

离子液体-水双相体系悬浮聚合法制备对苯二酚分子印迹聚合物微球

张茂升^{a*} 黄佳蓉^b 叶 苹^a 陈丽珠^a

(^a漳州师范学院化学与环境科学系 漳州 363000; ^b漳州出入境检验检疫局 漳州)

摘要 通过在[Bmim]PF₆离子液体-水双相体系中,以对苯二酚为模板分子,甲基丙烯酸为功能单体,二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂,采用悬浮聚合法制备得到对苯二酚印迹聚合物微球(MIMs-IL),并通过FTIR等测试技术对MIMs-IL进行了表征。对不同离子液体进行了选择,[Bmim]PF₆介质中制备的MIMs-IL的识别性能最好。与从氯仿介质中制备的印迹聚合物微球(MIMs-Or)相比较,MIMs-IL的产率为70.8%,明显高于MIMs-Or的48.7%。采用静态吸附法考察其印迹识别能力的结果表明,MIMs-IL对水中的对苯二酚的识别能力大大强于MIMs-Or。对MIMs-IL识别吸附的热力学和动力学研究结果表明,12 h时MIMs-IL及其非印迹聚合物微球(nMIMs-IL)均达到各自饱和吸附量,对于0.50 g/L对苯二酚水溶液,MIMs-IL的饱和吸附量是nMIMs-IL的2.67倍。

关键词 分子印迹技术,悬浮聚合法,离子液体,对苯二酚

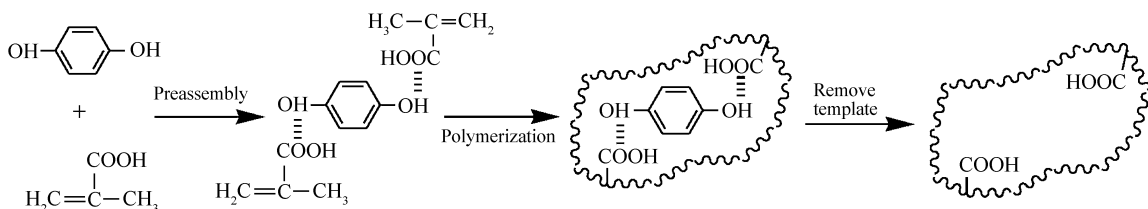
中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)05-0518-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90470

分子印迹聚合物(Molecularly Imprinted Polymers, MIPs)对目标分子的立体结构具有记忆功能^[1],在许多领域(如色谱分离^[2]、固相萃取^[3]、化学仿生传感器^[4]、模拟酶催化^[5]、临床药物分析^[6]等)有良好的应用前景。MIPs的制备方法主要有传统聚合法^[7]、表面印迹法^[8]、原位聚合法^[9]和悬浮聚合法^[10,11],其中悬浮聚合法具有制备简单、周期短和产率高,且所得的印迹微球具有粒径均匀、亲水性好等优点。但悬浮聚合法需用大量有机溶剂作为介质,故有毒性、易燃性、容易造成二次污染等缺点。离子液体(Ionic Liquids, IL)具有良好的热稳定性和化学稳定性、蒸汽压低、不易挥发、不易燃烧、粘度范围宽且可调、溶解性能好、毒性低并具有生物可降解性等特点,是对环境友好的新型绿色溶剂^[12],在电化学^[13]、催化合成^[14]、分离分析^[15]等领域中可以取代挥发性有机溶剂,但将离子液体替代有机溶剂应用于分子印迹聚合物的合成目前尚未见报道。本文通过在[Bmim]PF₆离子液体-水双相体系中采用悬浮聚合法制备得到了对苯二酚印迹聚合物微球(Molecularly Imprinted Microspheres, MIMs,如Scheme 1所示),该印迹聚合物具有良好的识别性能。



Scheme 1 Synthesis route of MIMs

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲基丙烯酸(MAA),二甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA),偶氮二异丁腈(AIBN),以上试剂使用前经减压蒸馏以除去阻聚剂;1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Emim]BF₆),1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐

([Bmim]PF₆), 1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Hmim]PF₆), 以上均购自中国科学院兰州物理化学研究所; 对苯二酚(Hydroquinone, Hyd)及其它试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。756PC型紫外可见分光光度计(北京科美达仪器有限公司); Nicolet FT-IR360型红外光谱仪(美国Nicolet公司)。

1.2 离子液体介质印迹聚合物微球(MIMs-IL)和非印迹聚合物微球(nMIMs-IL)的制备

称取6.0 g聚乙烯醇加入150 mL蒸馏水,于90~95℃水中溶解,冷却至室温,转至250 mL三口烧瓶中。称取200 mg的Hyd,加入3 mL MAA,超声溶解后,加入10 mL EDMA、15 mL IL和27.8 mg AIBN,超声溶解。将上述有机物在500 r/min转速搅拌下缓慢滴加至三口瓶中,使其形成乳白色悬浮液。通氮10 min,在60℃水浴中聚合24 h。所得固体微球用蒸馏水洗涤3~5次,用10%乙酸的甲醇溶液洗涤,直至无模板分子检出为止。甲醇洗涤30 min后用丙酮沉降,真空干燥后过0.074 mm孔筛,得MIMs-IL。

nMIMs-IL的制备除不加Hyd外,其余操作步骤同上。

1.3 氯仿介质印迹聚合物微球(MIMs-Or)和非印迹聚合物微球(nMIMs-Or)的制备

除了采用氯仿替代离子液体外,其它步骤同1.2节。

1.4 吸附实验

移取5.00 mL 0.50 g/L的Hyd溶液置于三角瓶中,加入0.200 g MIMs和nMIMs,密封后置于转速150 r/min的振荡器中振荡16 h后高速离心,移取上层清液,在290 nm处测其吸光度 A ,计算出吸附后溶液中Hyd的平衡浓度,根据结合前后浓度的变化计算出聚合物对印迹分子的吸附量 $Q = (c_0 - c)V/m$ 。式中, Q 为吸附量(mg/g)(取4次平行实验的平均值), c_0 和 c 分别为渗透前后Hyd溶液的质量浓度(g/L), V 为Hyd溶液体积(mL), m 为吸附质的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 Hyd与MAA的结合性预测

Hyd与不同浓度MAA作用的UV-Vis吸收谱图如图1所示。从图中可以看出,Hyd与MAA相互作用后体系的吸光度明显下降,其最大吸收波长发生红移现象,而且MAA浓度愈大,吸光度下降愈多,最大吸收波长红移愈大。这表明Hyd与MAA之间发生的氢键作用,使得它们之间具有一定的预组织能力。因此,可以选择MAA作为功能单体。

2.2 离子液体的选择

在3种疏水性IL介质(物理性质见表1)中制备的200 mg MIMs-IL和nMIMs-IL对5.00 mL 0.50 g/L Hyd水溶液吸附16 h所得吸附量 Q 如表2所示。从表中可以看出,在[Bmim]PF₆介质中制备的MIMs-IL和nMIMs-IL的吸附量均比较高,这是因为[Emim]BF₆的熔点较高,所形成的悬浮液状态和稳定性不如[Bmim]PF₆,因此所得聚合物微球的吸附性能较差;[Hmim]PF₆粘度较[Bmim]PF₆大,所得到的聚合物微球粒径较大,比表面积较小,使得其对模板分子的吸附量下降。3种IL中,在[Bmim]PF₆介质中制备的MIMs-IL与nMIMs-IL的 $\Delta Q = 55.65$ mg/g,明显大于另外2种IL介质,说明其识别性能最好,故选择[Bmim]PF₆作为悬浮液介质。

2.3 MIMs-IL与MIMs-Or识别性能比较

200 mg MIMs-IL和MIMs-Or对5 mL水溶液和氯仿溶液中Hyd(质量浓度为0.50 g/L)吸附16 h的识别吸附性能如表3所示。从表中可以看出,MIMs-IL与MIMs-Or对水溶液中Hyd的吸附量均明显高于Hyd氯仿溶液,表明悬浮聚合法制备的MIMs有利于水溶液中模板分子的接近和吸附。MIMs的识别吸附能力可用MIMs对水溶液中Hyd的吸附量(印迹吸附量)与nMIMs的吸附量(即非印迹吸附量)的

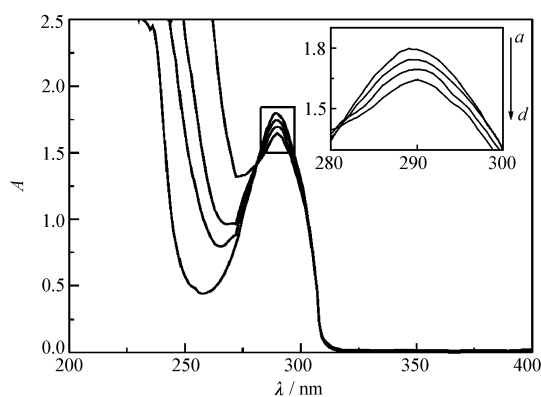


图1 Hyd与不同浓度MAA作用的UV-Vis吸收谱图

Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of Hyd and MAA with different mass concentrations in water solution
 $c(\text{Hyd}) = 0.05 \text{ g/L}$;
 $c(\text{MAA})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$; a. 0; b. 0.1; c. 0.2; d. 0.5

表 1 离子液体的物理性质
Table 1 Physics properties of IL

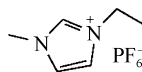
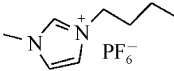
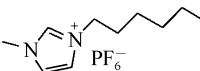
IL	Structure	MW	$T_m/^\circ\text{C}$	$\rho/(g\cdot\text{cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$ (at 25 $^\circ\text{C}$)
[Emim]BF ₆		256.13	60	1.32	201
[Bmim]PF ₆		284.18	-8	1.31	308.3
[Hmim]PF ₆		312.24	-61	1.29	425.8

表 2 不同离子液体中制备的 MIMs-IL 和 nMIMs-IL 对 Hyd 的吸附量

Table 2 Adsorbed amounts of Hyd on MIMs-IL and nMIMs-IL prepared in different ionic liquids

IL	$Q/(mg\cdot g^{-1})$		$\Delta Q(Q_{\text{MIMs-IL}} - Q_{\text{nMIMs-IL}})/(mg\cdot g^{-1})$
	MIMs-IL	nMIMs-IL	
[Emim]BF ₆	40.92	23.21	17.71
[Bmim]PF ₆	88.86	33.21	55.65
[Hmim]PF ₆	71.15	42.57	28.58

差值 ΔQ 来表征。MIMs-IL 对水溶液中 Hyd 的识别吸附量 $\Delta Q_{\text{MIMs-IL}} = Q_{\text{MIMs-IL}} - Q_{\text{nMIMs-IL}} = 55.65 \text{ mg/g}$; 而尽管 MIMs-Or 的吸附量 91.24 mg/g 与 MIMs-IL 差不多, 但 nMIMs-Or 的吸附量为 89.23 mg/g , 故 MIMs-Or 的识别吸附量 $\Delta Q_{\text{MIMs-Or}} = 2.01 \text{ mg/g}$, 表明 MIMs-Or 对水溶液中 Hyd 的吸附主要表现为非识别吸附, 结果表明, MIMs-IL 对水溶液中 Hyd 的识别性能好于 MIMs-Or, 这是由于 Hyd 在 [Bmim]PF₆ 中的高溶解度和离子液体悬浮液的微观状态有利于在 MIMs-IL 中形成有效识别孔穴, 这对于环境废水中 Hyd 的识别吸附具有重要的意义。

表 3 MIMs-IL 和 MIMs-Or 对水和氯仿溶液中 Hyd 的识别吸附量

Table 3 Recognition adsorption amounts of MIMs-IL and MIMs-Or for Hyd in water solution and chloroform

	$Q/(mg\cdot g^{-1})$			
	MIMs-IL	nMIMs-IL	MIMs-Or	nMIMs-Or
water	88.86	33.21	91.24	89.23
chloroform	16.35	10.89	42.57	22.58

2.4 MIMs-IL 与 MIMs-Or 的产率比较

采用 3.03 g MAA、10.51 g EDMA、27.8 mg AIBN 和 0.179 g Hyd, 用悬浮聚合法在 [Bmim]PF₆ 和氯仿介质中制得 MIMs-IL 和 MIMs-Or 的产率(理论产率以 MAA 和 EDMA 的质量总和计)如表 4 所示。从表中可以看到, MIMs-IL 的产率几乎是 MIMs-Or 的 2 倍, 这是因为悬浮聚合法制备聚合物时损失主要来自单体和交联剂在水相中的溶解, 而离子液体对有机物的高溶解度使得单体和交联剂能很好的保留在悬浮液的离子相中, 故大大提高了聚合物的产率; 此外, 离子液体的热稳定性和低挥发性使得在聚合过程部分离子液体被包埋在聚合物微粒内部, 也可导致产率提高。

表 4 MIMs-IL 与 MIMs-Or 的产率

Table 4 Yield of MIMs-IL and MIMs-Or

Polymer	Amount of products/g	Yield/%	Polymer	Amount of products/g	Yield/%
MIMs-IL	9.23	70.8	MIMs-Or	6.35	48.7
nMIMs-IL	10.24	78.5	nMIMs-Or	5.89	45.2

2.5 MIMs-IL 与 MIMs-Or 红外谱图

MIMs-IL 与 MIMs-Or 的红外光谱图如图 2 所示。图中可见, MIMs-IL(图 2 谱线 a) 与 MIMs-Or(图 2 谱线 b) 的红外谱图基本一致, 说明二者的组成基本相同。其中, 2955 和 2991 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$

的伸缩振动峰,1460 和 1480 cm^{-1} 处为它们的弯曲振动峰;1152 cm^{-1} 处为 C—O—C 的弯曲振动峰;1726 cm^{-1} 处为—C=O的伸缩振动峰;1639 cm^{-1} 处为未反应的 C=C 的伸缩振动峰,该峰在图 2 谱线 *a* 中明显小于谱线 *b*,说明 MIMs-IL 的反应程度较 MIMs-Or 更完全;图 2 谱线 *a* 中 3436 cm^{-1} 处和谱线 *b* 的 3551 cm^{-1} 处分别为 MIMs-IL 与 MIMs-Or 的—OH 伸缩振动峰,MIMs-IL 的—OH 伸缩振动峰比 MIMs-Or 红移了 115 cm^{-1} ,这是离子液体介质良好的导电性对生成聚合物中的—OH 造成更大的离域效应所致,这一差别必将引起二者对模板分子相互作用能力的不同,从而造成识别吸附性能的不同。

2.6 MIMs-IL 识别性能

2.6.1 吸附等温线 将 200 mg 聚合物置于 5 mL 不同浓度的 Hyd 水溶液中振荡 16 h,其吸附量如图 3 所示。图中可见,底液浓度低时,MIMs-IL 的吸附量与 nMIMs-IL 的差别不大,说明 MIMs-IL 和 nMIMs-IL 此时主要为非识别吸附;随着底液浓度的不断增大,二者的吸附量均不断提高,但 MIMs-IL 的吸附量明显大于 nMIMs-IL,说明 MIMs-IL 中的识别孔穴和孔穴中的活性结合位点对目标分子具有特异识别性。

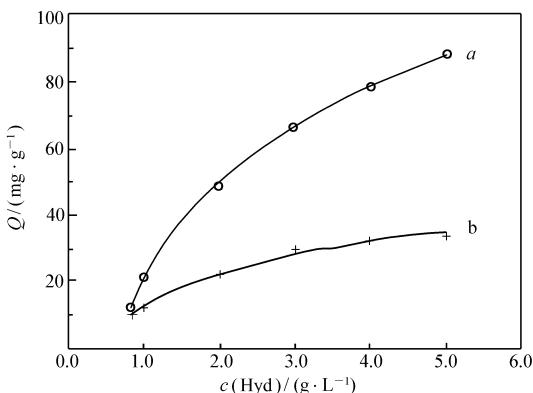


图3 MIMs-IL(*a*)和 nMIMs-IL(*b*)的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of (*a*) MIMs-IL and (*b*) nMIMs-IL

Amounts of MIMs-IL and nMIMs-IL: 0.200 g;
V(Hyd) = 5 mL; *t* = 25 °C; Time of adsorption: 16 h

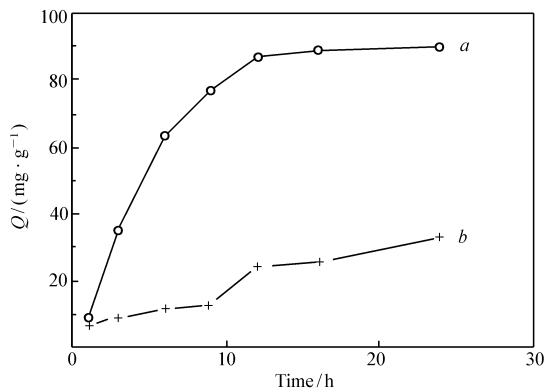


图4 Hdy 的吸附量随时间的变化曲线

Fig. 4 Plots of adsorbed amounts of Hyd vs adsorption time

Amounts of MIMs-IL and nMIMs-IL: 0.200 g;
Initial concentration of Hyd: 0.50 g/L; V = 5 mL; *t* = 25 °C;
Time of adsorption: 16 h; *a*. MIMs-IL; *b*. nMIMs-IL

2.6.2 吸附动力学 200 mg MIMs-IL 和 nMIMs-IL 分别对 5 mL 0.50 g/L Hyd 水溶液的吸附量随着时间的变化如图 4 所示。从图中可以看出,在 12 h 以内,随着时间的增加吸附量迅速增大,而 12 h 之后吸附量基本不变,即已达到吸附饱和状态。

2.6.3 MIMs-IL 对不同底物的选择性吸附 MIMs-IL 和 nMIMs-IL 对 Hyd 及其类似物苯酚及对硝基苯酚的吸附结果,如表 5 所示。从表中可以看出,MIMs-IL 和 nMIMs-IL 对 Hyd 的吸附量明显大于其类似

表5 MIMs-IL 和 nMIMs-IL 对水溶液中 Hyd 及其类似物的吸附量

Table 5 Adsorption capacities of MIMs-IL and nMIMs-IL for Hyd and similar molecules in water solution

	$Q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$		$\Delta Q(Q_{\text{MIMs-IL}} - Q_{\text{nMIMs-IL}})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
	MIMs-IL	nMIMs-IL	
Hyd	88.86	33.21	55.65
Phenol	5.20	1.06	4.14
3-Nitrophenol	10.34	12.93	-2.59

物,这是由于 Hyd 分子中具有 2 个—OH,比其它二者多 1 个—OH,使得 Hyd 与聚合物表面上的基团形成氢键机会更大,从而提高了吸附的稳定性。同时 MIMs-IL 对 Hyd 具有优异的识别能力。

参 考 文 献

- 1 Vlatakis G, Andersson L I, Müller R, Mosbach K. *Nature*[J], 1993, **361**:645
- 2 Chen Y, Kele M, Sajonz P, Sellergren B, Guiochon G. *Anal Chem*[J], 1999, **71**:928
- 3 YANG Chun-Yan(杨春艳), XIONG Yan(熊艳), HE Chao(何超), ZHANG Zhu-Jun(章竹君). *Chinese J Appl Chem* (应用化学)[J], 2007, **24**(3):273
- 4 Delaney T P, Mirsky V M, Ulbricht M, Wolfbeis O S. *Anal Chim Acta*[J], 2001, **435**(1):157
- 5 Ait-Haddou H, Leeder S M, Gagné M R. *Inorg Chim Acta*[J], 2004, **357**(13):3854
- 6 Pampri P, Kofinas P. *Biomaterials*[J], 2004, **25**(10):1969
- 7 BING Nai-Ci(邴乃慈), XU Zhen-Liang(许振良), YANG Zuo-Guo(杨座国), WANG Xue-Jun(王学军), FENG Jian-Li(冯建立). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2006, **23**(10):1085
- 8 Yang H H, Zhang S. Q, Tan F, Zhuang Z X, Wang X R. *J Am Chem Soc*[J], 2005, **127**:1378
- 9 Matsui J, Nicholls I A, Takeuchi T. *Anal Chim Acta*[J], 1998, **365**:8
- 10 Haginaka J, Takekura H, Hosoya K. *J Chromatogr A*[J], 1998, **816**:113
- 11 Yoshida M, Uezu K, Goto M, Furusaki S. *J Appl Polym Sci*[J], 1999, **73**:1223
- 12 Rogers R D, Seddon K R. *Science*[J], 2003, **302**:792
- 13 Lu W, Fadeev A, Qi B, Smela E, Mattes B R, Ding J, Spinks G M, Mazurkiewicz J, Zhou D, Wallace G G, MacFarlane D R, Forsyth S A, Forsyth M. *Science*[J], 2002, **297**:983
- 14 JIANG Dong(蒋栋), LI Wei(李伟), XU Cheng-Di(许成娣), DAI Li-Yi(戴立益). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2007, **24**(9):1080
- 15 DENG Fan-Zheng(邓凡政), GUO Dong-Fang(郭东方). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2007, **24**(7):838

Preparation of Molecularly Imprinted Polymer Microspheres of Hydroquinone by Suspension Polymerization in Two-phase System of Ionic Liquid-based Aqueous

ZHANG Mao-Sheng^{a*}, HUANG Jia-Rong^b, YE Ping^a, CHEN Li-Zhu^a

(^aDepartment of Chemistry and Environmental Science, Zhangzhou Normal University, Zhangzhou 363000;

^bZhangzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhangzhou)

Abstract The molecularly imprinted microspheres (MIMs-IL) were synthesized with hydroquinone as template molecules, α -acrylic acid as functional monomer and ethylene glycol dimethacrylate as cross-linker by suspension polymerization in two-phase system of ionic liquid-based aqueous. The MIMs-IL was characterized by FTIR and its selective recognition was evaluated by adsorption experiments. [Bmim]PF₆ was selected from three different types of IL. Compared with that of the molecularly imprinted microspheres (MIMs-Or) prepared in two-phase system of chloroform-aqueous, the yield of MIMs-IL, 70.8% is obviously higher than that of MIMs-Or, 48.7%. The recognition adsorption of MIMs-IL for hydroquinone in water solution is higher than that of MIMs-Or. Moreover, the results of thermodynamics and kinetics of the recognition adsorption of MIMs-IL show that the saturation adsorption amount was achieved in 12 h, and MIMs-IL displayed a 2.67-fold increase in adsorption amount for 0.50 g/L hydroquinone water solution compared to its none molecularly imprinted microspheres (nMIMs-IL).

Keywords molecularly imprinted technique, suspension polymerization, ionic liquid, hydroquinone