

β -环糊精聚合物与取代水杨酸、3-羟基-2-萘甲酸超分子配合物的构筑及其电流变性能*

高子伟 赵晓鹏** 孙 平 司 刚

(①西北工业大学电流变技术研究所 141[#], 西安 710072; ②陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

摘要 从化学设计的观点出发, 研究了环糊精聚合物形成超分子配合物的性能. 采用“固相自组装技术”合成了 6 种 β -环糊精聚合物(β -CDP)与取代水杨酸及 3-羟基-2-萘甲酸的超分子配合物, 并利用 NMR, FT-IR, UV-vis 和荧光分析等技术对形成超分子配合物的组成和结构进行了表征. 分别采用所合成的超分子配合物与二甲基硅油配制了电流变液. 在 4 kV/mm 的直流电场作用下, 超分子配合物较 β -CDP 电流变活性提高了 34%~72%, 且以 β -CDP/3-羟基-2-萘甲酸超分子配合物电流变液的屈服应力为最高, 可达 9.8 kPa; 同时发现, 变更不同客体分子也可对超分子配合物电流变材料的流变效应起到调节作用, 当水杨酸苯环上含有其他取代基时, 取代基的位置及其数量对相应超分子配合物电流变液的力学响应性具有微调节作用, 并由材料的介电性能测试得到证实.

关键词 电流变液 β -环糊精聚合物 取代水杨酸 3-羟基-2-萘甲酸 超分子配合物

电流变液作为一种新颖的智能型软物质, 主要源于外加电场的作用下, 介电粒子发生极化(内部极化及界面极化等)而实现了流体与类固体之间的连续、可逆转变, 因而受到人们的长期关注^[1~4]. 近年来, 研究者们已经发现分散粒子具有较大的介电常数、一定的电导率和介电损耗可作为物理参数用于电流变材料的设计^[5~7]. 为此, 我们曾利用 Sol-gel 法制备了系列锐钛矿型掺杂稀土改性 TiO₂ 微粒, 发现由其与二甲基硅油组成的电流变液在力学性能和介电性能上

均获得大幅提高和改善, 并通过控制掺杂稀土的量实现了对材料介电行为和流变学响应性的调控^[8]; 利用高岭土与羧甲基淀粉所形成的有机/无机杂化电流变材料获得了流变学性能及介电性能均优于两者的材料, 并显示出很好的抗沉降性能^[9]; 采用聚苯胺/蒙脱土纳米复合材料配制的电流变液, 可通过聚苯胺和蒙脱土两种组分在纳米尺度上相互交错, 以使材料兼有无机材料极性大及有机材料比重小、质地软、抗沉降稳定性好的优点, 并在提高电流变液的力学

2003-12-19 收稿, 2004-03-15 收修改稿

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 59832090)、国家杰出青年科学基金项目(批准号: 50025207)和国家“八六三”计划(2001AA327130)资助

** 联系人, E-mail: xpzha@nwpu.edu.cn

行为以及抗沉降性能方面给出一种新的尝试^[10],但众多的努力仍然使电流变液体系的各项性能指标与现实需要存在差距,从而迫使人们不得不考虑材料的结构设计.然而如何用化学方法设计并制作高性能电流变材料则仍是未解决的难题.

环糊精(CD)及其衍生物具有良好的疏水空腔,可作为分子受体与许多有机分子形成超分子配合物,从而成为超分子化学研究的热点之一^[11-14].有关环糊精及其衍生物在生物技术、色谱分离、食品、医药以及环境保护等方面的应用已有报道^[15-17].然而,将 β -环糊精及其超分子配合物用于电流变液尚少见报道^[18,19].由于环糊精的空腔可以提供与模型底物结合的空间,当底物与环糊精形成超分子配合物后,其光、电、磁等物理性能在特定情况下有可能发生改变,因此,本文以 β -CDP为主体,利用核磁共振、红外及荧光分析等技术对形成超分子配合物的组成和结构进行了探讨,并通过3-羟基-2-萘甲酸及不同取代水杨酸与 β -CDP所形成的超分子配合物作为电流变液的分散相(见图1),研究了3-羟基-2-萘甲酸和不同取代水杨酸对电流变液性能的影响.实验结果表明,通过主-客体之间形成的超分子配合物及客体分子的基本骨架选择可对环糊精聚合物电流变液的流变性能起到主调控作用,而对于给定客体分子基本骨架的水杨酸衍生物而言,其苯环上的取代基、取代基的位置及其数量对主体电流变液的流变性能仅有微调作用.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

FT-IR在EQUINO×55型红外光谱仪上测定,KBr

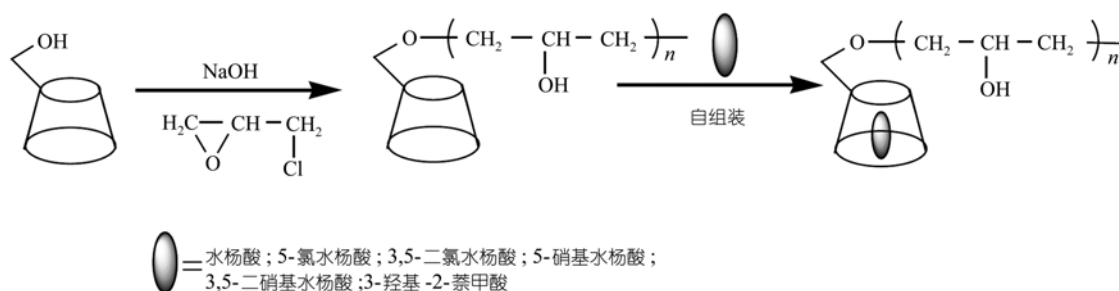


图1 β -CDP及其与取代水杨酸、3-羟基-2-萘甲酸超分子配合物制备简图

压片.¹³C NMR和¹H NMR谱用VARIAN INOVA 400型核磁共振仪测定(TMS为内标, β -CD和 β -CDP均以D₂O为溶剂,3-羟基-2-萘甲酸以CDCl₃为溶剂).电子吸收光谱用UV-vis TU-1901型电子吸收光谱仪测定.荧光光谱用PE LS50B荧光/磷光发光仪测定,其中所测样品均在 $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$,发射狭缝 $S_{\text{em}} = 10 \text{ nm}$ / $S_{\text{ex}} = 3.5 \text{ nm}$ 时进行.电流变液的流变学性能由自制的测试仪^[5]测定.用GYW-010型直流电源产生高压,调节范围为0~10 kV.用WK-4225型LCR介电测试仪测量电流变液的静态介电性能.

β -环糊精、取代水杨酸及3-羟基-2-萘甲酸均为市售分析纯试剂.

1.2 β -环糊精聚合物的合成

1.2.1 β -环糊精水溶性聚合物的合成 采用改进的Renard等^[17]的方法进行合成,得到水溶性 β -环糊精聚合物.如定义交联度为一个环糊精分子所含环氧氯丙烷的分子数,则由元素分析结果便可确定所得聚合物的平均摩尔交联度为2.86(元素分析: C 46.69%; H 7.71%).

1.2.2 β -环糊精水不溶性聚合物的合成 采用改进的苏小笛等^[20]的方法进行合成,可得不溶性 β -环糊精聚合物.所得聚合物的平均摩尔交联度为8.01(元素分析: C 49.56%; H 7.67%).

1.3 β -环糊精聚合物与取代水杨酸、3-羟基-2-萘甲酸的超分子作用

1.3.1 β -环糊精聚合物与取代水杨酸、3-羟基-2-萘甲酸超分子配合物的合成 准确称取4.0000 g β -环糊精聚合物粉末,分别混入0.0018~0.0182 g各取代水杨酸及3-羟基-2-萘甲酸,机械研磨3.5 h,进行固相

组装, 得到超分子配合物, 对应图 1 中取代水杨酸及 3-羟基-2-萘甲酸顺序分别记为 β -CDP-H₂Sal, β -CDP-5-Cl, β -CDP-3,5-Cl₂, β -CDP-5-NO₂, β -CDP-3,5-NO₂和 β -CDP-NA.

超分子配合物的另一制法为: 将 β -CDP 用水溶解或溶胀后, 加入取代水杨酸及 3-羟基-2-萘甲酸的乙醇饱和溶液, 浸泡过夜, 用乙醇沉析、洗涤、真空干燥后即可.

1.3.2 β -环糊精与取代水杨酸、3-羟基-2-萘甲酸超分子作用的电子吸收光谱分析 分别将各取代水杨酸和 3-羟基-2-萘甲酸溶于适量氯仿中, 然后平行分成两组, 其中一组分别加入二次蒸馏水, 而另一组分别加入与第一组等体积的 0.01 g/mL 水溶性 β -CDP 水溶液, 放置 24 h. 在 190~500 nm 范围内, 以水为参比, 分别测定各取代水杨酸和 3-羟基-2-萘甲酸在含 β -CDP 与否情况下水相溶液的电子吸收光谱, 其主要结果见图 5.

1.3.3 β -环糊精与 3-羟基-2-萘甲酸超分子作用的荧光分析及配合比 将适量的 β -CDP-NA 和 3-羟基-2-萘甲酸固体粉末, 分别以 $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, 发射狭缝 $S_{\text{em}} = 10 \text{ nm}/S_{\text{ex}} = 3.5 \text{ nm}$ 测定样品荧光吸收光谱, 结果见图 6.

将含 $1.95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 3-羟基-2-萘甲酸和分别含 $0, 5.05 \times 10^{-5}, 7.06 \times 10^{-5}, 1.01 \times 10^{-4}, 3.03 \times 10^{-4}, 5.05 \times 10^{-4}, 7.06 \times 10^{-4}, 1.01 \times 10^{-3}, 3.03 \times 10^{-3}, 5.05 \times 10^{-3}$ 和 $7.06 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 水溶性 β -CDP(交联度为 2.86)的乙醇水溶液, 混匀并放置 24 h. 分别以 $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, 发射狭缝 $S_{\text{em}} = 10 \text{ nm}/S_{\text{ex}} = 3.5 \text{ nm}$ 进行测定即得各样品溶液的荧光吸收光谱图. 采用荧光双

倒数法^[21], 以 $(F-F_0)^{-1}(F_0$ 为单纯 3-羟基-2-萘甲酸乙醇水溶液测得的相对荧光强度, 而 F 则为 β -CDP存在下 3-羟基-2-萘甲酸的相对荧光强度)对 $C_{\beta\text{-CDP}}^{-1}$ 作图, 由所得曲线可判断配合比和形成超分子配合物的生成常数, 结果见图 7.

1.4 电流变液的配制

将干燥的水杨酸和上述得到的不溶性 β -环糊精聚合物及其超分子配合物研细后, 以一定比例分散在二甲基硅油($\epsilon_f = 2.60 \sim 2.80$, $\rho = 0.9 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$, $\eta \approx 500 \text{ mPas}$ (25°C)并经 150°C/2 h 烘制处理)中, 分别以体积比为 39% 配制成电流变液, 待测.

2 结果讨论

2.1 β -环糊精聚合物与取代水杨酸、3-羟基-2-萘甲酸的超分子作用

从图 2 可知, 水溶性及不溶性聚合物分别在 102.6, 81.8, 73.6, 72.8, 61.0 附近均出现了归属为 C-1, C-4, C-2, C-3, C-5, C-6 的吸收峰, 与对应的 β -CD 非常接近; 在 71.2 和 63.0 附近均出现了归属为链状甘油基或缩水甘油基的吸收峰, 说明所合成的聚合物均保留了环糊精的腔体结构, 与文献报道^[17]比较一致.

图 3 分别为 β -CDP-NA, 3-羟基-2-萘甲酸和 β -CDP 在 7.0~9.0 ppm 范围内的¹H NMR 谱图. 由图可知, β -CDP-NA 在 7.14~8.35 ppm 范围内分别出现了归属为双取代萘环的质子峰, 与对应 3-羟基-2-萘甲酸的萘环质子相比, 整体向高场位移了约 0.06~0.25

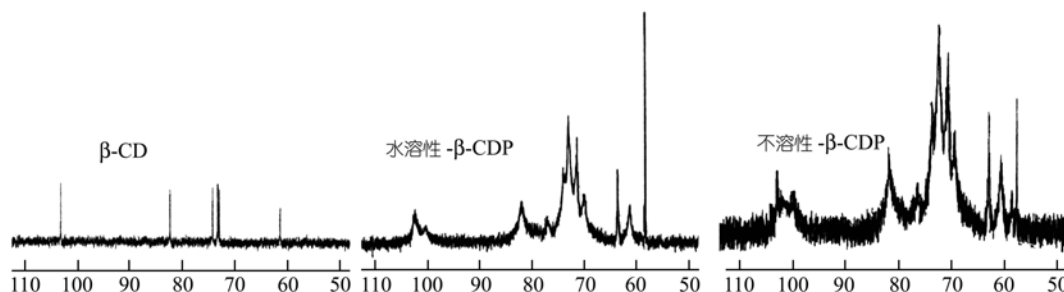
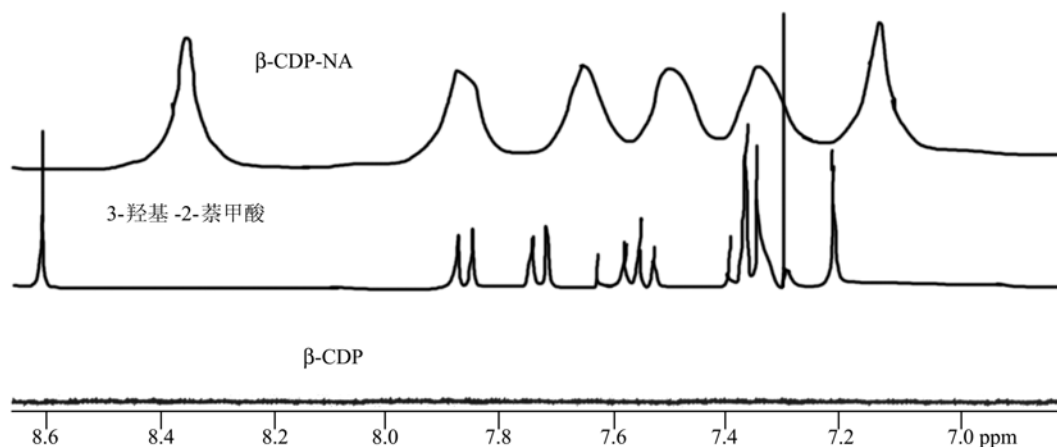


图 2 β -CD 和 β -CDP 的¹³C NMR 谱

图3 β -CDP-NA, β -CDP和3-羟基-2-萘甲酸的 ^1H NMR谱

ppm. 萘环上质子不同程度地移向高场, 是由于萘环进入腔体后, 其羟基可与CD腔口的羟基形成氢键而引起电荷转移, 使萘环上离域 π 电子密度减小, 因而造成了萘环上离域 π 电子对萘环质子的去屏蔽作用减小, 表明3-羟基-2-萘甲酸的萘环进入了CD腔体, 并形成了超分子配合物。

图4给出了 β -CD、不溶性 β -CDP及其与3-羟基-2-萘甲酸超分子配合物的红外光谱图。从图上可以看出, 聚合物与 β -CD的图谱非常相似。聚合物与对应的环糊精相比, 3440 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$)附近均出现强的—OH特征吸收, 1640 cm^{-1} ($\delta_{\text{O-H}}$)附近均出现—OH面内弯曲振动的吸收峰; 归属为环糊精特征的C—O—C键不对称振动和C—C/C—O键伸缩振动出现在 $1028\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ 附近($\nu_{\text{C-O}}$), 说明 β -环糊精聚合物保留了 β -CD的空腔结构, 这与核磁分析结果吻合。

与 β -CDP相比, β -CDP-NA所出现的吸收及其峰形与主体类似, 但 $\nu_{\text{C-O}}$, $\nu_{\text{S(O-H)}}$ 和 $\delta_{\text{O-H}}$ 的相对吸收强度均明显发生变化。如 β -CDP-NA中, $I_{\nu(\text{C-O})}$ 与 $I_{\nu(\text{O-H})}$ 的差值 ΔI_1 , $I_{\delta(\text{O-H})}$ 与 $I_{\nu(\text{C-O})}$ 的差值 ΔI_2 及 $I_{\nu(\text{C-O})}/I_{\delta(\text{O-H})}$ 分别为8.53, 3.74和0.88, 而与 β -CDP相对应的 ΔI_1 , ΔI_2 和 $I_{\nu(\text{C-O})}/I_{\delta(\text{O-H})}$ 却分别为5.69, 5.56和0.93, 可见形成超分子配合物后, CD内腔C—C/C—O键的极性已发生了改变, 进一步说明客体分子与CD之间的确存在着相互作用。其他取代水杨酸与 β -CDP作用后, 其FT-IR谱也出现类似的情况。

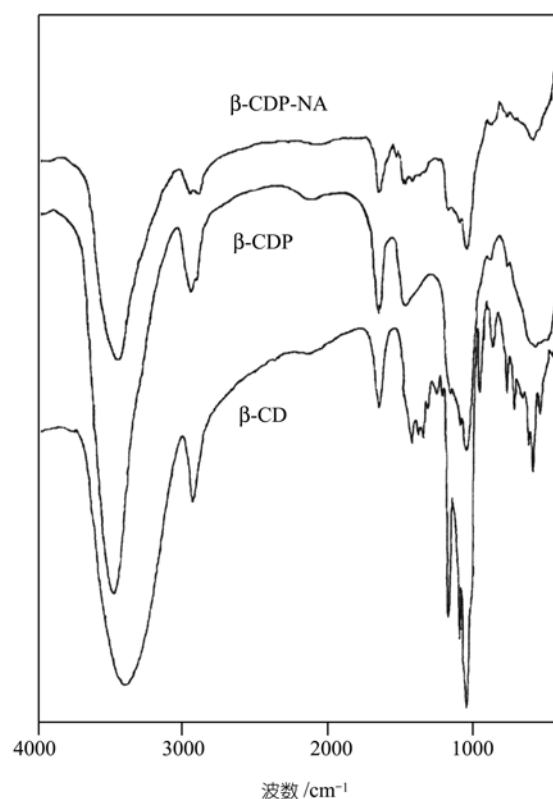
图4 β -CDP-NA, β -CDP和 β -CD的红外光谱

图5给出了 β -CDP与取代水杨酸、3-羟基-2-萘甲酸相互作用的电子吸收光谱。从图上可以看出, 各超分子配合物在 $198\sim 206\text{ nm}$ 附近出现归属为苯环 $\pi\text{-}\pi^*$

跃迁的强吸收带,与对应的取代水杨酸和 3-羟基-2-萘甲酸相比,多数有轻微红移(β -CDP-3,5- NO_2^2 -Sal 蓝移 4 nm),而在 296~372 nm 附近出现归属为 O—C=O 的 $n-\pi^*$ 吸收带则基本与对应的取代水杨酸和 3-羟基-2-萘甲酸一致. 另外,超分子配合物与客体相比,其在最大吸收波长处的吸光度增加了 0.05~1.21, 这些结果表明 β -CDP 与客体之间的确存在超分子作用. 显然,客体分子中极性较小的苯环或萘环进入了 CD 内腔,而将羧基及羟基留在了腔外,由于内腔的疏水作用,苯环或萘环周围的微环境的极性相对减小,因而使得 $\pi-\pi^*$ 吸收带发生了红移,同时由于环糊精对客体分子所具有的增敏作用,致使相应吸光度也发生了变化.

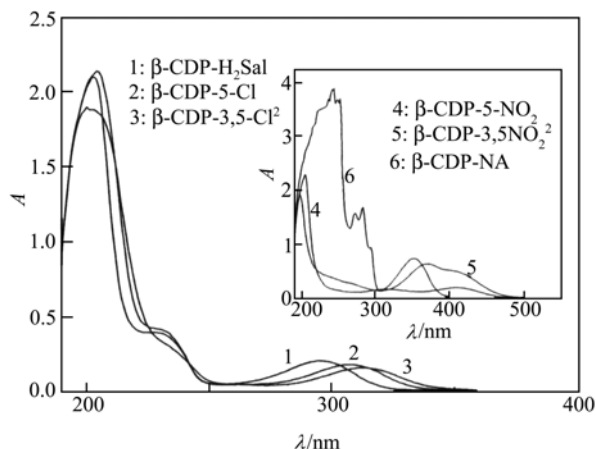


图 5 β -CDP 与取代水杨酸、3-羟基-2-萘甲酸超分子配合物的 UV-vis 光谱

3-羟基-2-萘甲酸作为含分子内氢键的荧光试剂^[22],在结构上又与其他水杨酸衍生物相似,因此,我们利用这一特点对不溶性和水溶性 β -CDP 分别与 3-羟基-2-萘甲酸形成的超分子配合物进行了荧光分析. 图 6 为不溶性 β -CDP 与 3-羟基-2-萘甲酸超分子配合物在 $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm 时的荧光发射光谱. 从图上可观察到最大发射波长发生了蓝移,由 515 移到 505 nm,且相对发射强度明显增大. 这可能是由于 3-羟基-2-萘甲酸分子进入 CD 内腔后,由于 CD 内腔的屏蔽作用使得 3-羟基-2-萘甲酸分子间相互碰撞引起的自猝灭降低所致,同时由于主-客体间存在相互作用而使发射

波长发生了蓝移. 同样,从图 7 可以看出,水溶性 β -CDP 与 3-羟基-2-萘甲酸在水溶液中荧光发射光谱也出现了与之类似的情况,这预示着水溶性或不溶性 β -CDP 中的 CD 空腔与 3-羟基-2-萘甲酸形成超分子配合物的配合比一致.

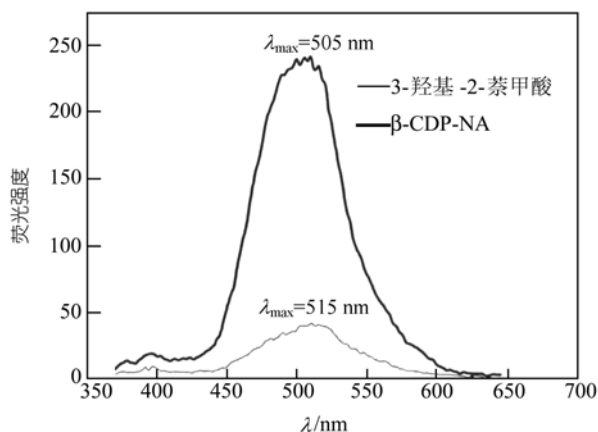


图 6 固态超分子配合物 β -CDP-NA 及 3-羟基-2-萘甲酸的荧光发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm)

实验发现,在 3-羟基-2-萘甲酸浓度保持不变的情况下,其相对荧光强度随着 β -CDP 浓度的增加而增加. 我们采用 Bright 小组^[21]报道的方法,即以 β -CDP 浓度的倒数为横坐标,相对荧光强度增量 $(F-F_0)$ 的倒数为纵坐标作图,可获得一良好直线(图 7),说明 3-羟基-2-萘甲酸与 β -CDP 中的 CD 空腔以 1:1 进行了配合,其形成超分子配合物的生成常数 $K = (1859 \pm 52) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,而 3-羟基-2-萘甲酸与 β -CD 的生成常数^[22] $K_0 = (1073 \pm 1) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,因此对于环糊精聚合物而言,由于高分子效应而使得其与客体形成的超分子配合物稳定性得到了提高.

2.2 β -环糊精聚合物构筑超分子化合物的电流变液性能

实验发现,绝对无水的 β -环糊精几乎不产生电流变效应,当 β -CD 与环氧氯丙烷形成的聚合物 β -CDP 在电场作用下则具有一定的电流变活性,因此 β -CDP 作为构筑超分子配合物的主体已具备了由客体分子对其电流变性能进行调节的条件.

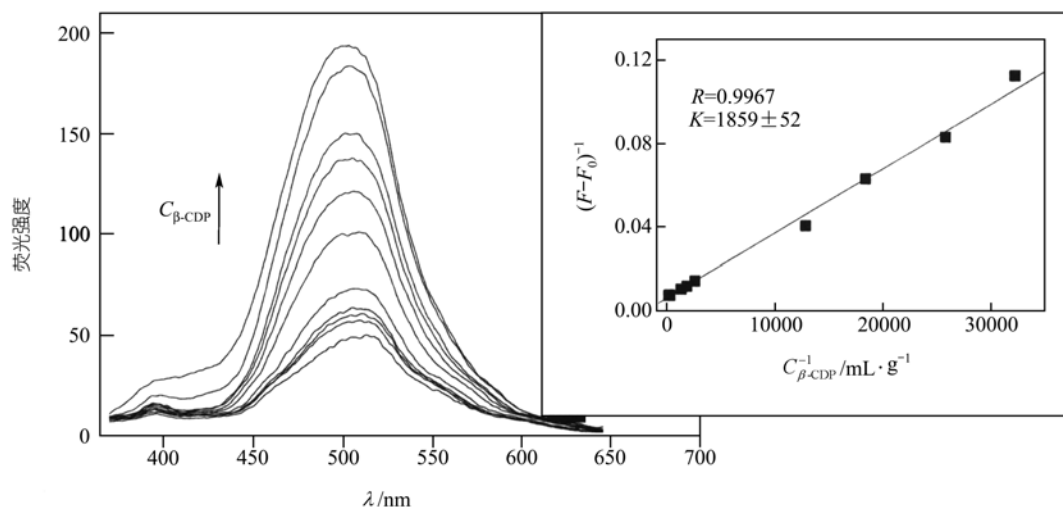


图 7 水溶液中 3-羟基-2-萘甲酸在不同浓度 β -CDP下的荧光发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=350\text{ nm}$)及其荧光双倒数图

就高分子电流变材料而言,当基体含有一些诸如羟基、羧基等极性基团时,一般会有利于颗粒的极化。因此,为了获得比主体性能更好的电流变材料,我们选择具有双功能团的取代水杨酸及 3-羟基-2-萘甲酸作为客体分子,然而,单纯水杨酸与二甲基硅油配制成电流变液后,不管其浓度多大,即使在很强的电场作用下,也无电流变效应。有趣的是,超分子配合物中尽管水杨酸的组装量仅是 β -CDP的 3%,但其在电场作用下却显示出比 β -CDP更强的电流变活性。

从图 8 可以看出,在 3 kV/mm 的直流电场作用下,体积比为 39% 的 β -CDP- H_2Sal 电流变液的屈服应力达 5.6 kPa ,比 β -CDP电流变液提高了近 40%。实验还发现,如果将超分子配合物再与水杨酸(β -CDP 的 3%)进行机械混合(β -CDP- $\text{H}_2\text{Sal}+\text{H}_2\text{Sal}$),可明显观察到电流变活性急剧下降,甚至低于 β -CDP的电流变活性,这说明在电场作用下,留在腔外的或简单进行机械混合的客体分子对电流变活性的提高具有相反的作用,并表明超分子配合物电流变活性的提高与主

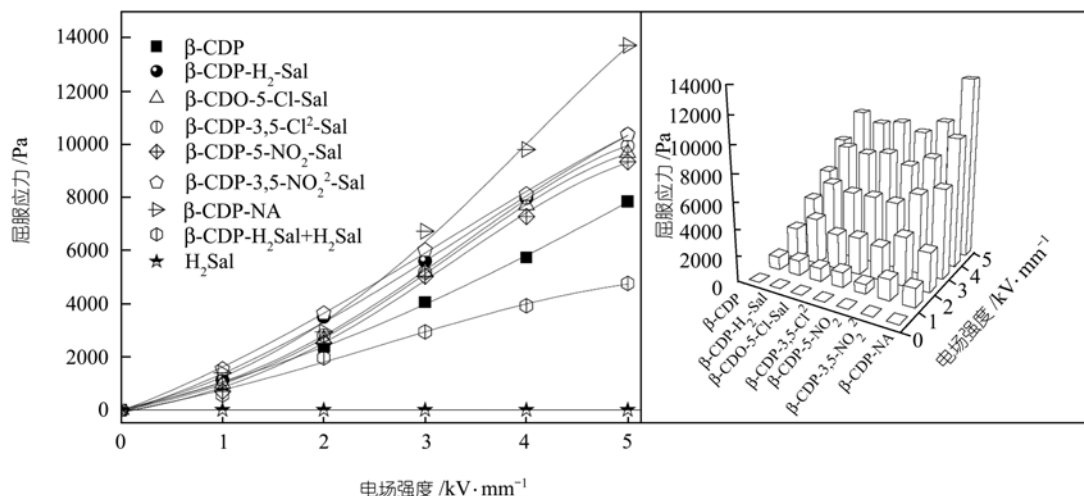


图 8 超分子配合物、 β -CDP和(β -CDP- $\text{H}_2\text{Sal}+\text{H}_2\text{Sal}$)电流变液的屈服应力与电场强度的关系

体结构的改变密切相关. 从结构表征可知, 客体分子进入环糊精的腔体后, 主-客体之间存在超分子作用, 因此, 这一结构上的变化自然引起了电流变颗粒极化特性发生了改变, 从而使得超分子配合物电流变颗粒的偶极-偶极取向极化在外加电场的作用下变得更加容易, 这一点已由 β -CDP- H_2 Sal和 β -CDP电流变液的介电测试得到了证实(见图 9).

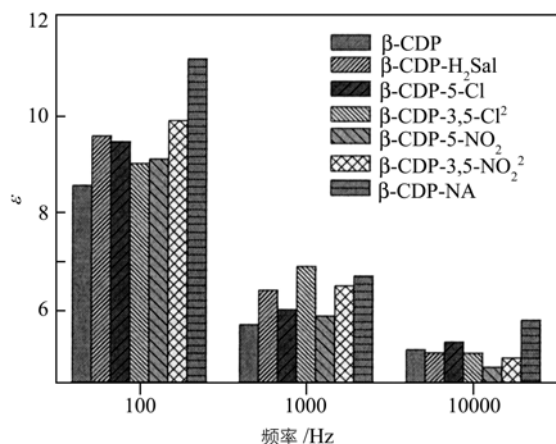


图 9 β -CDP 和超分子配合物电流变液的介电常数与频率的关系

为了进一步探讨客体分子对主体电流变性能的影响, 考察客体分子中某个或某些基团的变化有可能引起主体电流变性能的变化, 我们选择一些水杨酸衍生物、3-羟基-2-萘甲酸与 β -CDP形成的超分子配合物配制了相应的电流变液. 从图 8 上可以看出, 超分子配合物均比 β -CDP显示出更高的电流变活性, 其中以 β -CDP-NA为最高. 如在 4 kV/mm 的直流电场作用下, β -CDP-NA电流变液的屈服应力达 9.8 kPa, 比 β -CDP电流变液提高了约 72%, 而其他取代水杨酸的超分子配合物则提高了 34%~41%, 提高的幅度比较接近, 可将此称为“近等应力带”. 我们认为形成超分子配合物后, 体系的易极化程度和客体分子的固有偶极矩共同影响着电流变液的流变性能. 如 3-羟基-2-萘甲酸与水杨酸相比, 其分子骨架由苯环变为萘环, 这一方面使分子的固有偶极矩变大, 另一方面因萘环 π 电子的离域性比苯环更强, 因此 β -CDP-NA颗粒在电场的作用下更易于发生偶极取向极化, 且极化强度也更高, 故其电流变液在外加电场作用下的

屈服应力呈最高状态, 而其他水杨酸衍生物由于均有相同的苯环骨架, 使得体系的易极化程度相差较小, 电场作用下电流变颗粒的偶极-偶极相互作用比较接近, 从而使其对应的电流变活性呈近等状态. 但苯环上-Cl或-NO₂等取代基的存在, 也使客体分子的固有偶极矩出现差异, 所以在近等应力带内, 取代水杨酸超分子配合物电流变液的屈服应力值仍有较小的差别, 并与取代水杨酸苯环上所含的取代基的不同及位置显示出一定的规律. 从图 8 还可看出, 与水杨酸相比, 当水杨酸 5 位含有取代基时, 相同电场作用下的屈服应力值大小顺序为: β -CDP- H_2 Sal > β -CDP-5-Cl > β -CDP-5-NO₂; 当 3 位和 5 位都有取代基时, 其大小顺序则为: β -CDP-3,5-NO₂ $\geq$ β -CDP- H_2 Sal > β -CDP-3,5-Cl₂ > β -CDP-5-Cl > β -CDP-5-NO₂. 如果将取代水杨酸的羧基和羟基作为整体对待, 则 5 位相当于对位, 3 位相当于邻位. 取代水杨酸对位吸电子基团的存在显然会降低分子的固有偶极矩, 吸电子能力越强, 偶极矩降低的程度越大, 因而 β -CDP-5-NO₂屈服应力值相对较低; 相反, 当邻位上有吸电子基团时, 更有利于分子固有偶极矩的增加. 当然羧基和羟基的邻位、对位均有吸电子基团时, 存在相互抵消作用, 因此, 其相对应的力学值呈现出上述有规则的变化. 另外, 超分子配合物电流变液的介电性能测试结果也显示出类似的规律性(图 9), 并反过来支持了上述观点.

3 结论

分别采用固相法和液相法合成了 6 种 β -环糊精聚合物超分子配合物, 并利用 NMR, FT-IR, UV-vis 和荧光分析等技术对超分子配合物的组成和结构进行了表征.

利用所合成的超分子配合物与二甲基硅油配制了电流变液. 在 4 kV/mm 的直流电场作用下, 超分子配合物电流变液的屈服应力可达 7.3~9.8 kPa, 较 β -CDP 电流变活性提高了 34%~72%, 其中以 β -CDP-NA 为最高.

实验结果表明, 主-客体之间所形成的超分子配合物及客体分子的基本骨架对主体的电流变材料性能影响较大, 具有主调控作用; 当客体分子的基本骨

架一定时,取代基、它的位置及数量对主体的电流变材料性能影响较小,仅有微调作用。

β -环糊精聚合物超分子配合物的合成及其电流变性能的研究,不仅拓宽了环糊精化学的研究领域,而且为化学方法设计及制作高性能电流变液材料提供了方法学基础。

参 考 文 献

- 1 Haleey T. Electrorheological fluids. *Science*, 1992, 258: 761~766
- 2 Vieira S L, Nakano M. Transient behavior of the microstructure of in shear flow mode. In: Tao R, ed. *Proceedings of the 7th International Conference On ER fluids and Magneto-rheological Suspensions*. Singapore: World Scientific, 2000, 152~160
- 3 Kim S G, Kim J W, Jang W H, et al. Electrorheological characteristics of phosphate cellulose-based suspensions. *Polymer*, 2001, 42: 5005~5012 [DOI]
- 4 Fan J J, Zhao X P, Huang M, et al. Adjustable character of microwave attenuation in BaTiO₃ electrorheological fluids. *Progress in Natural Science*, 2002, 12(10): 1070~1074
- 5 Qiu Z Y, Shan F K, Zhou L W, et al. High AC voltage flow-modified permittivity and rheological properties of carbon-doped nano TiO₂ ER fluids. In: Tao R, ed. *Proceedings of the 7th International Conference On ER fluids and Magneto-rheological Suspensions*. Singapore: World Scientific, 2000, 72~79
- 6 Hao T. Electrorheological fluids. *Advanced in Colloid and Interface Science*, 2002, 97: 1~35 [DOI]
- 7 Zhao X P, Duan X. In situ sol-gel preparation of polysaccharide/titanium oxide hybrid colloids and their electrorheological effect. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 251: 376~380 [DOI]
- 8 Zhao X P, Yin J B. Preparation and electrorheological fluids characteristic of rare-earth-doped TiO₂ suspensions. *Chem Mater*, 2002, 14: 2258~2263 [DOI]
- 9 Wang B X, Zhao X P. Electrorheological effect coordinated by kaolinite-carboxymethyl starch hybrid materials. *J Mater Chem*, 2002, 12: 2869~2871 [DOI]
- 10 Lu J, Zhao X P. Electrorheological properties of suspensions based on polyaniline-montmorillonite-clay nanocomposite. *J Mater Res*, 2002, 17: 1513~1519
- 11 Whitesides G M, Mthias J P, Seto C T. Molecular self-assembly and nanochemistry: A chemical strategy for the synthesis of nanostructures. *Science*, 1991, 254: 1312~1319
- 12 刘育, 康诗钊. 超分子体系中的分子识别研究——X X X V. 含吡啶基 β -环糊精衍生物的合成及其对氨基酸分子的手性识别. *中国科学, B辑*, 2001, 31(3): 214~21 [摘要] [PDF]
- 13 Liu Y, Yang Y W, Cao R, et al. Thermodynamic origin of molecular selective binding of bile salts by aminated β -cyclodextrins. *J Phys Chem B*, 2003, 14130~14139
- 14 Liu Y, Chen G S, Li L, et al. Inclusion complexation and solubilization of paclitaxel by bridged bis (β -cyclodextrin)s containing a tetraethylenepentaamino spacer. *J Med Chem*, 2003, 46(22): 4634~4637 [DOI]
- 15 Yoshida K, Shimomura T, Ito K, et al. Inclusion complex formation of cyclodextrin and polyaniline. *Langmuir*, 1999, 15(4): 910~913 [DOI]
- 16 Crini G, Bertini S, Torri G, et al. Sorption of aromatic compounds in water using insoluble cyclodextrin polymers. *J Applied Polymer Science*, 1998, 68: 1973~1978 [DOI]
- 17 Renard E, Deratani A, Volet G, et al. Preparation and characterization of water soluble high molecular weight β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. *Eur Polym J*, 1997, 33(1): 49~57 [DOI]
- 18 Gao Z W, Zhao X P. Electrorheological properties of inclusive complex of β -cyclodextrin polymer. *Materials Letters*, 2002, 57: 615~618 [DOI]
- 19 Gao Z W, Zhao X P. Enhancing electrorheological behaviors with formation of β -cyclodextrin supramolecular complex. *Polymer*, 2003, 44: 4519~4526 [DOI]
- 20 苏小笛, 刘六战, 沈含熙. β -环糊精交联聚合物包结 α -吡啶偶氮- β -萘酚络合物树脂吸附富集痕量金属的研究. *分析化学*, 1995, 23(12): 1361~1366
- 21 Catena G C, Bright F V. Thermodynamic study on the effects of β -cyclodextrin inclusion with anilino-naphthalenesulfonates. *Anal Chem*, 1989, 61: 905~909
- 22 Kano K, Tatsumi M, Hashimoto S. Cyclodextrin-induced conformational enantiomerism of dinaphthylmethanes. *J Org Chem*, 1991, 56: 6579~6585