

聚乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸水凝胶吸附金银纳米颗粒的研究

龙世佳¹ 曹雅蕾² 司长代^{1*} 赵天宇¹ 王晓峰¹

(1.天水师范学院化学工程与技术学院,天水 741001;2.天津大学求是学部,天津 300072)

摘 要 将辉光放电电解等离子体引发合成的聚乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸(PVP/AAc)水凝胶用于吸附化学还原和晶种诱导结合法制备银球、金棒和 Au_{rod}@Ag 核壳纳米颗粒。采用红外光谱和扫描电镜对凝胶的结构和形貌进行表征,采用紫外-可见分光光度计和透射电子显微镜对核壳纳米颗粒进行表征。结果表明:该凝胶对水相中的金银纳米粒子有很强的吸附能力,尤其对近球形纳米粒子更具有良好的吸附效果。PVP/AAc 水凝胶可用于水相中纳米粒子的富集、分离及回收。

关键词 聚乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸,水凝胶,吸附,银纳米球,金纳米棒,Au_{rod}@Ag 核壳纳米颗粒

Study on adsorption of gold and silver nanoparticles by PVP/AAc hydrogel

Long Shijia¹ Cao Yalei² Si Changdai¹ Zhao Tianyu¹ Wang Xiaofeng¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Tianshui Normal University,Tianshui 741001;
2.Qiushi Honors College,Tianjin University,Tianjin 300072)

Abstract The polyvinylpyrrolidone/acrylic acid (PVP/AAc) hydrogel was prepared by glow discharge plasma technology and used to adsorb silver nanospheres,gold nanorods and Au_{rod}@Ag core-shell nanoparticles in aqueous phase.The structure and morphology of the hydrogel were characterized by FT-IR and SEM.The nano-particles were prepared by means of combining chemical reduction with the seed crystal induction,and then characterized by UV-Vis and TEM.The results showed that the PVP/AAc had a strong adsorptive ability and a high absorptive effect for gold and silver nanoparticles in aqueous solution,especially for nanospheres.Therefore,PVP/AAc hydrogel can be used as a promising adsorbent for the separation,removal and recovery of the valuable nanoparticles from aqueous solution.

Key words polyvinylpyrrolidone/acrylic acid,hydrogel,adsorption,silver nanoparticle,gold nanorod,Au_{rod}@Ag core-shell nanoparticle

高分子水凝胶通常被应用于染料^[1-3]或重金属离子吸附、检测^[4-6],而且吸附作用很强。有研究表明,用无机纳米粒子改善水凝胶,可使凝胶的增益作用显著增强^[7-10]。如王云普等^[11]通过纳米 SiO₂ 的表面功能化,制得聚 N 异丙基丙烯酰胺/纳米 SiO₂ 复合水凝胶,发现纳米 SiO₂ 的引入改善了聚 N 异丙基丙烯酰胺水凝胶在低温时的溶胀性能和高温时对水的释放性能。姜宇等^[12]制备了不同纳米 TiO₂ 含量的聚 N 异丙基丙烯酰胺复合水凝胶,发现随着纳米 TiO₂ 粒子的引入,不但复合凝胶材料对紫外线吸收效果增强,而且凝胶的稳定性、机械强度及韧性等明显改善。Chen 等^[13]利用金属有机骨架材料

(MOF)纳米粒子负载阿霉素(DOX)抗癌药物,通过涂覆了一种可刺激响应的聚丙烯酰胺/DNA 水凝胶,应用于药物可控释放。

受以上凝胶引入纳米或纳米结合凝胶这一创新思维的启发,本研究制备了聚乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸(PVP/AAc)水凝胶,并将其用于水相体系的银球、金棒或 Au_{rod}@Ag 核壳纳米颗粒的吸附,考察水凝胶对其的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K-30),国药集团化学

基金项目:甘肃省教育科学“十三五”规划课题(GS[2019]GHB2091);国家自然科学基金(21761030);甘肃省高等学校科研项目(2017A-075)

作者简介:龙世佳(1976-),女,博士,副教授。主要从事有机无机复合纳米材料的合成及研究。

联系人:司长代。

试剂有限公司;丙烯酸(AAc, AR),天津市光复精细化工研究所,减压蒸馏后使用; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA, CR),上海化学试剂公司;氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.99%),上海稀有金属研究所;抗坏血酸(AA, AR),北京化工厂;硝酸银(AgNO_3 , AR)、硼氢化钠(NaBH_4 , AR)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, AR),上海国药集团试剂公司。

直流稳压稳流电源(LW100J1DC 型),上海力友电器公司,电压 0~1000V,电流 0~1A;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF2101S 型),巩义市科瑞仪器有限公司;恒温振荡器(SHA2C 型),常州国华电器有限公司;超声波清洗机(KQ-218 型),昆山市超声仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-2550 型),日本岛津公司;高速冷冻离心机(Anke GL-20G-II 型),上海安亭科学仪器厂;红外光谱仪(FT-IR, FTS3000 型),美国 DIGLAB 公司;扫描电镜(SEM, JSM-5600LV 型),日本 JEOL 公司;透射电镜(TEM, HITACHI-7500 型),日本日立公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PVP/AAc 的制备

采用 PVP/AAc 水凝胶的合成参考文献[14]方法:在一个 250mL 三口烧瓶中,将 2g PVP 和适量交联剂 MBA(质量分数 0.7%)溶解于 60mL 蒸馏水中。为了完全溶解,室温下震荡混合物 1h。然后加入 10g AAc,缓慢升温到 45℃,保温 30min 后将电极浸入到混合溶液中开始辉光放电 3~5min。放电后,在 75℃下再搅拌反应 12h(后聚合),接着将产品冷却到室温。从三口烧瓶中取出产品并用剪刀将其剪成 2~5mm 长的小块,然后用适量的 0.1mol/L NaOH 溶液中和至 pH=7。最后,产品用二次蒸馏水洗几次以除掉未反应的单体,用甲醇除水,50℃下真空干燥至恒重。PVP/AAc 水凝胶产率约 72%。保存备用。

1.2.2 银纳米球的制备

采用金纳米棒的制备参考文献[15-16]方法:向大试管中加 0.5mL 10mmol/L AgNO_3 和 0.5mL 10mmol/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$,然后加水至 20mL,不断搅拌,并立即加入 0.12mL 50mmol/L KBH_4 ,反应 30s 后停止搅拌,溶液呈金黄色,静置 2h 后,即制得银纳米晶种^[16]。制备的种子必须在 2~5h 内使用,否则晶种会失活。

在大试管中依次加入 0.5mL 10mmol/L AgNO_3 、1mL 100mmol/L 抗坏血酸和 20mL 80mmol/L

CTAB,混匀后再向试管中加入 2mL 种子溶液。最后向试管中加入 0.2mL 1mol/L NaOH 溶液,轻摇使溶液混合均匀。将试管放在 40℃ 的恒温水浴静置 20min 以上,即得银纳米溶胶,将产物离心分离,水中分散备用。

1.2.3 金纳米棒的制备

采用金纳米棒的制备参考文献[17]方法:

(1)金纳米晶种的制备:在室温下,将 0.250mL 0.01mol/L HAuCl_4 溶液加入到 7.5mL 0.1mol/L CTAB 水溶液中,轻轻振荡试管使二者混合均匀,溶液即变为亮黄色。再将 0.60mL 0.01mol/L 新配冰冷的 NaBH_4 水溶液(新配制 NaBH_4 溶液放置在 4℃ 冰箱中)快速加入到混合溶液中,强烈震荡 2~3min,溶液颜色逐渐由亮黄色变为深黄色,继续摇动 2min 后停止,轻轻将试管放入 25~30℃ 恒温水浴锅中静置,2h 后可用,静置,溶液颜色由深黄色逐渐变为棕黄色,表明晶种溶液生成,此溶胶的 pH=2.8。

(2)生长液配制:将 0.2mL 0.01mol/L HAuCl_4 溶液加入到 4.75mL 0.1mol/L CTAB 溶液中,振荡均匀后,加入 0.03mL 0.01mol/L AgNO_3 溶液,并持续振荡混合,再加入 32 μL 0.1mol/L 现配的抗坏血酸溶液,振荡后溶液颜色立刻由金黄色变为无色,说明溶液中 Au^{3+} 被还原为 Au^+ ,此溶液的 pH=3.5。

(3)金纳米棒的生长:将 10 μL 晶种溶液迅速加入到上面所配的生长溶液中以诱发金纳米棒的生长。将混合溶液振荡 2min 后停止,溶液颜色由无色逐渐变为粉色,将其放入 25~30℃ 恒温水浴锅中静置 24h,让其生长并老化以保证金纳米棒生长完全,期间溶液颜色变成深紫色。反应完全后,将制备的金纳米棒胶体溶液以 8000~10000r/min 高速离心 20min,弃掉上层清液后重新分散在水或乙醇中,再以同样速度离心,重复 2 次,将最终所得的胶体溶液在 4℃ 存储备用。

1.2.4 $\text{Au}_{\text{rod}}@\text{Ag}$ 核壳复合纳米颗粒的制备

在金纳米棒、表面活性剂 CTAB 和 NaOH 的存在下,用抗坏血酸 AA 还原 AgNO_3 合成 $\text{Au}@\text{Ag}$ 核壳纳米粒子。将 5mL 0.1mol/L CTAB 和 0.125mL 0.01mol/L AgNO_3 水溶液混合并水浴加热到 40℃,然后加入新制的 0.25mL 0.1mol/L AA。接着再加入 0.2mL 水中分散的金纳米棒,最后在震荡下慢慢地加入 0.25mL 0.2mol/L NaOH 溶液

后,溶液在 1min 内快速地从紫色转变为蓝色,最后到黄色^[18]。轻轻将试管放入 40℃ 恒温水浴锅中静置反应至少 20min。将产物离心水中分散以备用。

1.2.5 凝胶吸附金纳米棒、吸附 Au_{rod}@Ag 的实验

分别取 0.1g、0.05g、0.025g、0.02g 和 0.01g 凝胶依次加入 5 支盛有 10mL 银纳米球溶胶的试管中,观察凝胶对银纳米球的吸附。同法研究凝胶对金纳米棒、Au_{rod}@Ag 纳米粒子的吸附行为。

1.3 表征

采用 FT-IR 表征 PVP/AAc 水凝胶的结构, KBr 压片,波数 400~4000cm⁻¹;采用 SEM 观察干凝胶样品的形貌,观察前样品在 50℃ 真空干燥后喷金;纳米颗粒的形貌分析表征采用 TEM,加速电压为 20kV,样品制备是将 5mL 已制备的金纳米棒溶胶同上进行 3 次离心后分散在 1mL 乙醇中,测 TEM 时,提前超声 3~5min 后,铺展在涂有碳膜的铜网上,然后经自然干燥后再进行 TEM 检测;纳米溶胶的吸收光谱分析与检测使用 UV-Vis,波长范围 300~600nm,样品制备是将 5mL 已制备的金纳米棒溶胶经过 10000r/s 离心清洗 3 次后分散在 2mL 二次水中待测。

2 结果与讨论

2.1 PVP/AAc 水凝胶的 FT-IR 分析

PVP/AAc 水凝胶呈黄棕色固体颗粒,其在二次蒸馏水中溶胀后,颜色变浅变淡,体积显著增大。

图 1 为 PVP、AAc 和 PVP/AAc 水凝胶的 FT-IR 谱图。由图可见,PVP 在 1654cm⁻¹ 处的吸收峰归于 C=O 伸缩振动,1290cm⁻¹ 处的吸收峰归于 C—N 伸缩振动,1463 和 1441cm⁻¹ 处的吸收峰归于 PVP 环的伸缩振动。AAc 在 1702 和 1640cm⁻¹ 处的吸收峰分别归于 AAc 中 C=O 和 C=C 的伸缩振动。而在 PVP/AAc 中,AAc 在 1640cm⁻¹ 处的 C=C 伸缩吸收峰完全消失,C=O 吸收峰从

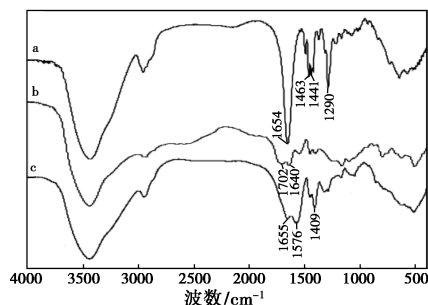


图 1 PVP(a)、AAc(b)和 PVP/AAc(c,水凝胶)的 FT-IR 谱图

1702cm⁻¹处移至 1655cm⁻¹。这是因为 AAc 上的羧基和 PVP 上的羰基形成了氢键导致 PVP 和 AAc 上的羰基向低波数移动^[19]。另外,1576 和 1409cm⁻¹ 处—COO⁻ 吸收峰的存在,进一步说明在辉光放电电解等离子体的作用下 AAc 加入到了 PVP 骨架中^[20]。

PVP/AAc 水凝胶的 SEM 图见图 2。由图可见,PVP/AAc 水凝胶表面有大量的褶皱和孔洞,增加了接触面积,成为吸附金银纳米颗粒的原因。

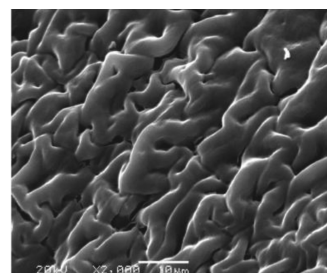


图 2 PVP/AAc 水凝胶的 SEM 图

2.2 银纳米球、金纳米棒及 Au_{rod}@Ag 核壳复合纳米颗粒的 UV-Vis 及 TEM 分析

银纳米球、金纳米棒及 Au_{rod}@Ag 核壳复合纳米颗粒 UV-Vis 谱图及 TEM 图见图 3。

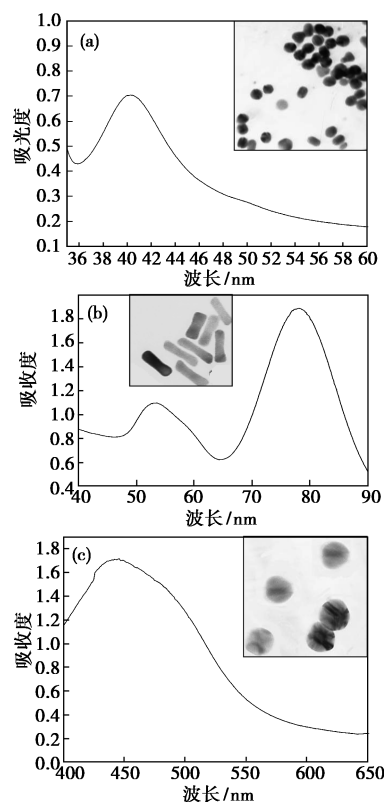


图 3 银纳米球(a)、金纳米棒(b)及 Au_{rod}@Ag 核壳复合纳米颗粒(c)的 UV-Vis 谱图及 TEM 图(插图)

由图 3(a)可见,银纳米球的 UV-Vis 谱线呈单峰且吸收峰强,最大吸收位于 402nm 处,在 360~445nm 处峰形对称且半峰宽窄,表明形成银纳米粒子的形状和尺寸分布比较均一。且银纳米粒子呈单分散的准球形,粒度尺寸分布均匀,粒径平均在 15nm 左右。

由图 3(b)可见,金纳米棒的 UV-Vis 谱线为双峰,分别是 528nm 的横向和 780nm 的纵向等离子体共振吸收峰,峰型对称,峰宽相对较窄且在长波方向无拖尾现象,表明所制备的金纳米棒单分散性好、尺寸分布和形貌均一,更重要的是纵向与横向峰强度比值很大,说明所得产品中棒比率很高。且金纳米棒单分散性好、尺寸分布和形貌相对均一,几乎无其他形状粒子存在,表明棒状粒子的比率明显很高。

由图 3(c)可见, $\text{Au}_{\text{rod}}@Ag$ 核壳复合纳米颗粒的 UV-Vis 谱线只在 441nm 处出现一个新峰,其为银的特征吸收峰。它与图 3(b)完全不同,由于 $\text{Au}_{\text{rod}}@Ag$ 纳米晶的形成,银在外层的生长包裹使得原金纳米棒的双峰(528nm 和 780nm)完全消失。由此可知,紫外-可见光谱主要表现外壳层的表面等离子共振光谱,这一结果揭示金纳米棒已被连续的银壳完全包裹,由完整银层包裹的 $\text{Au}_{\text{rod}}@Ag$ 核壳复合纳米颗粒的表面等离子体共振吸收主要是银壳的吸收,故只有 441nm 处银球的特征单吸收峰。从 TEM 图更能清晰地看到金棒被银完全包裹,形成金银核壳近球形的纳米粒子,具有金纳米棒位于中心的结构。

2.3 银纳米球、金纳米棒及 $\text{Au}_{\text{rod}}@Ag$ 核壳复合纳米颗粒的凝胶吸附性能

银纳米球、金纳米棒及 $\text{Au}_{\text{rod}}@Ag$ 核壳复合纳米颗粒的水凝胶吸附变化趋势见图 4。

由图 4(a)可见,当将 0.01g 水凝胶颗粒加入银纳米球溶胶后,经过 2h 凝胶溶胀和吸附后,银纳米球几乎从水相完全消失(见插图),凝胶溶胀并将银纳米球吸附进入它的凝胶网络结构,吸附后样品瓶中的液体几乎为无色。从吸附前后的 UV-Vis 光谱可以看出,银纳米球溶胶的吸收峰在凝胶吸附后消失,UV-Vis 光谱几乎变为水平直线,表明液体中已无银纳米球,其完全被凝胶吸附。

由图 4(b)可见,当将 0.1g 凝胶颗粒加入金纳米棒溶胶样品瓶后,经过 2h 凝胶溶胀和吸附后,紫色溶胶溶液颜色变至近无色(见插图),凝胶溶胀并将金纳米棒吸附进入它的凝胶网络结构后,再逐渐

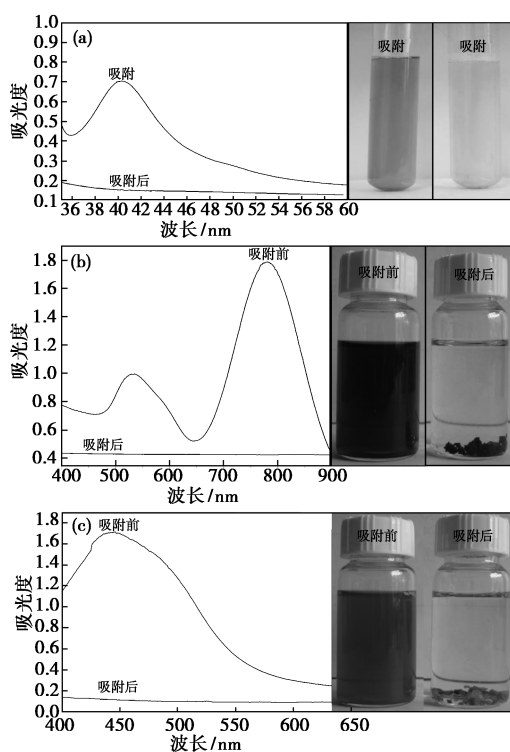


图 4 银纳米球(a)、金纳米棒(b)及 $\text{Au}_{\text{rod}}@Ag$ 核壳复合纳米颗粒(c)的凝胶吸附变化趋势图
(插图为吸附纳米粒子前后的图片)

紧缩或收缩挤出所溶胀的水,最后转化为深黑紫色的凝胶颗粒沉在瓶底,吸附后可明显看出样品瓶中的液体接近无色。由金纳米棒溶胶被吸附前后的 UV-Vis 光谱可以看出,金纳米棒溶胶的双吸收峰经凝胶吸附后几乎变为水平直线,吸收峰消失,表明金纳米棒已完全被凝胶吸附,说明凝胶对金纳米棒吸附能力很强。

由图 4(c)可见,将 0.1g 水凝胶颗粒加入 $\text{Au}_{\text{rod}}@Ag$ 核壳复合纳米颗粒溶胶样品瓶后,经过 2h 凝胶溶胀和吸附,液体由棕黄色变至近无色(见插图),凝胶经溶胀、吸附后,逐渐紧缩挤出所溶胀的水,最后转化为橙黄色的凝胶颗粒沉在瓶底,瓶中的液体接近无色。由吸附前后的 UV-Vis 光谱可以看出,吸附前在 440nm 处有强的单吸收峰,在凝胶吸附后吸收峰消失,谱线几乎变为水平直线,表明 $\text{Au}_{\text{rod}}@Ag$ 纳米粒子完全被凝胶吸附,说明凝胶对 $\text{Au}_{\text{rod}}@Ag$ 纳米粒子具有极强的吸附能力。

在研究水凝胶对不同纳米粒子吸附效率的基础上进一步比较了水凝胶对同一纳米粒子吸附用量的影响,本实验分别取 0.1g、0.05g、0.025g、0.02g 和 0.01g 水凝胶依次考察它对银纳米球、金纳米棒、 $\text{Au}_{\text{rod}}@Ag$ 核壳复合纳米颗粒的吸附效率。结果

发现在吸附 10mL 金纳米棒溶胶时,当水凝胶用量为 0.02g 刚好能实现完全吸附,低于 0.02g,上层清液有色,并有明显的吸收峰;而当水凝胶吸附银纳米球及 Aurod@Ag 核壳复合纳米颗粒时,水凝胶用量为 0.01g 刚好能实现完全吸附,低于 0.01g,上层清液有色。存在这一吸附量差别的原因目前尚不明确,或许与纳米粒子自身微观形状或结构有关,棒状不利于水凝胶吸附。研究发现水凝胶对金纳米棒溶胶的吸附效率为 0.5L/g;水凝胶对银纳米球及 Aurod@Ag 核壳复合纳米颗粒溶胶的吸附效率均为 1L/g。或许水凝胶吸附纳米粒子对纳米结构有选择性,对棒状的吸附效率差,而对球形或近球形结构纳米粒子的吸附几乎是棒状的 2 倍。

3 结论

制备了 PVP/AAc 水凝胶,并将其应用于吸附水相体系中的金银纳米粒子。结果表明 PVP/AAc 水凝胶对金银纳米粒子均具有很强的吸附能力,尤其对球形或近球形纳米结构,因此凝胶吸附法可用于这类纳米粒子自水相体系的分离、回收和去除。

参考文献

- [1] Benhalima T, Ferfera-Harrar H. Eco-friendly porous carboxymethyl cellulose/dextran sulfate composite beads as reusable and efficient adsorbents of cationic dye methylene blue[J]. *Biological Macromolecules*, 2019, 164(3): 126-141.
- [2] 杜琳琳, 韦春, 龚永洋, 等. 聚吡咯@剑麻纳米纤维素复合材料对甲基橙的吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(1): 223-225.
- [3] 谢标明, 朱和康, 杨越, 等. 聚丙烯酸/氧化石墨烯复合水凝胶制备及对亚甲基蓝吸附[J]. *精细化工*, 2018, 35(1): 108-117.
- [4] Naseh M V, Barati A, Naseh M R V. Efficient copper removal from wastewater through montmorillonite-supported hydrogel adsorbent[J]. *Water Environment Research*, 2019, 91(3): 332-339.
- [5] Song L, Liu F Q, Zhu C Q, et al. Facile one-step fabrication of carboxymethyl cellulose based hydrogel for highly efficient removal of Cr(VI) under mild acidic condition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 126(3): 641-651.
- [6] 赵岗, 夏苗苗, 魏刚, 等. POSS 杂化聚丙烯酰胺/PU 复合水凝胶的制备及其对 Pb²⁺ 吸附性能研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(11): 11132-11139.
- [7] 徐佳, 董杰, 赵昕, 等. 溶胶-凝胶法制备聚酰胺/SiO₂ 杂化薄膜及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(3): 71-75.
- [8] 岳铭, 毕明海, 李方, 等. 载纳米银 PVA 水凝胶复合材料的制备及其 SERS 研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(10): 179-180.
- [9] Christoph S, Kerstin B, Rouven S, et al. Elastic deformations in semi-dilute Ni nanorod/hydrogel composites[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2018, DOI:10.1007/s00419-018-1461-z.
- [10] Souza J F, Costa G P, Luque R, et al. Polysaccharide-based superporous hydrogel embedded with copper nanoparticles: a green and versatile catalyst for the synthesis of 1,2,3-triazoles[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, DOI: 10.1039/c8cy01796d.
- [11] 王云普, 袁昆, 裴小维. 聚 N-异丙基丙烯酰胺/纳米 SiO₂ 复合水凝胶的合成及溶胀性能[J]. *高分子学报*, 2005, 8(4): 584-588.
- [12] 姜宇, 刘守信, 房喻, 等. 纳米 TiO₂/聚 N-异丙基丙烯酰胺复合水凝胶的合成及其表征[J]. *化学学报*, 2007, 65(21): 2437-2442.
- [13] Chen W H, Liao W C, Sohn Y S, et al. Stimuli-responsive nucleic acid-based polyacrylamide hydrogel-coated metal-organic framework nanoparticles for controlled drug release[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 82(8): 1870053-1870061.
- [14] Lu Q F, Yu J, Gao J Z, 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] Wan Y, Guo Z R, Jiang X L, et al. Quasi-spherical silver nanoparticles: aqueous synthesis and size control by the seed-mediated lee-meisel method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394: 263-268.
- [16] 胡建强, 吴继红, 任斌, 等. 纯化学还原方法制备银纳米棒及其 SERS 活性[J]. *光散射学报*, 2002, 13(4): 226-230.
- [17] Sau T K, Murphy C M. Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution[J]. *Langmuir*, 2004, 20(15): 6414-6420.
- [18] Cho E C, Camargo P H C, Xia Y N. Synthesis and characterization of noble-metal nanostructures containing gold nanorods in the center[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(6): 744-748.
- [19] Jin S P, Liu M Z, Chen S L, et al. A drug-loaded gel based on polyelectrolyte complexes of poly (acrylic acid) with poly (vinylpyrrolidone) and chitosan [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2010, 123(3): 463-470.
- [20] Wang W B, Wang A Q. Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly (sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(4): 1028-1036.

收稿日期: 2019-04-26

修稿日期: 2019-06-25