚糖固载化 β -环糊精的制备、表征及其性能研究[J]. 武汉大学学报:理学版, 2004, 50(2): 197-200.
- [9] 左演声,梁 伟,陈文哲. 材料现代分析方法[M]. 北京:北京工业大学出版社, 2006: 344.
- [10] 邵旭平,陶精言,张慧中,等. 吸附法测定 U308 粉末比表面积[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(4): 366-369.
- [11] 韦 薇,管春平. 高比表面纳米 γ - Al_2O_3 的制备研究[J]. 楚雄师范学院学报, 2007, 22(9): 46-49.
- [12] CRINI G. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 77(2): 415-426.
- [13] 刘夺奎,董振礼. 环糊精包含客体分子机理的研究[J]. 染料与染色, 2004, 41(3): 155-157.
- [14] OZMEN E Y, SEZGIN M, YILMAZ A, et al. Synthesis of β -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(3): 526-531.
- [15] 张清峰,姜子涛,占 豪,等. 紫外分光光度法研究 β -环糊精与甲基橙的包结行为[J]. 光谱实验室, 2005, 22(5): 1074-1078.
- [16] ZHA F, LI S G, CHANG Y. Preparation and adsorption property of chitosan beads bearing β -cyclodextrin cross-linked by 1,6-hexamethylene diisocyanate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(3): 456-461.

[责任编辑:刘蔚媛]