

环糊精铜与 ϵ -聚赖氨酸 自组装磨砂剂的制备与表征

张加¹, 彭勇刚¹, 储富强², 陶永新^{1*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2.常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要:环糊精双核铜(Cu_2 - α/β -CD)与 ϵ -聚赖氨酸(ϵ -PL)自组装微晶作为生物降解的磨砂材料可用于个人护理产品中。 Cu_2 - α/β -CD和 ϵ -PL在水溶液中先配位再自组装成不太规整的棒状晶体,最后通过离心分离得到目标物。通过SEM、XRD及TG对材料的形貌、晶体结构和热稳定性进行了表征。结果表明,添加苯丙氨酸或酪氨酸到自组装体系中可以晶体的形貌更规整和尺寸更大。而色氨酸的加入可以得到花瓣状晶体。所有微晶在水溶液中都稳定,但pH小于1时易分解。作为磨砂材料,自组装材料具有合适的硬度和抗压强度,能增强摩擦性能。此外,生物材料组成的微晶易降解,制造过程更加环保。

关键词:自组装;生物降解;氨基酸;环糊精;生物材料

中图分类号:TB333

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)01-0102-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.01.022

Synthesis and characterization of environment-friendly abrasives based on self-assembly of copper-ion modified cyclodextrin and ϵ -polylysine

ZHANG Jia¹, PENG Yong-gang¹, CHU Fu-qiang², TAO Yong-xin^{1*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.School of Materials Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract:Self-assembled microcrystals made from copper-ion modified α/β -cyclodextrin (Cu_2 - α/β -CD) and ϵ -polylysine (ϵ -PL) can be used as biodegradable abrasive materials for personal care products. Plastic microbeads have small size and difficulty in biodegradation, they cannot be removed by sewage treatment and are easy to accumulate in the environment, thus endangering aquatic organisms and threatening human safety through food chains. Cu_2 - α/β -CD and ϵ -PL are firstly coordinated in aqueous solution, then self-assembled into irregular rod-like crystals, and finally separated via centrifugation. The morphology, crystal structure and thermal stability of the materials are characterized by SEM, XRD and TG. The results show that the addition of phenylalanine or tyrosine into the self-assembled system allows the crystal to be more regular and larger. The addition of tryptophan can help to obtain petal-like crystals. All microcrystals are stable in aqueous solution, but are easy to decompose when pH is less than 1. As an abrasive material, the self-assembled materials have appropriate hardness and compressive strength, which can enhance friction performance. In addition, the crystallites composed of biomaterials can be degraded easily and the manufacturing process shows more environmentally friendly.

Key words: self-assembly; biodegradation; amino acids; cyclodextrins; biomaterials

研磨剂广泛应用于日常生活中,如牙膏中的二氧化硅^[1]、磨砂洗面奶中的塑料微珠^[2]。化学性质稳定和生物难降解的塑料微珠可在环境中长期存在,是一种广受关注的环境污染物^[3-4]。塑料微珠对水生生物已经产生很大危害,甚至在食用海盐中被发现,表明其正在危害人类的健康。对塑料微珠替代品的研究引起了工业界和科学家的关注。Coombs Obrien等^[5]报道了纤维素微珠,其可作为塑

料微粒的可持续替代品,拥有优异的抗压强度和生物降解性。考虑到生物相容性和低毒性,King等^[6]发现甲壳素微珠也是潜在的替代品。虽然这些颗粒本身是环境友好的,但在制造过程中难以避免地使用有机物质如离子液体、表面活性剂和有机溶剂,可能对环境产生不利影响。由于制造中使用乳化剂使形成的颗粒几乎是球形。研磨剂对硬度和尺寸有适当的要求,球形并不是必需的,其他形状理论上更能

收稿日期:2019-03-21;修回日期:2019-11-05

基金项目:国家自然科学基金(21775013);海门市工业科技计划项目(2018GY08)

作者简介:张加(1994-),女,硕士研究生,研究方向为有机功能材料,644168443@qq.com;陶永新(1971-),男,博士,教授,研究方向为功能材料及应用,通讯联系人,taoyx@cczu.edu.cn。

增加摩擦力,如美容品中添加的浴盐^[7],由草药、天然陆地盐、天然海盐、矿物质和植物精油等成分组成,其晶体是简单的立方体结构。

自组装是一种经济且简捷的合成方法^[8-9]。配位自组装生物材料是获得高性能仿生材料的重要途径^[10]。选择2种生物材料环糊精双核铜($\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$)与 ϵ -聚赖氨酸($\epsilon\text{-PL}$)作为复合材料的原料,配位自组装获得的复合材料是一种高分子微晶,这种生物复合材料是有发展前景的抗菌磨砂材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚赖氨酸($\epsilon\text{-PL}$),郑州拜纳佛生物工程股份有限公司生产; α -环糊精($\alpha\text{-CD}$)、色氨酸(Trp)、苯丙氨酸(Phe)、酪氨酸(Tyr)、阿拉丁试剂公司生产;氢氧化钠(NaOH)、五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、乙醇和 β -环糊精($\beta\text{-CD}$),国药集团化学试剂有限公司生产。所有的试剂均为分析纯,实验过程中用水均为超纯水(18.2 M Ω)。

SUPRA55 场发射扫描电镜,德国 Zeiss 公司生产;FTIR8400S 傅里叶变换红外光谱仪,日本岛津生产;D/MAX2500PC X 射线粉末衍射仪,日本理学生产;Labsys Evo/seteram 热重分析仪,日本 Seiko 公司生产, N_2 气氛下,测试温度范围为 20~600 $^\circ\text{C}$,升温速率为 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 的制备

$\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 的制备^[11-12]: 配制 10 mL 含有 0.5 mol/L NaOH 和 0.02 mol/L α/β -环糊精($\alpha/\beta\text{-CD}$) 的溶液,再向其中加入 15 mL 0.04 mol/L CuSO_4 溶液,迅速形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 蓝色沉淀,在室温下(25 $^\circ\text{C}$)下搅拌 12 h 后,过滤除去 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 固体颗粒。在滤液中加入 200 mL 乙醇,溶液中逐渐出现蓝色沉淀,静置 24 h 后将其过滤,固体用乙醇和少量蒸馏水洗涤,在 25 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥,得到蓝色固体粉末即为产物,收率约为 68%。 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}$: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, D_2O), δ : 4.97 (s, 6H, C_1H), 3.89 (s, 6H, C_3H), 3.76 (s, 12H, C_6H), 3.54 (s, 6H, C_5H), 3.5 (m, 12H, C_2H , C_4H), 1.09 (t, 2H, $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Cu}$); $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}$: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, D_2O), δ : 4.91 (s, 7H, C_1H), 3.81 (s, 7H, C_3H), 3.72 (s, 14H, C_6H), 3.50 (s, 7H, C_5H), 3.48 (m, 14H, C_2H , C_4H), 1.02 (t, 2H, $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Cu}$)。

1.3 自组装复合材料的制备

$\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 自组装复合材料的制备:将 27.5 mg $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}$ 、31.6 mg $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ 和 11.0 mg $\epsilon\text{-PL}$ 溶于 10 mL 超纯水中,分别将等体积的 $\epsilon\text{-PL}$ 溶液和 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 溶液搅拌均匀,最后将混合物静置,在 8~10 $^\circ\text{C}$ 下自组装 48 h。通过 4 000 r/min 离心分离自组装材料,水洗涤 3 次,60 $^\circ\text{C}$ 干燥 2 h。含有原料的滤液可以循环使用,产品是淡紫色晶体,收率约为 63%。

1.4 微晶形貌的调控

为了调节材料的形状和大小,将 L -苯丙氨酸($L\text{-Phe}$)、 L -酪氨酸($L\text{-Tyr}$)和 L -色氨酸($L\text{-Trp}$)与 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 按摩尔比 1:1 混合,然后分别与 $\epsilon\text{-PL}$ 自组装 48 h。通过 4000 r/min 离心分离自组装材料,水洗涤 3 次,60 $^\circ\text{C}$ 干燥 2 h。产品是淡蓝色晶体,收率约为 65%。

2 结果与讨论

2.1 自组装复合材料的形貌结构

$\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 较大的端口被铜桥键阻断,具有孤对电子的氨基能与 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 上的铜离子配位结合。源自生物合成的 $\epsilon\text{-PL}$ 是一种含有氨基和右旋螺旋结构的多肽(聚合度为 25~30)^[13]。 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 和 $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 的自组装复合材料的 FESEM 图如图 1 所示。由图 1 可以看出,两者都自组装成棒状材料,长度为 10~30 μm ,宽度为 1~2 μm 。 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 材料比 $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 材料略微细一点, $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 材料更加扁平一些。自组装过程如图 2 所示。 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 首先与 $\epsilon\text{-PL}$ 形成侧链配位聚合物,聚合物侧链连接的环糊精上的羟基相互作用形成氢键,环糊精通过“肩并肩”的方式紧密组装而成,形成不太规整的棒状微晶。

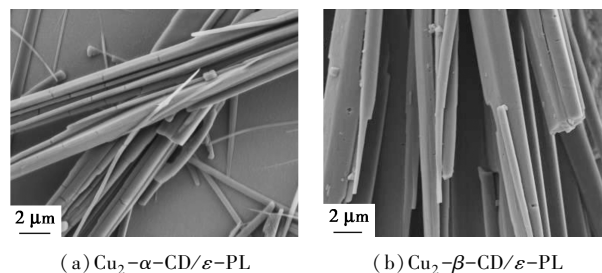


图1 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 和 $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 的自组装的微观形貌 SEM 图

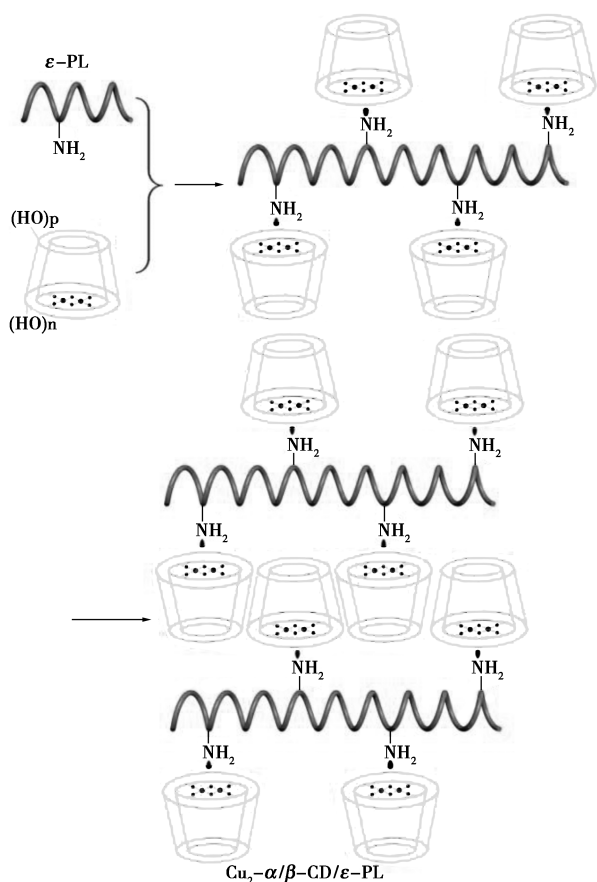


图 2 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 和 $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 的自组装过程机理

2.2 微晶调控后形貌

$\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-CD}$ 较小的端口仍然具有包含含有芳环氨基酸的能力^[14], 因此选择含有芳环的 *L*-苯丙氨酸(*L*-Phe)、*L*-酪氨酸(*L*-Tyr)和 *L*-色氨酸(*L*-Trp)3 种氨基酸作为调节剂改变自组装材料的形状和大小。三元自组装材料的 FESEM 图如图 3 所示。在 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-CD}$ 和 $\epsilon\text{-PL}$ 的自组装体系中, 自组装材料是小短棒。加入 *L*-Phe 或 *L*-Tyr 后, 三元自组装材料 *L*-Tyr/ $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 和 *L*-Phe/ $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 在形貌上变得更规则和尺寸更大。表明通过 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-CD}$ 包含 *L*-Phe 或 *L*-Tyr 有利于自组装, 这是因为氨基酸的羧基增强了 $\epsilon\text{-PL}$ 与 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-CD}$ 之间的氢键作用。但随着 *L*-Trp 的加入, *L*-Trp/ $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 和 *L*-Trp/ $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 自组装材料的形貌发生显著变化, 自组装材料呈现出花瓣形状, 其尺寸分别为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 和 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 。为了合理地解释上述现象, *L*-Trp/ $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 自组装过程如图 4 所示。*L*-Trp 可通过配位和包含的相互作用优先与 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-CD}$ 形成 (AB)_n

型自组装, 而 $\epsilon\text{-PL}$ 的氨基不再与 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-CD}$ 上的铜配位结合, 反而与 *L*-Trp 上的羧基结合。

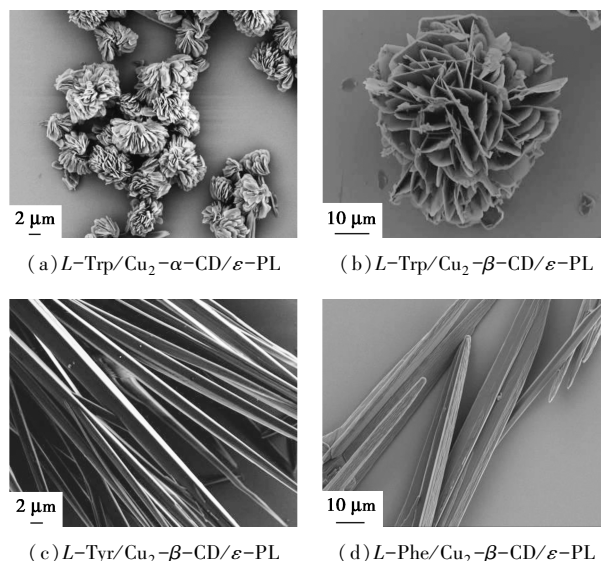


图 3 $L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 、 $L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 、 $L\text{-Tyr}/\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 和 $L\text{-Phe}/\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 自组装的微观形貌 SEM 图

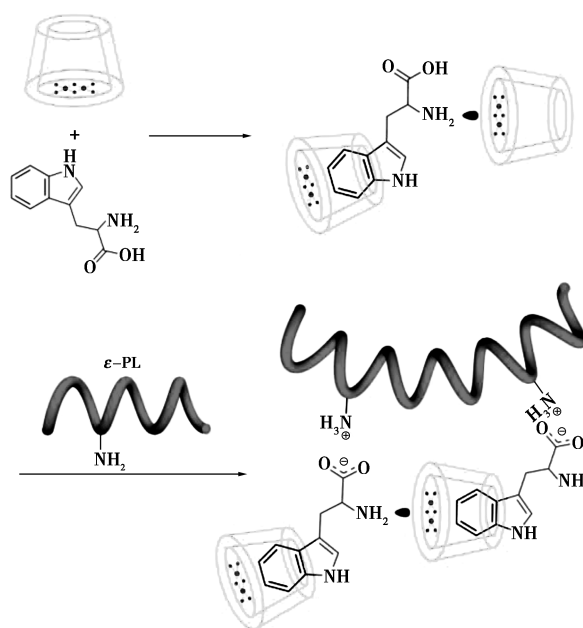
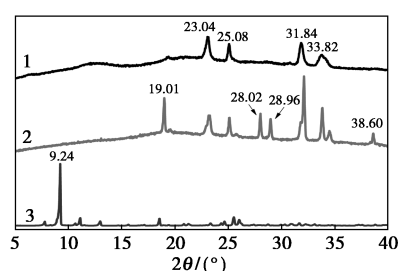


图 4 $L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 的自组装过程机理

2.3 自组装材料的 XRD 分析

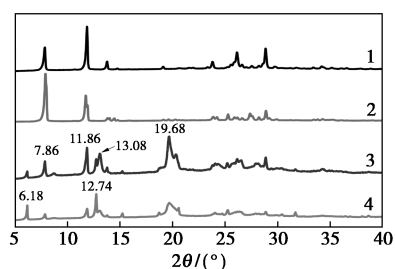
原料和复合材料的 XRD 图如图 5 所示。 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}$ 的 4 个特征衍射峰分别为 23.04° 、 25.08° 、 31.84° 和 33.82° , 而 $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ 的特征衍射峰包含有上述 4 个特征峰, 而且还多出 19.01° 、 28.02° 、 28.96° 和 38.60° 4 个特征峰。另外, $\epsilon\text{-PL}$ 在 $2\theta = 9.24^\circ$ 处的特征衍射峰强且尖锐。 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$

PL自组装材料的主要特征衍射峰在 7.86° 和 11.86° 处。这些峰是新峰,与 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 和 $\epsilon\text{-PL}$ 的特征峰均不同。表明自组装复合材料是一种新的晶体,此外,其XRD的峰型尖锐说明晶体结构完整。与 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 自组装材料相比, $L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 自组装材料具有更多的衍射峰,多出的特征峰在 6.18° 、 12.7° 、 13.08° 和 19.68° ,说明三元的晶体更为复杂。XRD数据的差异更好地诠释了自组装材料形貌之间的差异,二元自组装材料的形状是棒状,而三元自组装材料的形状是花瓣状。



1— $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}$; 2— $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}$; 3— $\epsilon\text{-PL}$

(a) 原料



1— $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$; 2— $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$;

3— $L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$; 4— $L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$

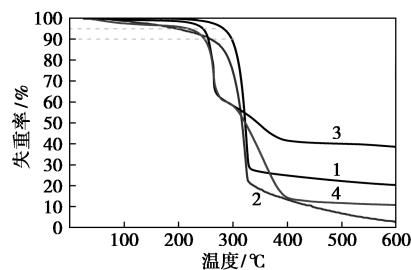
(b) 自组装材料

图5 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}$ 、 $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ 、 $\epsilon\text{-PL}$ 、 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 、 $L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 的XRD图谱

2.4 自组装材料的稳定性

$\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 自组装复合材料和 $L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 自组装材料的热失重曲线如图6所示。不同自组装材料的热重分析数据见表1。通过TG分析自组装复合材料在 $20\sim 600^\circ\text{C}$ 的热稳定性。通常将材料质量损失5%时的温度定义为其热分解温度^[15]。结合图6和表1可以得出, $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 复合材料在 198°C 时的质量损失为5%,而 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 复合材料在 284°C 时质量损失才为5%。由于紧凑的空间排列, $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 材料的热稳定性优于 $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 材料。三元自组装材料的热稳定性略低于二元自组装材料。

$\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 空腔内含有高能水分子,随着温度的升高,这些水分子会逐渐失去。 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 参与二元和三元自组装的形成,因此 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 中的高能水分子被包裹在晶体中,致密结构显著提高了热稳定性。相反,良好的热稳定性表明该晶体具有坚固的结构,可以确保材料在制造和使用过程中的稳定性。



1— $\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$; 2— $\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$;

3— $L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$; 4— $L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$

图6 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 和
 $L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$ 的热重分析

表1 不同自组装材料的热重分析数据

样品	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$
$\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$	284	297	331
$\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$	198	261	328
$L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\alpha\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$	245	255	384
$L\text{-Trp}/\text{Cu}_2\text{-}\beta\text{-CD}/\epsilon\text{-PL}$	219	248	399

注: $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 T_{max} 分别为质量损失5%、10%和最大质量损失时的温度。

同时,评估了自组装材料在不同pH条件下的稳定性。当pH大于3.0时,材料在水中相对稳定,浸泡48h没有明显变化。然而,当溶液的酸度增加且pH小于1.0时,该材料逐渐分解并溶解在水中。将自组装材料分散在沐浴露中并在皮肤表面上摩擦,试用者感觉摩擦力明显增强,硬度适中。

3 结论

通过配位、包合和氢键的相互协同作用合成了不同的自组装复合材料。二元自组装材料是棒状晶体,具有良好的热稳定性和耐酸性。添加 $L\text{-Phe}$ 或 $L\text{-Tyr}$ 可以使材料变得更加规整,还可以改变晶体的尺寸大小。将 $L\text{-Trp}$ 和 $\text{Cu}_2\text{-}\alpha/\beta\text{-CD}$ 混合后再与 $\epsilon\text{-PL}$ 自组装,形成意想不到的花瓣状晶体。所有自组装都具有合适的硬度和抗压强度,可以作为研磨剂。基于原料为生物材料且生产过程绿色环保的微晶有望成为高档个人护理用品添加剂材料。

(下转第110页)

- [7] Zhan W C, Yao J M, Xiao Z, *et al.* Catalytic performance of Ti-SBA-15 prepared by chemical vapor deposition for propylene epoxidation: The effects of SBA-15 support and silylation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 183(1): 150–155.
- [8] Li X F, Wu C Z, Gao H X, *et al.* Conditions of deposition of TiCl_4 used in preparing the silylated Ti-HMS and their effect on catalytic epoxidation of propylene [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2014, 55(6): 770–776.
- [9] Leus K, Liu Y Y, Meledina M, *et al.* A Mo-VI grafted metal organic framework: Synthesis, characterization and catalytic investigations [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 316: 201–209.
- [10] Abednatanzi S, Abbasi A, Masteri-Farahani M. Enhanced catalytic activity of nanoporous Cu-3(BTC)(2) metal-organic framework via immobilization of oxidiperoxo molybdenum complex [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(7): 5322–5328.
- [11] Noh H, Cui Y X, Peters A W, *et al.* An exceptionally stable metal-organic framework supported molybdenum(VI) oxide catalyst for cyclohexene epoxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(44): 14720–14726.
- [12] Ni X L, Liu J, Liu Y Y, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic performance of Mo based metal-organic frameworks in the epoxidation of propylene by cumene hydroperoxide [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(5): 1057–1061.
- [13] 李瑞敏. UIO-67 固载过渡金属过氧化物催化氧化脱硫 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [14] Fei H H, Cohen S M. A robust catalytic metal-organic framework with open 2, 2'-bipyridine sites [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(37): 4810–4812.
- [15] Tang J, Dong W J, Wang G, *et al.* Efficient molybdenum(VI) modified Zr-MOF catalysts for epoxidation of olefins [J]. *RSC Advance*, 2014, 4(81): 42977–42982.
- [16] Yoon M, Moon D. New Zr(IV) based metal-organic framework comprising a sulfur-containing ligand: Enhancement of CO_2 and H_2 storage capacity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 215, 116–122.
- [17] Xu L, Luo Y P, Sun L, *et al.* Tuning the properties of the metal-organic framework UiO-67-bpy via post-synthetic N-quaternization of pyridine sites [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(20): 8614–8621.
- [18] Maurya M R, Rana L, Avecilla F. Catalytic oxidation of internal and terminal alkenes by oxidoperoxomolybdenum(VI) and dioxido-molybdenum(VI) complexes [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, 429, 138–147.
- [19] Ali-Moussa H, Amador R N, Martinez J, *et al.* Synthesis and post-synthetic modification of UiO-67 type metal-organic frameworks by mechanochemistry [J]. *Materials Letters*, 2017, 197: 171–174.
- [20] Liu Y Y, Leus K, Sun Z C, *et al.* Catalytic oxidative desulfurization of model and real diesel over a molybdenum anchored metal-organic framework [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 277: 245–252.
- [21] Kuhn F E, Groarke M, Bencze E, *et al.* Octahedral bipyridine and bipyrimidine dioxomolybdenum(VI) complexes: Characterization, application in catalytic epoxidation, and density functional mechanistic study [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2002, 8(10): 2370–2383. ■

(上接第 105 页)

参考文献

- [1] 王宪伟, 林英光, 梁桢威. 高磨擦透明型二氧化硅的研制及其在牙膏中的应用 [J]. *口腔护理用品工业*, 2014(5): 23–25.
- [2] 刘锋平, 董晓杰, 董兵, 等. 化妆品及个人护理用品中塑料微粒的环境行为及生态毒性研究进展 [J]. *环境与健康杂志*, 2016, 33(12): 1114–1116.
- [3] McDevitt J P, Criddle C S, Morse M, *et al.* Addressing the issue of microplastics in the wake of the microbead-free waters act—A new standard can facilitate improved policy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 6611–6617.
- [4] Alimi O S, Farnar Budarz J, Hernandez L M, *et al.* Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1704–1724.
- [5] Coombs O Brien J, Torrente-Murciano L, Mattia D, *et al.* Continuous production of cellulose microbeads via membrane emulsification [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7): 5931–5939.
- [6] King C A, Shamshina J L, Zavgorodnya O, *et al.* Porous chitin microbeads for more sustainable cosmetics [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11660–11667.
- [7] 吴晓燕, 钟磊. 沐浴盐乳的开发研究 [J]. *盐业与化工*, 2011, 40(5): 23–24.
- [8] Liu D, Chang Y, Tian D, *et al.* Lyotropic liquid crystal self-assembly of H_2O_2 -hydrolyzed chitin nanocrystals [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 196: 66–72.
- [9] Higashi N, Sekine D, Koga T. Temperature induced self-assembly of amino acid-derived vinyl block copolymers via dual phase transitions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 500: 341–348.
- [10] Zou Q, Yan X. Amino acid coordinated self-assembly [J]. *Chemistry a European Journal*, 2018, 24(4): 755–761.
- [11] Matsui Y, Kurita T, Date Y. Complexes of copper(II) with cyclodextrins [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1972, 45(10): 3229–3229.
- [12] Kaboudin B, Abedi Y, Yokomatsu T. One-pot synthesis of 1,2,3-triazoles from boronic acids in water using Cu(II) - β -cyclodextrin complex as a nanocatalyst [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012, 10(23): 4543–4548.
- [13] Yoshida T, Nagasawa T. *L*-Poly-L-lysine: Microbial production, biodegradation and application potential [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, 62(1): 21–26.
- [14] Tao Y, Gu X, Deng L, *et al.* Chiral recognition of d-tryptophan by confining high-energy water molecules inside the cavity of copper-modified β -cyclodextrin [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(15): 8183–8190.
- [15] 杨德军, 李旭东. 防热复合材料高温炭化烧蚀过程的数值分析 [J]. *功能材料*, 2013, 44(4): 544–547. ■