

# 多胺桥联聚倍半硅氧烷/壳聚糖蛇-笼型复合材料的制备及其对 Au(III) 的吸附性能研究

巩相君, 金梦, 赵志平, 孙昌梅, 曲荣君, 张盈

(鲁东大学 化学与材料科学学院, 山东 烟台 264039)

**摘要:**本研究以3-氯丙基三甲氧基硅烷(CPTS)、乙二胺(EDA)和二乙烯三胺(DETA)为原料,制备两种单体B-DETA-m和B-EDA-m,然后将桥联单体与不同比例壳聚糖(CTS)反应,合成了EDA/CTS和DETA/桥联聚倍半硅氧烷(BPS)两个系列蛇-笼型复合材料。对复合材料进行了红外光谱、比表面积及孔隙度分析、扫描电镜等表征,考察了复合材料对Au(III)的吸附性能。结果表明,CTS的加入能够有效提高材料的吸附性能,其中拥有较丰富孔隙度和较大比表面积的EDA/CTS-30和DETA/CTS-30对Au(III)吸附能力最强。本研究为含CTS和BPS的新型吸附剂、色谱柱等材料的研发提供了理论依据,可应用于污水处理,对后续环境治理研究具有积极意义。

**关键词:**多胺桥联聚倍半硅氧烷;壳聚糖;蛇-笼型复合材料;吸附;Au(III)

**中图分类号:** O636.1; X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2024)01-0001-08

山东半岛地处黄河流域下游,是黄河流域发展动力格局“五极”之一。山东省政府明确指出,提升黄河生态系统功能,加强黄河下游生态保护修复和环境综合治理,对充分发挥山东半岛的龙头作用、推动沿黄地区中心城市及城市群高质量发展具有重要意义。山东半岛拥有全国三分之一的黄金储量,其中胶东地区是世界第三大金矿区,黄金产量居全国之首。金矿在开采和选矿工艺中需要大量的水,由此产生的废水中含有大量金属元素和化学物质,其中包含金、银等贵金属。为避免对环境及生态系统造成污染,废水在排放前需经纯化处理,达标后才能进行水资源的二次利用<sup>[1-3]</sup>。其中,汞、铅等金属用沉淀、膜分离等方法去除,而金、银等贵金属需要分离、富集回收后加以利用。

吸附法是对金、银等贵金属分离富集的有效方法。吸附剂对目标物吸附效率的高低更多地依赖于骨架材料的结构及螯合功能基的种类。壳聚糖(CTS,全称聚-β-(1,4)-D-氨基葡萄糖)是天然多糖甲壳素的重要衍生物,是目前储量仅次于纤维素的天然高分子材料。CTS被人们称为“来自海洋的糖”,它广泛存在于虾、蟹等甲壳类

动物壳中,在山东半岛沿海一带储量极为丰富。作为一种典型的环保材料,CTS因其良好的生物降解性、生物相容性、抗菌活性和无毒等特性而备受关注,被广泛应用于食品工业、医药、印染、造纸及固定化材料等领域。此外,因结构中存在-NH<sub>2</sub>和-OH基团,CTS也被认为是一种极具潜力的吸附材料,在环保领域有极大的应用前景<sup>[4-6]</sup>。

CTS在吸附金属离子时主要通过如下两种机理<sup>[7-8]</sup>:一是在中性溶液中通过游离-NH<sub>2</sub>中N原子上的孤对电子与金属离子螯合;二是在酸性溶液中通过质子化的-NH<sub>2</sub>与金属离子进行静电吸引或离子交换,从而达到分离富集金属离子的目的。然而在酸性溶液中使用,由于-NH<sub>2</sub>被质子化成-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,CTS基体不可避免地存在溶胀甚至溶解的现象。此外,较弱的机械强度也成为制约其进一步发展的缺陷。因此,人们通常使用适当的交联剂如戊二醛、甲醛、环氧氯丙烷等,对CTS进行交联改性以提高其物理机械性能<sup>[9-10]</sup>。然而,交联反应一般发生在-NH<sub>2</sub>上,交联CTS中吸附位点数量减少,导致CTS的吸附性能减弱。为此,人们又在交联CTS中引入另外

收稿日期:2023-09-18;修回日期:2023-11-15

基金项目:国家自然科学基金(52073135,51673089,51903114);山东省自然科学基金(ZR2020,ME066)

通信作者简介:孙昌梅(1975—),女,教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为功能高分子材料。E-mail: sunchangmei0535@126.com

的功能基以增加其吸附能力<sup>[11]</sup>,但新功能基的引入会造成 N 原子与金属离子螯合时的空间障碍,使改性 CTS 的吸附能力不能令人满意。

为了既不损失吸附位点,同时又具有良好的物理机械性能,制备“蛇-笼”型复合材料是一种有效的方法<sup>[12]</sup>。即选用合适的“笼”材料,将 CTS 困入其中,可以不消耗吸附位点,从而保持 CTS 的良好吸附性能。

桥联聚倍半硅氧烷(BPS)是一类新型有机-无机杂化材料,具有良好的热稳定性、结构刚性、韧性和强度,可通过简单的溶胶-凝胶法制取<sup>[13]</sup>。此外,所得 BPS 材料的性质,如孔径、孔隙率和表面功能性等可以通过改变反应或加工条件来控制,从而获得高比表面积的气凝胶、干凝胶或无孔聚合物。近年来,本课题组通过溶胶-凝胶法制备了一系列含有软长链桥联基团的二乙烯三胺桥联聚倍半硅氧烷(DETA-BPS)吸附材料<sup>[14-18]</sup>,这些吸附材料对 Hg(II)、Cu(II)、Au(III)等金属离子展现出优异的吸附能力,是理想的“笼”材料。而其中金作为一种贵金属具有回收意义,并且具有不可替代的优良性能,广泛应用于医疗器械、电子信息等行业<sup>[19]</sup>。

本研究分别采用乙二胺和 DETA-BPS 作为笼材料,与 CTS 复合制备新型多胺桥联 BPS/CTS 蛇-笼型复合材料。“笼”型结构能够保护 CTS 为金属离子的吸附提供更多的吸附位点,并选择贵金属 Au(III)离子来测试所得复合材料的吸附能力。通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)等手段对新型多胺桥联 BPS/CTS 蛇-笼型复合材料的吸附性能和形貌进行了研究。研究表明,该复合材料良好的吸附性能为 CTS 和 BPS 材料在污水无害化、污水资源化处理等方面的应用提供了有价值的参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

本研究所用材料为正硅酸乙酯(TEOS)、3-氯丙基三甲氧基硅烷(CPTS)、乙二胺(EDA)、二乙烯三胺(DETA)、无水乙醇、NH<sub>4</sub>F、壳聚糖(CTS)、氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O)(曲阜市万达化工有限公司)。

本研究所用仪器为 MAGNA 550 傅里叶红外

光谱仪(美国 Nicolet 公司)、JSF-5600LV 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司)、GBC932 型原子吸收分光光度计(澳大利亚 GBC 公司)、ASAP2020 型比表面及孔隙度分析仪(美国 Micromeritics 公司)以及 Vario EL cube 元素分析仪(德国 Elementar 公司)。

### 1.2 桥联单体的合成

EDA 和二乙烯三胺桥联单体 B-EDA-m 和 B-DETA-m 的合成参见文献[14]。其中,B-EDA-m 的典型合成过程为:将 22 mL(92 mmol) CPTS、3 mL(46 mmol) EDA 与 100 mL 乙醇在三颈烧瓶中混合;在 N<sub>2</sub> 气氛下,将混合物温度提高到 85 °C,机械搅拌 12 h,得到 EDA 桥联单体的乙醇溶液,所得产物简称为 B-EDA-m。DETA 桥联单体 B-DETA-m 合成过程类似,合成中使用 5 mL(46 mmol) DETA 代替 3 mL 的 EDA。

### 1.3 复合材料 BPS/CTS 的合成

图 1 为 BPS/CTS 蛇-笼型复合材料的合成路线。由图 1 可见,主要通过 1.2 节中合成的桥联单体 B-DETA-m 和 B-EDA-m 的水解缩聚,使单体与 CTS 相结合,从而形成蛇-笼型复合材料。

DETA-BPS 和 EDA-BPS 系列样品制备的具体步骤如下。

1) 将 8 mL B-DETA-m 或 B-EDA-m 加入 20 mL 乙醇中,再加入 1 mL 1 mol·L<sup>-1</sup>的 HCl、2 mL 0.014 g·L<sup>-1</sup>的 NH<sub>4</sub>F 溶液和适量的水,室温下自然凝胶;用稀氨水、H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 依次洗涤,室温晾干,将干燥后的样品用无水 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(300 mL)作溶剂抽提 72 h,并于 60 °C 真空干燥箱干燥。作为空白对比材料,标记为 DETA-BPS 和 EDA-BPS。

2) 将 8 mL B-DETA-m 或 B-EDA-m 加入 20 mL 乙醇中,边搅拌边逐滴加入适量 CTS 溶液(12 g·L<sup>-1</sup>),使桥联单体与 CTS 质量之比分别为 50:1、40:1、30:1、20:1 和 10:1;再加入 1 mL 1 mol·L<sup>-1</sup>的 HCl、2 mL 0.014 g·L<sup>-1</sup>的 NH<sub>4</sub>F 溶液和适量的水,室温下自然凝胶;用稀氨水、H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 依次洗涤,室温晾干,将干燥后的样品用无水 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(300 mL)作溶剂抽提 72 h,并于 60 °C 真空干燥箱干燥。所得样品标记为 DETA(EDA)/CTS-x(x 分别取 50、40、30、20、10)。

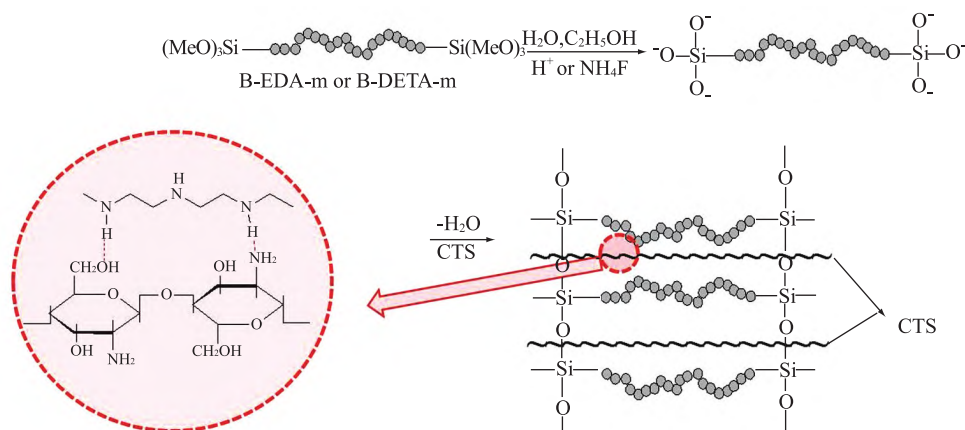


图 1 BPS/CTS 蛇-笼型复合材料的制备过程

Fig. 1 Preparation process of BPS/CTS snake-cage composites

#### 1.4 材料吸附性能测定

在 20 mL  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  (由  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Au(III) 溶液所制得) 的 Au(III) 溶液中加入 20 mg 吸附材料, 置于  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温振荡箱里振荡 48 h, 之后取上层清液, 用原子吸收分光光度计测定吸附后溶液中 Au(III) 的浓度, 并计算吸附量。每个吸附量数据测 3 次, 并取平均值。吸附量的计算公式如下:

$$q = (C_0 - C_e) \frac{V}{W},$$

式中,  $q$  为吸附量 ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $V$  为金属离子溶液体积 (mL),  $W$  为吸附材料质量 (g),  $C_0$  和  $C_e$  为吸附前后金属离子的浓度 ( $\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析

图 2 和图 3 分别为 EDA 系列和 DETA 系列样品的傅里叶红外光谱图。由图 2 可见: 在  $1097$  和  $1021 \text{ cm}^{-1}$  附近处出现 Si-O-Si 的对称和不对称伸缩振动吸收峰,  $696 \text{ cm}^{-1}$  左右处出现 Si-O-Si 的弯曲振动吸收峰; 在  $2936 \text{ cm}^{-1}$  附近处的特征吸收峰是由饱和 C-H 键的伸缩振动所产生的。由图 3 可知,  $3355 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰是 N-H 键和 -OH 的伸缩振动所生成的, 并且随着 CTS 含量的增加, 各特征峰的强度逐渐增大, 说明材料中所含 N-H 增多, 证明了 CTS 复合材料的

形成<sup>[20]</sup>。

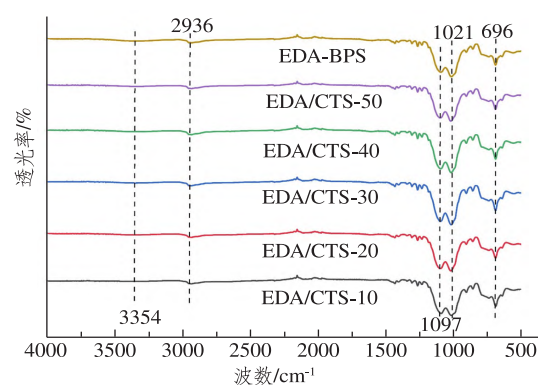


图 2 EDA 系列样品的傅里叶红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of EDA-series samples

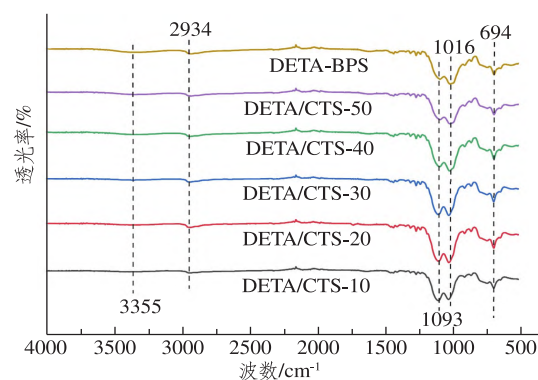


图 3 DETA 系列样品的傅里叶红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of DETA-series samples

### 2.2 孔径分析

图 4 为材料的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线, 根据吸附等温线 (BDDT) 分类得知, 复合材料都属于 IV 型<sup>[21]</sup>。样品的滞后回环形状相似, 均为 H3 型滞后回环, 由此可知, 样品中的孔大多由于片状粒子堆积

而造成。此外,复合材料均在相对压力为 0.8 左右开始分开,说明样品中含有较多的大孔结构,图 5 的 BJH 孔径分布和表 1 所列的孔结构参数也证实了这一点。从表 1 中还可以看出:没加 CTS 前的 DETA - BPS 比表面积为  $15.23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;加入 CTS 后,DETA/CTS - 50 的 BET 比表面积升高到  $36.55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,但随着样品中 CTS 的量增多,样品的比表面积逐渐减小,直至 DETA 与 CTS 的质量比为 20: 1 时,测不

到材料中的孔结构。这是由于在没有 TEOS 做支撑材料的作用下,BPS 中的有机桥容易和 CTS 分子缠结,致使材料都团聚呈块状,很难测到孔结构。而 EDA 系列材料的 BET 比表面积则随着 CTS 的增多而逐渐提高,同样增长到 EDA 与 CTS 的质量比为 20: 1 时,测不到材料中的孔结构,因此,样品 EDA/CTS - 10、EDA/CTS - 20、DETA/CTS - 10 和 DETA/CTS - 20 实际为凝胶型的非孔材料。

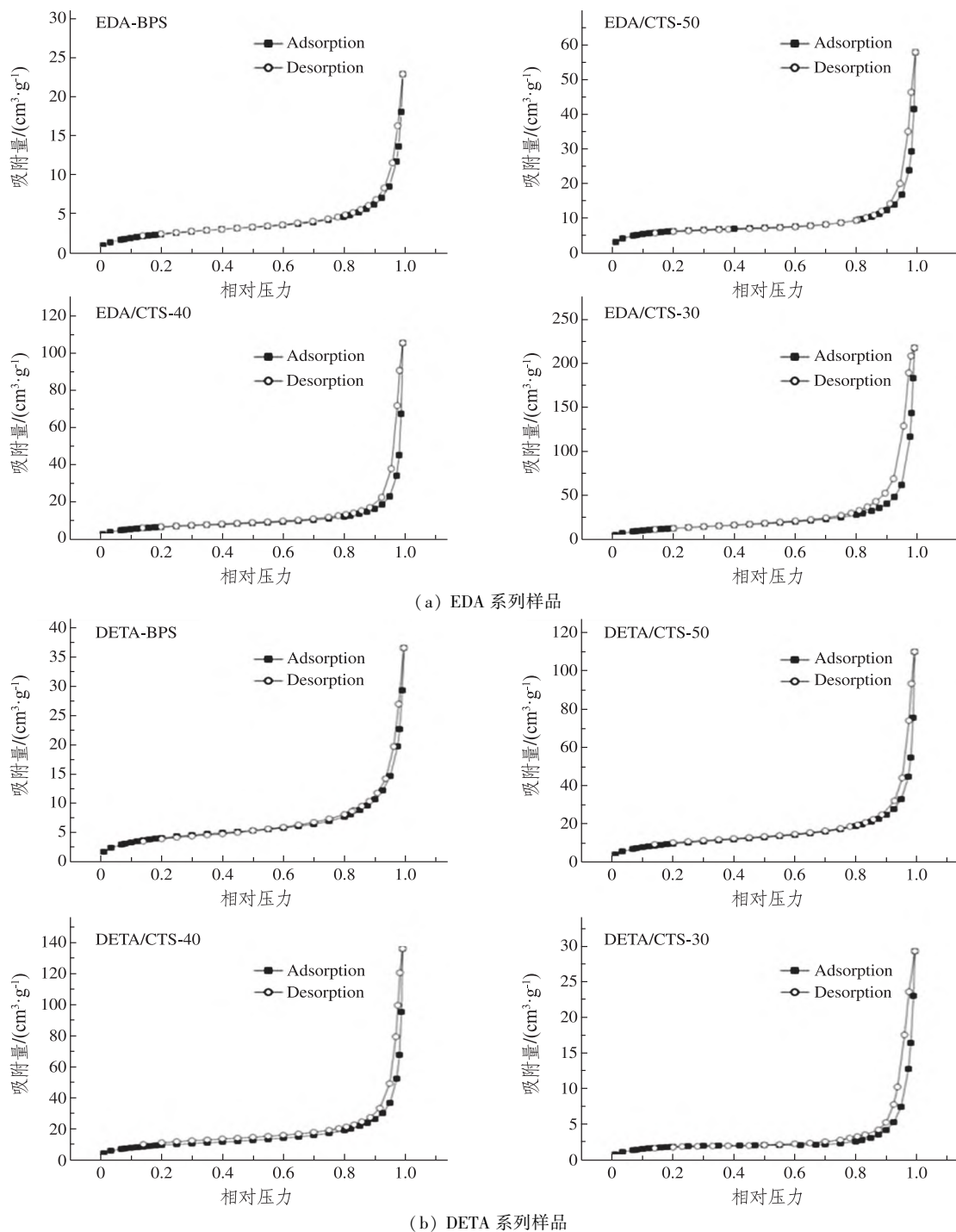


图 4 EDA 系列和 DETA 系列样品的  $\text{N}_2$  吸附 - 脱附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of EDA - series and DETA - series samples

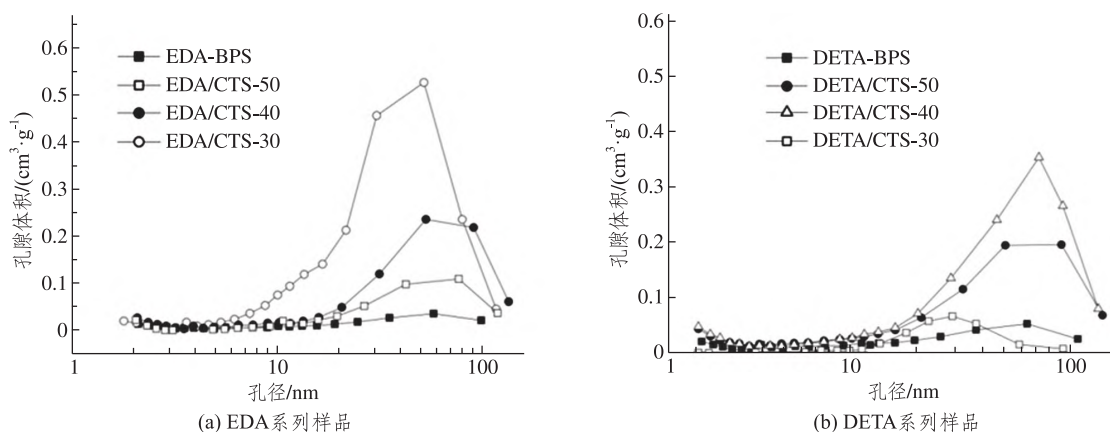


图 5 EDA 系列和 DETA 系列样品的 BJH 孔径分布

Fig. 5 BJH desorption pore size distributions in EDA - series and DETA - series samples

表 1 EDA 系列和 DETA 系列样品的孔结构参数

Tab. 1 Physical parameters of pore structures in EDA - series and DETA - series samples

样品	BET 比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BJH 解吸孔隙累积体积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BJH 解吸平均孔径直径/nm
EDA - BPS	8.87	0.04	17.2
EDA/CTS - 50	21.91	0.09	28.2
EDA/CTS - 40	24.53	0.16	29.8
EDA/CTS - 30	47.51	0.34	25.1
EDA/CTS - 20	—	—	—
EDA/CTS - 10	—	—	—
DETA - BPS	15.23	0.06	17.1
DETA/CTS - 50	36.55	0.17	21.9
DETA/CTS - 40	35.77	0.21	24.2
DETA/CTS - 30	6.72	0.05	32.8
DETA/CTS - 20	—	—	—
DETA/CTS - 10	—	—	—

### 2.3 扫描电镜 (SEM) 分析

图 6 为 EDA 系列样品的 SEM 图像。从图 6 可以看到:在 EDA 系列样品中,未加 CTS 的 EDA

-BPS 样品呈现小球状;加入 CTS 后,部分小球状结构被破坏,呈现疏松结构;随着 CTS 含量增加,小球状样品消失,样品呈块状,表面粗糙且疏松。

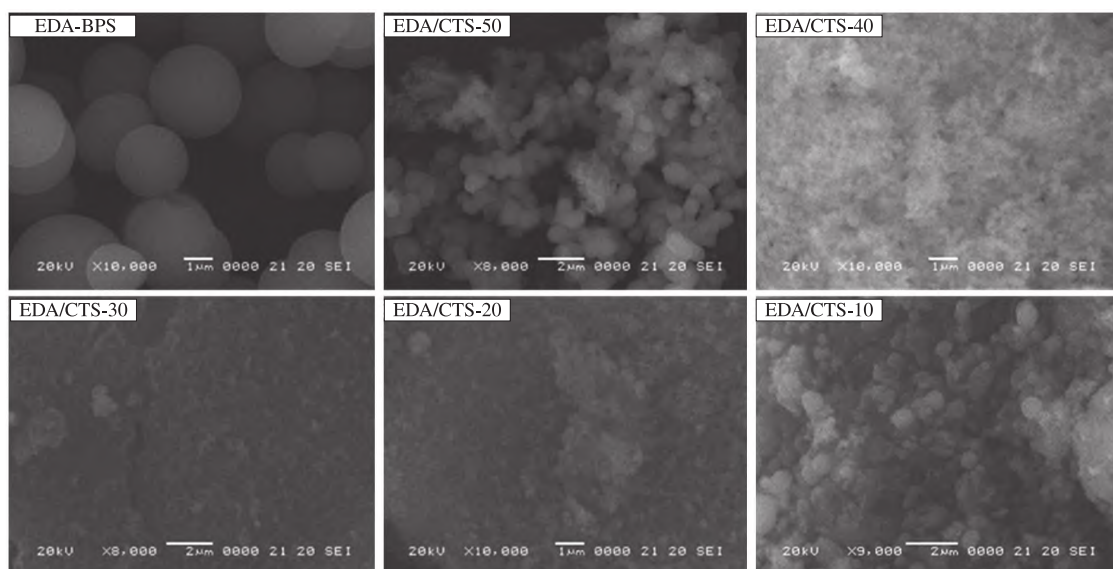


图 6 EDA 系列样品的 SEM 代表性图像

Fig. 6 Representative SEM images of EDA - series samples

图7为DETA系列样品的SEM图像,可以看到:未加CTS的DETA-BPS表面疏松,能明显看到孔结构;在加入CTS后,材料多呈块状,但比表面积较大的两个样品DETA/CTS-50和DETA/CTS-40外表较为疏松;当DETA与CTS的质量比达到30:1后,材料多呈凝胶块状,表面密实且有颗粒感。

#### 2.4 吸附性能研究

研究所得样品对Au(III)的吸附性能,结果见图8。从图8中可以看出,在复合了CTS之后,大多数样品对Au(III)的吸附量有不同程度的增加,说明CTS和BPS在吸附金属离子时存在协同作用。同时也可以看到,样品DETA/CTS-10对

Au(III)的吸附量相对于DETA-BPS偏低,这可能由其凝胶型结构所导致,含氮功能基被包裹在样品内部,没有孔道可供金属离子进入,致使其吸附量偏低。

对于吸附材料而言,除了材料的结构外,功能基团的含量是影响吸附性能高低的另一重要因素。本研究对各样品进行了元素分析测试,测试结果如表2所示。从表2可以看到,在没有添加CTS的EDA-BPS和DETA-BPS中,含氮功能基分别可达1.65%、2.09%,但是其对金离子的吸附量却不是最高(见图8),说明吸附材料的吸附性能除了与功能基占比有关之外,还与材料的结构尤其是孔结构密切相关,拥有较大孔隙度及比表面积

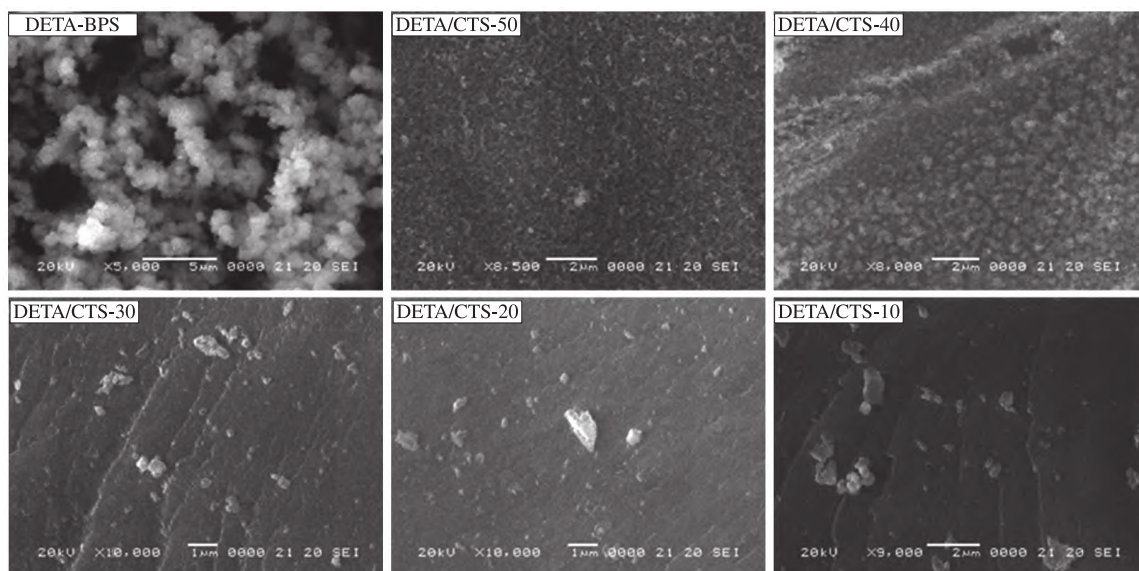


图7 DETA系列样品的SEM代表性图像

Fig. 7 Representative SEM images of DETA-series samples

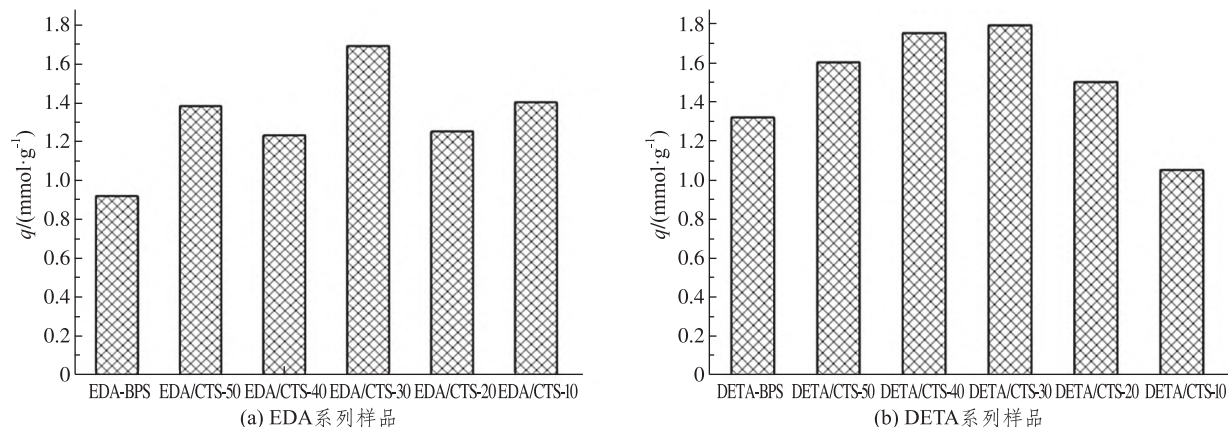


图8 EDA系列和DETA系列样品对Au(III)的饱和吸附量

Fig. 8 Saturated adsorption of Au(III) by EDA-series and DETA-series samples

表 2 EDA 系列和 DETA 系列样品元素分析数据  
Tab. 2 Elemental analysis data of the EDA - series and DETA - series samples

样品	$w_C/\%$	$w_H/\%$	$w_N/\%$	$q/w_N$
EDA - BPS	30.83	5.12	1.65	0.56
EDA/CTS - 50	31.17	4.96	1.43	0.97
EDA/CTS - 40	29.97	4.90	1.32	0.93
EDA/CTS - 30	28.69	5.01	1.38	1.22
EDA/CTS - 20	29.10	4.91	1.31	0.95
EDA/CTS - 10	31.26	5.01	1.55	0.90
DETA - BPS	27.18	5.17	2.09	0.63
DETA/CTS - 50	31.82	5.52	1.56	1.03
DETA/CTS - 40	29.70	5.28	1.79	0.98
DETA/CTS - 30	55.85	11.14	1.91	0.94
DETA/CTS - 20	25.95	4.82	1.68	0.89
DETA/CTS - 10	24.71	4.91	1.48	0.71

本研究进一步计算了饱和吸附量与氮元素质量分数的比值  $q/w_N$ ,以比较各样品中含氮功能基利用率的高低,结果列入表 2 中。结合表 1 中的孔结构参数可以看出,拥有较丰富孔隙度和较大比表面积样品如 EDA/CTS - 30、DETA/CTS - 50,其含氮官能团的利用率最高,而凝胶型的样品含氮官能团被包裹其中,难以被利用,这说明在设计制备吸附材料时,材料的孔结构是必须考虑的重要因素。

## 2.5 制备材料对 Au(III) 吸附性能的比较

表 3 显示了 EDA/CTS - 30、DETA/CTS - 30 和其他文献制备的吸附剂对 Au(III) 的吸附能力。由表 3 可知,本文制备的吸附剂 EDA/CTS - 30、DETA/CTS - 30 具有更高的吸附能力。由于 CTS 原料来源简单且符合绿色化学理念,该研究可以为未来污水处理提供可行依据。

表 3 EDA/CTS - 30、DETA/CTS - 30 和其他吸附剂对 Au(III) 的吸附能力的比较

Tab. 3 Comparison of the adsorption capacity of EDA/CTS - 30, DETA/CTS - 30 and other adsorbents for Au(III)

吸附剂	饱和吸附量/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	来源
EDA/CTS - 30	1.700	本文
DETA/CTS - 30	1.800	本文
赤霉菌 SRD49	0.755	[22]
甲醛废纸 - 聚乙烯亚胺 - b - 环糊精 (DAWP - PEI - b - CD)	1.227	[23]
还原性纤维素气凝胶	1.227	[24]
表氯醇/硫酸改性多孔藻酸盐	0.940	[25]
含巯基 - 1,3,4 - 噻二唑的 Zr - MOF	1.533	[26]

## 3 结论

本研究将桥联单体 B - DETA - m、B - EDA - m 和 CTS 相结合,制备一类新型蛇 - 笼型复合材料。对材料的孔结构分析表明,加入适当的 CTS 后,材料的比表面积和孔隙度均有不同程度的增加。当 BPS 与 CTS 的质量比是 20: 1 时,材料中的孔结构消失,复合材料呈凝胶状,这是由于 CTS 黏度较大,且在没有 TEOS 做支撑材料的条件下,有机桥容易缠结,致使材料呈凝胶状,很难测到孔结构。吸附实验表明,此类蛇 - 笼型复合材料对 Au(III) 具有良好的吸附性能,其中,拥有较丰富孔隙度和较大比表面积的样品 EDA/CTS - 30 和 DETA/CTS - 30 对 Au(III) 吸附能力最强。本研究为含 CTS 和 BPS 的新型吸附剂、色谱柱等材料的研发提供了崭新思路,为其在污水无害化、污水资源化处理等方面的应用提供了理论依据。

### 参考文献:

- [1] 房平,马云,申杰,等. 延河流域水生态环境存在问题及对策[J]. 人民黄河,2022,44(1):80-82.
- [2] 郜国明,田世民,曹永涛,等. 黄河流域生态保护问题与对策探讨[J]. 人民黄河,2020,42(9):85.
- [3] FENG Y G, ZHU A K, LIU P, et al. Coupling and coordinated relationship of water utilization, industrial development and ecological welfare in the Yellow River Basin, China[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 379:134824.
- [4] CARVALHO V V L, GONCALVES J O, SILVA A, et al. Separation of anthocyanins extracted from red cabbage by adsorption onto chitosan films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131:905-911.
- [5] JULIANA M N D S, PEREIRA C R, FOLETTI E L, et al. Alternative synthesis for  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131:301-308.
- [6] WANG W, ZHAO Y L, YI H, et al. Pb(II) removal from water using porous hydrogel of chitosan - 2D montmorillonite[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 128:85-93.
- [7] SUTIRMAN Z A, RAHIM E A, SANAGI M M, et al. New efficient chitosan derivative for Cu(II) ions removal:

- characterization and adsorption performance[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 153:513 – 522.
- [8] GALHOUM A A, HASSAN K M, DESOUKY O A, et al. Aspartic acid grafting on cellulose and chitosan for enhanced Nd(III) sorption[J]. Reactive and Functional Polymers, 2017, 113:13 – 22.
- [9] BABAKHAI A, SARTAJ M. Removal of Cadmium(II) from aqueous solution using tripolyphosphate cross-linked chitosan[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103842.
- [10] LIU S, LI X N, LI T, et al. Synthesis of modified chitosan gel beads and adsorption performance of Cu(II)[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2020, 231(6):302.
- [11] ZETTY A S, MOHD M S, KHAIRIL J A K, et al. Chitosan-based adsorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions[J]. Malaysian Journal of Analytical Science, 2018, 22(5): 839 – 850.
- [12] LIU C, ZHANG Y H, AN Q. Functional material systems based on soft cages[J]. Chemistry – An Asian Journal, 2021, 16(10): 1198 – 1215.
- [13] YAMAMOTO K, OHSHITA J, MIZUMO T, et al. Preparation of hydroxyl group containing bridged organosilica membranes for water desalination [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 156:396 – 402.
- [14] SUN C M, LI C X, QU R J, et al. Syntheses of diethylenetriamine-bridged polysilsesquioxanes and their structure-adsorption properties for Hg(II) and Ag(I) [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 240:369 – 378.
- [15] SUN C M, ZHANG C F, LI C X, et al. Syntheses of polyamine-bridged polysilsesquioxanes hybrid materials combining sol-gel processing and molecular imprinting applied to selective adsorption for copper[J]. Materials Chemistry Physics, 2015, 153:307 – 315.
- [16] ZHANG C F, JIN M, SUN C M, et al. Synthesis of polyamine-bridged polysilsesquioxanes and their adsorption properties for heavy metal ions[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017, 36(4): 1089 – 1099.
- [17] DONG C C, GUO P, SUN C M, et al. Cu(II)/Zn(II) – assisted assembly approach to prepare highly porous diamine/triamine-bridged polysilsesquioxanes with desirable adsorption properties[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 290:109671 – 109681.
- [18] JIN M, FU R, SUN C M, et al. Pore structure control factors of polyamine-bridged polysilsesquioxanes by sol-gel method and their structure-adsorption properties for Au(III) [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2018, 19(1): 569 – 580.
- [19] BISWAS F B, RAHMAN I M M, NAKAKUBO K, et al. Highly selective and straightforward recovery of gold and platinum from acidic waste effluents using cellulose-based bio-adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 410:124569.
- [20] CHEN L Y, TANG J I, ZHANG X Y, et al. A novel benzothiazole modified chitosan with excellent adsorption capacity for Au(III) in aqueous solutions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 1918 – 1926.
- [21] MAGHSOUDI H, AIDANI A. Experimental adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on STT zeolite: comparison with high-and pure-silica zeolites [J]. Adsorption, 2017, 23(7/8): 963 – 969.
- [22] SHAH K R, DUGGIRALA S M, TIPRE D R, et al. Mechanistic aspects of Au(III) sorption by Aspergillus terreus SRD49 [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 80:46 – 51.
- [23] LIU F L, HUA S, HU Q Y, et al. Investigating the adsorption behavior and mechanism of Eu(III) and Au(III) on  $\beta$  – cyclodextrin/polyethylenimine functionalized waste paper[J]. Cellulose, 2022, 29(3): 1807 – 1820.
- [24] WENG R G, CHEN G H, LIU Y F, et al. Adsorption and reduction behavior and mechanism of Au(III) on reductive cellulose-based aerogel [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 178:204 – 213.
- [25] GAO X P, LIU J, LI M Y, et al. Mechanistic study of selective adsorption and reduction of Au(III) to gold nanoparticles by ion-imprinted porous alginate microspheres [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385:123897.
- [26] WANG C, LIN G, ZHAO J L, et al. Enhancing Au(III) adsorption capacity and selectivity via engineering MOF with mercapto – 1,3,4 – thiazazole[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388:124221.

(下转第75页)



cells (NK cells) was established. Firstly, the boundary behavior of the system was analyzed, the equilibria of the system were completely classified, the local stability of the equilibria were discussed, and the existence of periodic solution was verified numerically. Finally, the role of NK cells on oncolytic virotherapy was examined. The numerical simulation results are as follows. a) The whole tumor population is inversely proportional to the viral infection rate, proportional to the tumor growth rate. b) For the parameters related to NK cells, the larger the inflow rate of NK cells from lymph nodes, the smaller the final tumor; if the proliferation of NK cells is produced, the tumor will eventually become larger compared with no NK proliferation when the proliferation rate is relatively small, which implies that small proliferation rate of NK cells has a negative effect on treatment. However, the tumor and oncolytic viruses will be completely eliminated when the proliferation rate of NK cells is too high.

**Keywords:** oncolytic virus; natural killer cells; mathematical model; viral replication

(责任编辑 李秀芳)

(上接第 8 页)

**Abstract ID:** 1673 - 8020(2024)01 - 0001 - EA

## Preparation of Polyamine-bridged Polysilsesquioxane/Chitosan Snake-cage Composites and the Adsorption Properties for Au(III)

GONG Xiangjun, JIN Meng, ZHAO Zhiping, SUN Changmei, QU Rongjun, ZHANG Ying

(School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264039, China)

**Abstract:** The monomers B - DETA - m and B - EDA - m were prepared from 3 - chloropropyltrimethoxysilane (CPTS), ethylenediamine (EDA) and diethylenetriamine (DETA). Two series of snake-cage composites, EDA/CTS and DETA/BPS, were synthesized by reacting bridging monomers with different ratios of chitosan (CTS). The composites were characterized by infrared spectroscopy, specific surface area and porosity analysis, and scanning electron microscopy to investigate the adsorption properties of the composites for Au(III). The results show that the addition of CTS can effectively improve the adsorption performance of the materials, among which EDA/CTS - 30 and DETA/CTS - 30, which possess richer porosity and larger specific surface area, have the strongest adsorption capacity for Au(III). This work has provided a theoretical basis for the development of new adsorbents, adsorption columns and other materials containing CTS and BPS, which can be applied to the sewage treatment, and is of positive significance to the subsequent research on environmental treatment.

**Keywords:** polyamine-bridged polysilsesquioxane; chitosan; snake-cage composites; adsorption; Au(III)

(责任编辑 顾建忠)