

文章编号:2095-7386(2016)01-0053-03

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2016.01.012

# 苯酚分子印迹聚合物的制备及吸附性能研究

陈晶晶, 李曼

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

**摘要:**以苯酚为模版分子, 甲基丙烯酸(MAA)做功能单体, 二甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA)为交联剂, 偶氮二异丁腈(AIBN)做引发剂, 采用本体聚合法制备了苯酚分子印迹聚合物。用扫描电子显微镜(SEM)对分子印迹聚合物的形貌进行了表征。并用分子印迹聚合物进行了吸附实验, 结果表明苯酚浓度为0.15 g/L, 振荡时间为4 h, 溶液pH值为6.0时吸附率达到90.7%, 且对苯酚有显著的选择性。苯酚分子印迹聚合物重复使用6次吸附性能没有明显损失。

**关键词:**分子印迹聚合物; 本体聚合; 选择性吸附; 苯酚

**中图分类号:** O 631.3

**文献标识码:** A

## Preparation and adsorption properties of phenol molecularly imprinted polymers

CHEN Jing-jing, LI Man

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

**Abstract:** The phenol molecularly imprinted polymers (MIPs) were prepared by bulk polymerization, using phenol as template molecule, methyl acrylic acid as the functional monomer, methyl acrylic acid glycol ester as the crosslinking agent, and azodiisobutyronitrile as initiator. The morphology of molecularly imprinted polymers was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The adsorption experiments were carried out with the MIPs. Experimental results show that the polymer has obvious selectivity to phenol, and when the initial concentration at 0.15 g/L, pH = 6.0, after 4 h the rate of MIPs absorption reached 90.7%. The reuse experiment result show that the absorption ability of phenol molecularly imprinted polymer barely lose after reuse of six times.

**Key words:** molecularly imprinted polymers; bulk polymerization; adsorption; phenol

### 1 引言

苯酚是一种重要的化工原料, 主要用于酚醛树脂等石油产品的生产, 苯酚也用于许多杀虫剂、除草剂、防腐剂以及杀菌剂的合成, 卷烟生产中产生的烟气也含有苯酚, 容易对环境带来污染, 危害人体健

康。分子印迹技术可以将识别模板分子的结合位点引入到聚合材料分子中, 利用这种技术制备出的聚合物含有与模板分子结构极为相符的空间结构性孔穴, 拥有特异识别能力, 目前是最有发展潜力的新型材料之一<sup>[1-4]</sup>。分子印迹聚合物有良好的选择性<sup>[5-9]</sup>, 可以消除相似成分的干扰, 富集模板分子可

收稿日期:2015-12-20. 修回日期:2016-01-18.

作者简介:陈晶晶(1982-), 女, 实验师, E-mail: 461377899@qq.com.

以应用到废水中微量组份的消除。

本研究以苯酚为目标分子,甲基丙烯酸做功能单体,二甲基丙烯酸乙二醇酯做交联剂,偶氮二异丁氰为引发剂,采用本体聚合反应制备出苯酚分子印迹聚合物(MIPs)和非印迹聚合物(NIPs),并考察了分子印迹聚合物吸附效果的影响,将已经吸附过的苯酚分子印迹聚合物进行再生实验。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

超声波清洗仪(KQ-800KDE,舒美昆山市超声仪器有限公司);高效液相色谱仪(安捷伦1260);电子扫描显微镜(日本HITACHI,S-3000N)。

苯酚(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯,上海山浦化工有限公司);乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA,分析纯,阿拉丁试剂上海有限公司);甲基丙烯酸(MAA,分析纯,天津市白世化工有限公司);甲醇(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);水杨酸(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 苯酚分子印迹聚合物的制备

在250 mL具塞圆底烧瓶中加入10 mL甲醇,将1 mmol苯酚溶于甲醇,加入4 mmol甲基丙烯酸(MAA),在室温下震荡4 h,再加入30 mmol二甲基丙烯酸乙二醇酯(交联剂)和20 mg偶氮二异丁腈(引发剂),通入氮气吹脱15 min,密封后放入60 °C恒温水浴锅中反应24 h,经粉碎、研磨,过120目分样筛。用1:9(体积比)冰乙酸—甲醇溶液反复冲洗,紧接着用甲醇溶液洗涤至中性,真空干燥器中干燥24 h,制作出分子印迹聚合物。非印迹聚合物的制备过程以及后续处理方法与其相应的分子印迹聚合物一致,但不加入印迹分子苯酚。并将研磨精细的分子印迹聚合物和非印迹聚合物用扫描电子显微镜进行表征。

#### 2.2.2 吸附实验

准确称取一定量的分子印迹聚合物和非印迹聚合物,置于50 mL有塞的锥形瓶中,加入不同浓度的10 mL苯酚甲醇溶液中,在恒温震荡器下震荡后,离心分离,然后取上清液,用高效液相色谱测定上清液中残留苯酚的浓度。根据吸附前后底物浓度的变化,吸附达到静态平衡后,测定分子印迹聚合物和非印迹聚合物对苯酚吸附能力。

## 3 结果与讨论

### 3.1 苯酚分子印迹聚合物的吸附选择性

称取分子印迹聚合物或非印迹聚合物20 mg,放入50 mL有塞的锥形瓶中,分别加入到0.15 g/L的10 mL苯酚甲醇、水杨酸甲醇、全氟辛酸甲醇溶液中,然后在恒温震荡器上震荡4 h后,离心分离用高效液相色谱于250 nm处测定上清液中残留的苯酚,于300 nm处测定残留的水杨酸,于210 nm处测定残留的全氟辛酸。根据吸附前后底物浓度的变化,测定分子印迹聚合物和非印迹聚合物对苯酚、水杨酸、全氟辛酸的选择吸附能力(表1)。

表1 聚合物的选择性吸附

聚合物	吸附量/(mg/g)		
	苯酚	水杨酸	全氟辛酸
MIPs	68.0	18.5	6.0
NIPs	16.5	9.5	5.5

表1表明,分子印迹聚合物对苯酚的吸附量明显高于非印迹聚合物对苯酚的吸附量,印迹聚合物对这3种物质都一定的吸附量,对苯酚的吸附量达到68.0 mg/g,吸附率达90.7%,表明MIPs(分子印迹聚合物)对苯酚有非常高的选择性。这是因为分子印迹聚合物不仅具有识别模板分子苯酚的官能团,能与苯酚发生相互作用,同时还留有模板分子苯酚的孔穴,与苯酚分子空间相匹配,因此对苯酚表现出专一的识别性。而对于水杨酸和全氟辛酸的吸附由于空间结构的不匹配,因此吸附量较低。

### 3.2 SEM表征

图1、图2分别为苯酚分子印迹聚合物和非印迹聚合物的扫描电子显微镜形貌图。由图可以看出,其表面形态明显不同,非印迹聚合物表面呈片状,表面光滑,而分子印迹聚合物的表面粗糙,聚合物呈多孔网状结构。

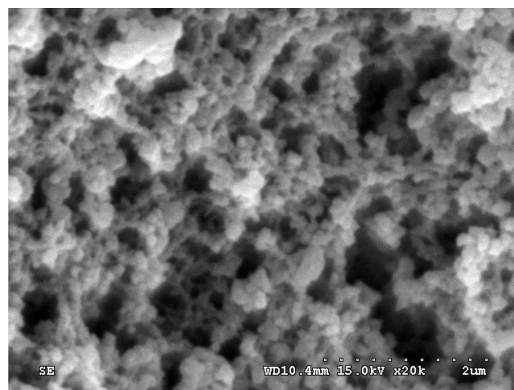


图1 苯酚分子印迹聚合物 SEM图

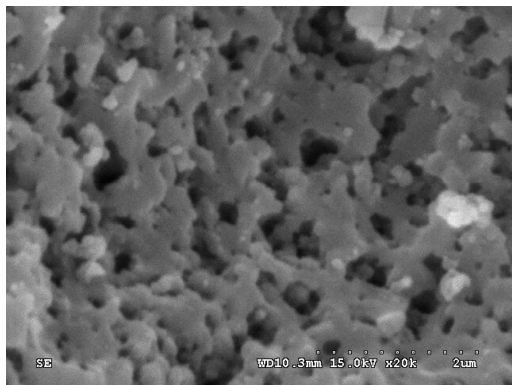


图2 非印迹聚合物 SEM 图

### 3.3 吸附时间对吸附效果的影响

准确称取分子印迹聚合物或非印迹聚合物各 20 mg, 分别加入到 10 mL 0.15 g/L 的苯酚甲醇溶液中, 室温下振荡 0, 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 吸附结束后, 离心分离, 然后取上清液, 用高效液相色谱于 250 nm 处测定溶液中残留的苯酚含量(图 3)。

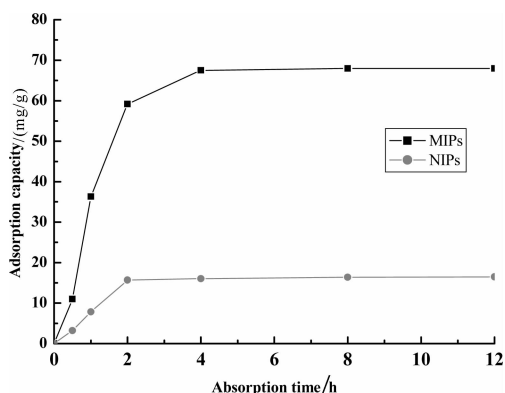


图3 吸附时间对吸附效果的影响曲线

图3表明, 分子印迹聚合物和非印迹聚合物对苯酚的吸附效果都和吸附震荡时间相关。分子印迹聚合物在整个吸附的过程中前 4 h 比较快, 4 h 以后吸附量达到平衡。非印迹聚合物在反应的前 2 h 速率比较快, 两个小时以后就已经达到吸附平衡。主要原因为分子印迹聚合物的表面存在大量的微孔, 它需要使用较长时间使苯酚扩散到相应的微孔之中, 导致达到平衡的时间延长, 而非印迹聚合物的吸附主要是物理吸附, 吸附的一开始就可以迅速达到最大, 迅速达到吸附平衡后就不再变化。

### 3.4 溶液 pH 对吸附的影响

准确称取分子印迹聚合物 20 mg 8 份, 分别加入 10 mL 0.15 g/L 的苯酚甲醇溶液, 调节各溶液的 pH 使其分别为 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 在恒温振荡器上振荡 4 h, 离心分离, 取上清液, 用高效液相色谱测得上清液中残留苯酚的含量。计算吸附率, 绘制 pH

值与吸附率的曲线(图 4)。

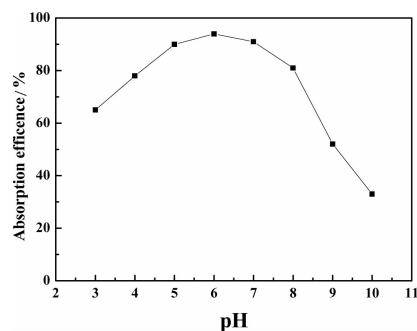


图4 溶液 pH 对吸附率的影响曲线

由图4可以看出, pH 值在 3—5 的范围内, pH 值越高分子印迹聚合物的吸附能力越强; pH 值在 5—7 的范围内, 分子印迹聚合物的吸附能力较强且稳定; 当平衡溶液的 pH 值在 8—10 的范围时, 苯酚分子中羟基在碱性溶液中发生部分电离, 吸附能力快速降低, 因此吸附实验溶液的最佳 pH 值为 6。

### 3.5 分子印迹聚合物的重复使用实验

将吸附苯酚后的分子印迹聚合物置于恒温振荡器上, 加入乙酸-甲醇(1:9)的混合溶剂振荡 1 h 将其模版分子洗脱, 然后用去离子水反复冲洗, 对再生后的分子印迹聚合物进行干燥, 并用其对溶液中苯酚进行下一次吸附, 反复循环 6 次(图 5)。

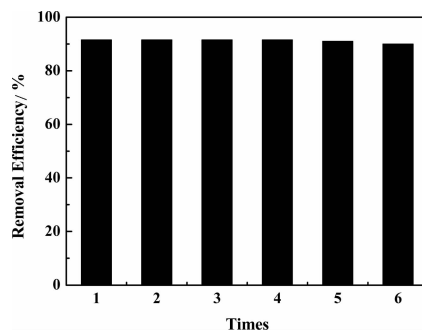


图5 再生次数对去除率的影响

图5显示分子印迹聚合物作为吸附剂对溶液中苯酚的去除率, 循环使用 6 次后分子印迹聚合物的吸附能力几乎没有任何降低。

## 4 结论

本研究以苯酚做模板分子, 甲基丙烯酸做功能单体, 二甲基丙烯酸乙二醇酯做交联剂, 偶氮二异丁腈做引发剂, 采用本体聚合法制备出苯酚分子印迹聚合物。用所制分子印迹聚合物对只对苯酚表现出良好的选择性。苯酚浓度为 0.15 g/L, 振荡时间为 4 h, pH 为 6 时吸附量可达 68 mg/g, 吸附率达 90.7%, 苯酚分子印迹聚合物具有良好的重复使用性。(下转第 60 页)

求。

#### 参考文献:

- [1] 何辉,惠晶. 变压器绕组绕线机的数字化设计[J]. 电气传动,2010,40(5):72-76.
- [2] 刘洪伟,郭吉丰,孙云云,等. 两轴伺服控制的绕线机系统[J]. 电气传动,2010,40(9):9-12.
- [3] 凌志辉,邹昊,黄涛,等. 二轴缠绕机 PLC 控制系统的设计[J]. 自动化仪表,2014,35(5):30-33.
- [4] 惠晶,王伟. 两轴同步协调控制的绕线机系统[J]. 机床与液压,2013,41(13):71-74.
- [5] 宋广雷,张良. 基于 PLC 的步进电机主机调速控制[J]. 制造业自动化,2012,34(11):132-135.
- [6] 岳庆来,吴启红,唐山,等. 变频器、可编程控制器、触摸屏及组态软件综合应用技术[M]. 北京:机械工业出版社,2012.
- [7] 廖常初. FX 系列 PLC 编程及应用(第2版)[M]. 北京:机械工业出版社,2015.
- [8] 岂兴明,苟晓卫,罗冠龙. PLC 与步进伺服快速入门与实践[M]. 北京:人民邮电出版社,2011.
- [9] 姜建芳. 西门子 s7-300/400PLC 工程应用技术[M]. 北京:机械工业出版社,2012.
- [10] 吕品. PLC 和触摸屏组合控制系统的应用[J]. 自动化仪表,2010,31(8):45-47.

(上接第 55 页)

#### 参考文献:

- [1] 袁琼辉,汤又文. 新型功能单体分子印迹聚合物的研究进展[J]. 化学通报,2009(8):707-712.
- [2] 张观流,杨明,夏娟娟,等. 6-甲基香豆素分子印迹聚合物微球与共聚微球的制备与研究[J]. 武汉工业学院学报,2013,32(3):22-26.
- [3] 和芹,赵丽红,苏桂仙. 三聚氰胺表面分子印迹聚合物制备与印迹原理模拟[J]. 南开大学学报,2014,47(1):99-106.
- [4] 夏娟娟,杨明,黄昱,等. 铜离子印迹改性壳聚糖海绵的制备及应用研究[J]. 武汉轻工大学学报,2014,33(3):39-41.
- [5] 张勇,周建平. 分子印迹给药系统研究进展[J]. 中国药理学杂志,2006,41(21):1605-1609.
- [6] 王颖,李楠. 分子印迹技术及其应用[J]. 化工进展,2010,29(12):2315-2323.
- [7] Liang P, Li Q, Xu J, et al. LC determination of phthalate esters in water samples using continuous microextraction[J]. Chromatographia, 2008, 68:393-397.
- [8] Wang G S, Cao Q E, Zhu X F, et al. Molecular imprinted solid - phase extraction of huperzine a from huperzia serrata[J]. J Appl Poly Sci, 2009, 113:3049-3058.
- [9] Meng L, Meng P, Zhang Q, et al. Fast screening of ketamine in biological samples based on molecularly imprinted photonic hydrogels[J]. Anal Chim Acta, 2013, 771(1):86-94.