

TNT 分子印迹聚合物微球的合成与性能研究*

杜自卫 刘学涌** 赵小东

(中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

摘 要 以三硝基甲苯(TNT)为模板分子,EDMA 为交联剂,采用沉淀聚合法制备了 TNT 分子印迹微球. 讨论了溶剂用量、模板分子用量、功能单体种类等对分子印迹微球的形貌及吸附性能的影响;利用紫外吸收光谱和 BET 表征了印迹聚合物微球的结合位点相互作用与印迹孔穴结构;通过平衡吸附和选择性吸附实验,研究了印迹聚合物微球的吸附性能和选择性识别性能. 结果表明,以丙烯酰胺为功能单体制备的分子印迹聚合物为规则的球形,内部含有分子印迹孔穴,微球的粒径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$. 印迹聚合物微球可在 30 min 内达到吸附平衡,在 1 mmol/L 的 TNT 乙醇溶液中,印迹聚合物微球的平衡吸附量为 32.5 mmol/kg,对 TNT 分离系数为 25.19,具有较好的特异性吸附能力,并可选择性识别 TNT 分子.

关键词 分子印迹聚合物, 微球, TNT, 分子识别, 沉淀聚合

分子印迹聚合物(molecular imprinted polymer, MIP)是一类具有特异性识别能力的合成聚合物. 其制备原理是首先功能单体围绕模板分子进行自组装;然后通过交联聚合将模板分子固定在聚合物中;最后洗脱模板分子,形成分子印迹孔穴和结合位点. 通过印迹孔穴与结合位点的选择作用,聚合物可以识别模板分子^[1]. 分子印迹聚合物不仅具有同酶、生物抗体等相似的识别性能,而且具备优异的化学稳定性和可设计性能^[2],基于上述优点,近年来分子印迹聚合物在色谱分离^[3,4]、固相萃取^[5]、化学和生物传感器^[6,7]、模拟酶催化剂^[8]等方面得到了广泛的应用.

传统的分子印迹聚合物多采用本体聚合法制备,得到的产物为块状,需经过研磨、筛分后才能使用,处理过程复杂,识别效率低下. 相比之下,球形的分子印迹聚合物吸附选择性好、色谱效率高、便于功能设计,引起了人们的高度关注^[9]. 目前,溶胀聚合^[10,11]、乳液聚合^[12]、悬浮聚合^[13]、沉淀聚合^[14,15]等都可以用于球形聚合物的制备. 其中,沉淀聚合制备方法简单,得到的微球表面洁净、粒径分布窄、识别效率高,已经被广泛地用于分子印迹聚合物微球的制备^[16~20].

三硝基甲苯(TNT)被广泛应用于弹药合成及装药工业,所产生的废水因含有 TNT,而具能量高、毒性大、成分复杂等特点,处理十分困难. 目

前,对含 TNT 的废水的处理方法主要有活性炭吸附法、生物降解法和焚烧法,存在处理效率低、吸附剂再生困难和易产生二次污染等问题^[21~24]. 随着国家对环保要求的日益提高,高效环保的炸药废水处理技术成为社会的迫切需求^[25]. 本文以 TNT 为模板分子,利用沉淀聚合的方法制备了 TNT 分子印迹聚合物微球,该微球可特异性吸附、识别 TNT 分子,有望在炸药废水处理及 TNT 检测方面有较为广泛的应用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三硝基甲苯(TNT),军用品,乙醇重结晶后使用;乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA),98%,Acros,直接使用;丙烯酰胺(AM),分析纯,经丙酮重结晶后使用;丙烯酸(AA),甲基丙烯酸(MAA),2,2'-偶氮二异丁氰(AIBN)、乙腈,均为分析纯,直接使用.

利用紫外可见分光光度计(Cary 100)测定吸附前后溶液中目标分子的浓度;利用 BET(Novo 2000)表征印迹微球的孔结构;利用 SEM(KYKY-2800)表征印迹微球的表面形貌.

1.2 印迹聚合物微球的制备

在 250 mL 三口烧瓶中加入 1 mmol 模板分子 TNT,4 mmol 功能单体 AM 和 70 mL 乙腈,充分振荡后,于室温下静置 2 h,加入 20 mmol 交联剂

* 2009-04-10 收稿,2009-05-20 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: xyliu73@hotmail.com

EDMA 和 80 mg 引发剂 AIBN, 超声脱气 3 min, 通氮气 10 min, 密封后置于 60℃ 水浴中, 聚合反应 12 h. 聚合产物缓慢冷却至室温, 抽滤分离得到聚合物沉淀. 用甲醇/乙酸(9:1, V/V) 混合溶液清洗浸泡, 洗脱聚合物中的模板分子及残留的单体, 每次 4 h, 反复 3 次. 清洗完毕后于 60℃ 真空烘箱中干燥 24 h, 得到分子印迹聚合物微球. 非印迹聚合物(NMIP) 制备方法同上, 只是在反应体系中不加入模板分子 TNT.

1.3 结合位点相互作用表征

利用紫外可见分光光度计(Cary 100) 分别测定 2.0 mmol/L 的功能单体 AM、0.4 mmol/L 的模板分子 TNT 以及功能单体与模板分子混合溶液在 190 ~ 500 nm 范围内的紫外吸收, 通过吸收峰位置及强度的变化表征其相互作用.

1.4 印迹聚合物微球吸附性能表征

称取 0.1 g TNT 分子印迹聚合物微球于 20 mL 磨口锥形瓶中, 加入 10 mL 不同浓度的 TNT/乙醇溶液, 于室温下振荡吸附 24 h, 离心分离后, 取上层清液, 用紫外可见分光光度计测定清液中 TNT 的浓度, 结合吸附前后溶液浓度的变化, 计算印迹聚合物的吸附量.

1.5 印迹聚合物选择性识别性能表征

选取对硝基甲苯(*p*-MNT) 和邻硝基甲苯(*o*-MNT) 作为目标分子, 在浓度为 5.0 mmol 的乙醇溶液中进行平衡吸附实验, 测定达到平衡时溶液中的目标分子浓度. 分离系数由下式计算:

$$K_d = c_p / c_s$$

其中 c_p (mmol/kg) 表示聚合物结合目标分子的浓度; c_s (mmol/L) 表示溶液中目标分子的平衡浓度. 选择性识别因子定义为两种不同目标分子的分离系数之比.

2 结果与讨论

2.1 印迹聚合物微球的制备

2.1.1 溶剂用量的影响 其它合成条件不变, 在溶剂用量不同时制备的印迹聚合物的形貌见图 1, 随着溶剂用量的增加, 聚合物形貌由块状变为微球, 且粒径逐渐减小. 这是由于乙腈为极性溶剂, 随着溶剂用量的减少, 连续相的极性减弱, 对聚合物链的溶解能力增强, 聚合物产生相分离的临界链长增加, 成核尺寸变大. 另外, 溶剂用量减少, 反应体系的黏度增加, 聚合物核之间更容易聚集, 使形成聚合物微球的粒径变大, 粘连程度增

加. 当溶剂用量为 70 mL 时, 得到的印迹聚合物为规则的球形(图 1 d), 粒径为 1 ~ 2 μm.

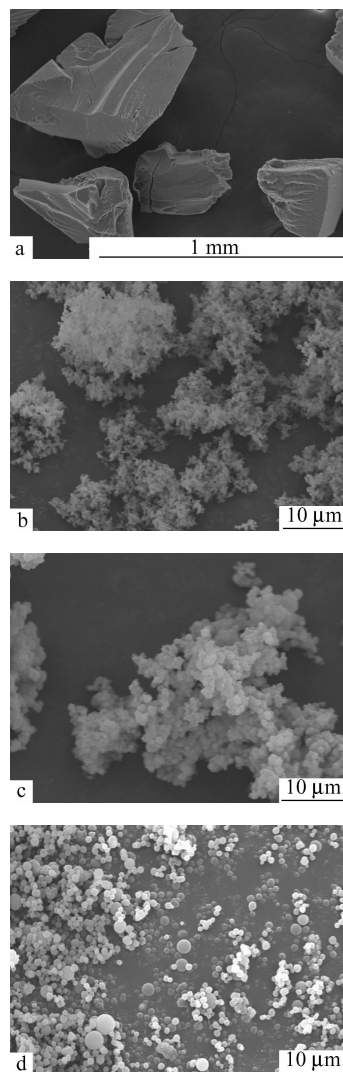


Fig. 1 SEM photographs of molecularly imprinted polymer prepared with different amounts of acetonitrile
a) 15 mL; b) 30 mL; c) 50 mL; d) 70 mL

2.1.2 模板分子用量的影响 图 2 为不同模板分子用量时得到的印迹聚合物的形貌, 制备过程中其它反应条件不变. 随着模板分子用量的增加, 聚合物微球粒径逐渐减小, 粘连情况减轻, 且所得聚合物的产率逐渐降低. 在模板分子用量为 1 mmol 时, 得到的聚合物微为规则的球形, 粒径为 1 ~ 2 μm (图 2b), 聚合物的产率为 78.4%. TNT 为芳香族硝基化合物, 具有一定的阻聚作用. 随着 TNT 的用量的增加, 反应体系中活性中心的数量减少, 相分离形成的聚合物核的浓度降低, 聚合物核之间相互碰撞、聚集的几率降低, 这将导致最终得到的聚合物微球的粒径变小. 另外, 随着 TNT 用量的增加, 连续相中低聚物的浓度降低, 聚

合物核在长大的过程中,吸收低聚物的量减少,这也会导致得到的聚合物微球的粒径减小.

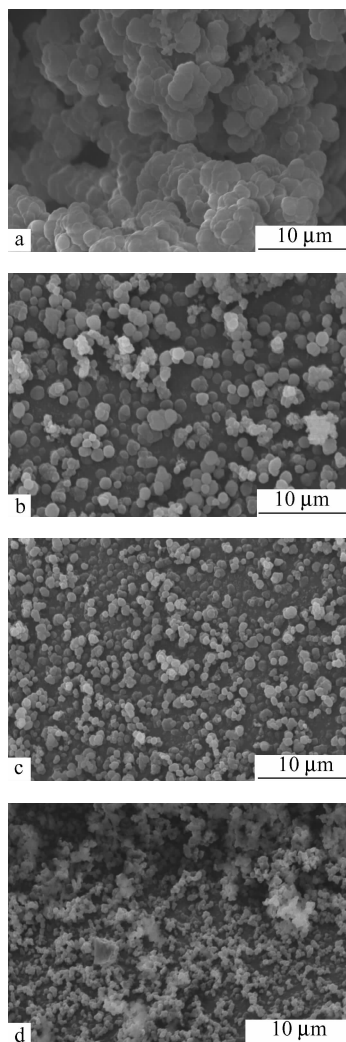


Fig. 2 SEM photograph of molecularly imprinted microspheres prepared with different amounts of TNT
a) 0.5 mmol; b) 1.0 mmol; c) 2.0 mmol; d) 4.0 mmol

2.1.3 功能单体的影响 固定模板分子、功能单体、交联剂的比例为 1:4:20, 分别用 AA、MAA 取代 AM 作为功能单体进行分子印迹微球的制备, 其形貌见图 3. 从图中可以看出, 以 AM 为功能单体制备的微球半径为最大(图 2b), 以 AA 为功能单体制备的印迹微球次之, 以 MAA 制备的印迹微球粒径最小. 在这 3 种功能单体中, AM 的极性最强, AA 次之, MAA 极性最弱. 随着功能单体极性的增强, 生成的低聚物极性增加, 在连续相中的溶解度增大, 相分离时聚合物的临界链长增加, 成核尺寸变大. 另外, 随着生成的聚合物的极性的增加, 连续相对聚合物核的溶胀能力增加, 聚合物核在长大过程中, 可以吸收更多的单体和

低聚物, 从而使最终形成的聚合物微球粒径增加.

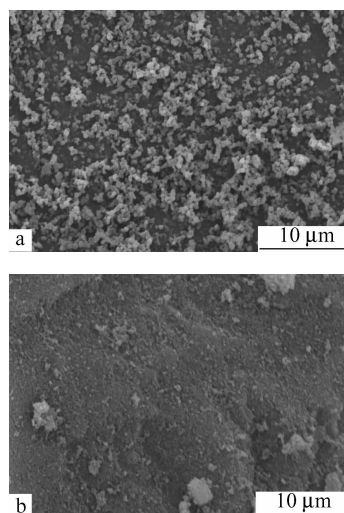


Fig. 3 SEM photographs of molecularly imprinted polymer prepared with different functional monomers: (a) AA and (b) MAA

2.1.4 沉淀聚合成球的机理 从上述影响因素可以得出, 连续相的极性、浓度以及生成的聚合物的极性和浓度是影响聚合物微球形貌的主要因素. 图 4 为沉淀聚合成球示意图, 成球的过程由 3 个阶段构成: (1) 引发剂引发聚合, 生成可溶于连续相的线型和支链的低聚物; (2) 随着低聚物分子链增长, 在连续相中的溶解度降低, 当达到临界链长时, 发生相分离从连续相中沉淀出来, 形成聚合物核; (3) 聚合物核之间相互碰撞、聚集, 并不断吸收单体、自由基和低聚物后长大, 最终形成聚合物微球.

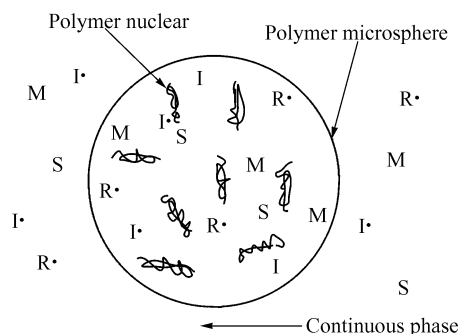


Fig. 4 Schematic of the formation of polymer microsphere in precipitation polymerization
M = monomer, S = solvent, I = initiator, I• = primary radicals, R• = macroradicals

2.2 印迹聚合物的结构

2.2.1 结合位点的相互作用 功能单体围绕模板分子进行自组装, 二者之间通过相互作用形

成结合位点. 图 5 为 TNT 溶液、AM 溶液以及 TNT、AM 混合溶液的紫外吸收谱图. 从图中可以看出, TNT 与 AM 混合后, 紫外吸收的峰形变窄, 最大吸收波长从 246 nm 偏移到 271 nm, 最大吸收峰处吸光度由 3.69 减小至 3.13. 这是由于, 硝基的强烈吸电作用使 TNT 分子结构中的苯环处于严重缺电状态, 而 AM 上的氨基具有一定的供电效果, 因此, AM 与 TNT 之间可以形成较强的非共价键相互作用^[26].

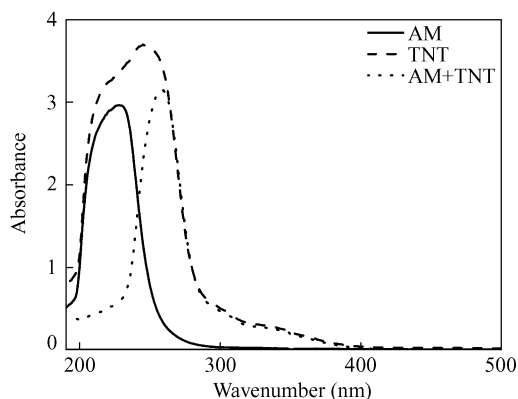


Fig. 5 UV-Vis absorption of AM, TNT and AM and TNT mixture solutions

2.2.2 分子印迹孔穴 图 6 为印迹聚合物微球和非印迹聚合物微球的孔径分布, 从图中可以看出, 5 nm 以下的孔的总体积 MIP 为 55.7 mL/kg, 而 NMIP 仅为 26.6 mL/kg, MIP 是 NMIP 的两倍. 5 nm 以下的孔一般为分子孔, 印迹聚合物中制备过程中, 功能单体围绕模板分子进行自组装, 交联聚合后, 模板分子被固定在聚合物中, 洗脱模板分子后便形成了分子印迹孔穴. 而在非印迹聚合物制备过程中, 没有引入模板分子, 因此, 其分子孔的数目远低于印迹聚合物. 这表明印迹聚合物已经被制备.

2.3 印迹聚合物微球的性能

2.3.1 MIP 的吸附性能 图 7 为 MIP 和 NMIP 的等温吸附曲线, 从图中可以看出 MIP 对 TNT 的吸附量均远高于 NMIP 的吸附量, 而不同功能单体制备的 MIP 及 NMIP 对 TNT 的吸附量有所差异, NMIP 中, 吸附量 MAA > AA > AM, MIP 中, 吸附量 AM > MAA > AA. 这主要是由于, NMIP 对 TNT 的吸附为表面物理吸附, 吸附量主要受聚合物比表面积大小的影响, 以 MAA 为功能单体制备的聚合物粒径最小, 比表面积最大, 因此吸附量最大. 而 MIP 除了表面物理吸附外, 通过 MIP 中

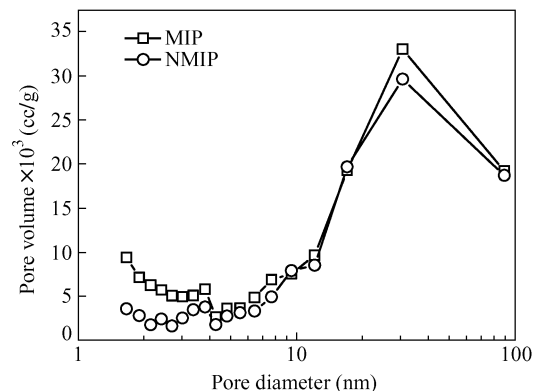


Fig. 6 Cavities distribution of the synthesized imprinted polymer microsphere

印迹孔穴和结合位点的共通作用, 还可以产生特异性吸附, 且特异性吸附在 MIP 总的吸附量中占主要部分. 特异性吸附量的大小与结合位点作用的强弱密切相关. 3 种功能单体中, AM 的供电能力最强, 可与缺电的 TNT 形成较强的相互作用, 因此, 以 AM 为功能单体的 MIP 的吸附量最高, 在 1 mmol/L 的 TNT 乙醇溶液中, 其平衡吸附量为 32.5 mmol/kg, 对应的 NMIP 的吸附量为 14.4 mmol/kg, 印迹聚合物的吸附量为非印迹聚合物吸附量的 2.26 倍.

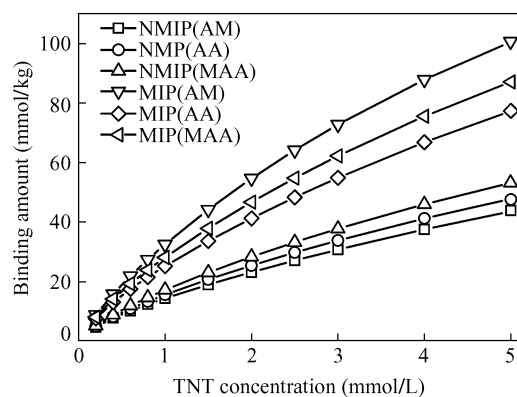


Fig. 7 Adsorption isotherm of MIP and NMIP synthesized with different functional monomers in TNT/alcohol solutions

改变模板分子的用量, 制备的 MIP 在 1 mmol/L 的 TNT 乙醇溶液中的平衡吸附量见表 1. 从表中可以看出, 随着模板分子用量的增加, MIP 的吸附量先增大后减小. 这是由于, 分子印迹聚合物的吸附量除了与结合位点作用的强弱有关外, 还与印迹孔穴的数量密切相关. 增加模板分子的用量, MIP 中形成的分子印迹孔穴的数量增加, 当模板分子为 1.0 mmol 时, 吸附量最大, 此时模板

分子与功能单体比为 1:4,模板分子与功能单体可以形成稳定的多点结合.随着模板分子的进一步增加,模板分子与功能单体结合的稳定性下降,吸附量降低.

Table 1 Adsorption amount of MIPs prepared with different amounts of template

Template amount (mmol)	Binding amount (mmol/kg)
0	14.4
0.5	24.0
1.0	32.5
2.0	31.9
4.0	28.2

2.3.2 MIP 的吸附动力学 图 8 为 MIP 和 NMIP 的吸附动力学曲线,从图中可以看出,球形的 MIP 和 NMIP 在前 30 min 的吸附速率很快,吸附量分别达到了吸附总量的 89.0% 和 90.8%,吸附平衡在 60 min 左右即能达到.而传统的块状 MIP 的吸附速率要慢很多,在前 30 min 内吸附量只达到总吸附量的 34.1%,在 210 min 左右吸附量仍在缓慢增加.这是由于球形 MIP 和 NMIP 的比表面积分别为 $115.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $61.0 \text{ m}^2/\text{g}$,而传统的块状 MIP 的比表面积仅为 $20.7 \text{ m}^2/\text{g}$.相对于块状 MIP 而言,球形的 MIP 和 NMIP 比表面积较大,模板分子可以很快被聚合物微球吸附,并迅速扩善到印迹孔穴内部,达到吸附平衡.从平衡吸附量还可以看出,球形 MIP 的平衡吸附量大于块状 MIP,这是由于在块状 MIP 中,部分结合位点埋藏较深,模板分子不能被完全洗脱,无法形成分子印迹孔穴,在吸附过程中不能被有效利用.

2.3.3 MIP 的识别性能 表 2 为 MIP 和 NMIP 对结构相似的目标分子的结合分离系数及选择性识别因子.从表中结果可以看出,MIP 微球可以对结构相似的目标分子进行选择性地吸附,而 NMIP 微球的选择性则不明显.MIP 在识别 *o*-MNT 和 *p*-MNT 时的选择性识别因子分别为 2.26 和 1.82,

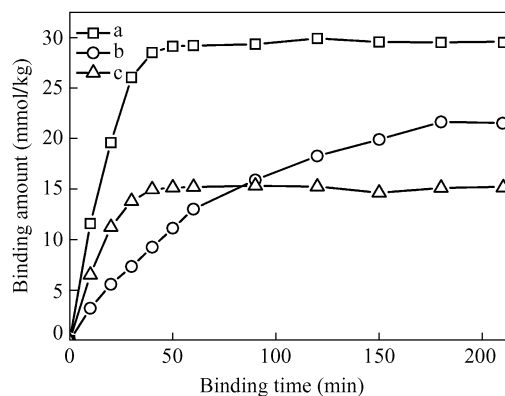


Fig. 8 Curves of adsorption dynamics of MIP and NMIP

NMIP 微球仅为 1.08 和 1.05.这是由于,MIP 内部含有分子印迹孔穴和结合位点,只有结构与模板分子一致的目标分子才能够进入印迹孔穴,并形成稳定的结合,为 MIP 所识别.

Table 2 Partition coefficients and selective coefficients of imprinted and non-imprinted microspheres

Polymer	Partition coefficient			Selectivity coefficient α	
	$K_d (\text{L/kg})$			TNT/ <i>o</i> -MNT	TNT/ <i>p</i> -MNT
	TNT	<i>o</i> -MNT	<i>p</i> -MNT		
MIP	25.19	11.13	13.83	2.26	1.82
NMIP	9.57	8.81	9.13	1.08	1.05

3 结论

分别以 AM 为功能单体,EDMA 为交联剂,乙腈为溶剂,采用沉淀聚合方法制备了 TNT 分子印迹聚合物微球.通过紫外光谱证实了 AM 与 TNT 之间存在相互作用,通过 BET 表征了印迹聚合物内部印迹孔穴结构.在模板分子与功能单体比例为 1:4,溶剂量为 70 mL 时,制备的印迹聚合物微球为规则的球形,粒径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$.平衡吸附和选择性吸附实验结果表明,印迹聚合物微球可以快速达到吸附平衡,具有特异性吸附能力,可选择性识别 TNT 分子.

REFERENCES

- 1 Cameron A, Nicole K, Lars I A, Richard J A, Michael J. J Mol Recognit, 2006, 19: 106 ~ 180
- 2 Yao J H, Liao X, Qin W. Analytica Chimica Acta, 2008, 610: 282 ~ 288
- 3 Joakim O, Carla S A, Julien C. Journal of Chromatography A, 2007, 160: 215 ~ 226
- 4 Liu C Y, Lin C C. Electrophoresis, 2004, 25: 3997 ~ 4007
- 5 Lars I A. Bioseparation, 2002, 10: 353 ~ 364
- 6 Ciardelli G, Cioni B, Cristallini C, Barbani N, Silvestri D, Giusti P. Biosensors and Bioelectronics, 2004, 20: 1083 ~ 1090
- 7 Guo T Y, Xia Y Q, Wang J, Song M D, Zhang B H. Biomaterials, 2005, 26: 5737 ~ 5745

- 8 Bruggemann O. Catalytically Biomol Eng, 2001, 18: 1 ~ 7
- 9 Pérez-Moral N, Mayes A. G. Analytica Chimica Acta, 2004, 504: 15 ~ 21
- 10 Haruyo S, Kaori H, Haginaka J. Journal of Chromatography A, 2007, 1152: 130 ~ 137
- 11 Haginaka J, Sanbe H. Journal of Chromatograph A, 2001, 913 (1 ~ 2): 141 ~ 146
- 12 Fu Cong (付聪), Cheng Guoxiang (成国祥), Zhang Liyong (张立勇). Ion Exchange and Adsorption (离子交换树脂), 2003, 19 (5): 385 ~ 392
- 13 Lai J H, Lu X Y, Lu C Y, Ju H F, He X W. Analytica Chimica Acta, 2001, 442: 105 ~ 111
- 14 Rong Fei (戎非), Li Ping (李萍), Yuan Chunwei (袁春伟). Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2005, 18: 607 ~ 612
- 15 Yao W, Fang Y J, Li G L, Gao Z X, Cheng Y Y. Polym Adv Technol, 2008, 19: 812 ~ 816
- 16 Bunyakan C, Armanet L, Hunkeler D. Polymer, 1999, 40: 6225 ~ 6234
- 17 Kan X W, Zhao Q, Zhang Z, Wang Z Z, Zhu J J. Talanta, 2008, 75: 22 ~ 26
- 18 Yoshimatsu K, Reimhult K, Krozer A, Mosbach K, Sode K, Lei Y. Analytica Chimica Acta, 2007, 584: 112 ~ 121
- 19 Lai J P, Yang M L, Niessner R, Knopp D. Anal Bioanal Chem, 2007, 389: 405 ~ 412
- 20 Haruyo S, Kaori H, Ruin M, Irving W W. Journal of Chromatography A, 2006, 1134: 88 ~ 94
- 21 Robidoux P Y, Bardai G, Paquel L. Arch Environ Contam Toxicol, 2003, 44: 198 ~ 209
- 22 Bose P, Glaze W H, Maddox D S. Wat Res, 1998, 32 (4): 997 ~ 1004
- 23 Kyung-Duk Z, Jeffrey I D, John P K. Wat Res, 1999, 71 (2): 148 ~ 155
- 24 Raafal A, Aydin A. Wat Res, 1999, 33 (9): 2021 ~ 2030
- 25 Su Junxia (苏俊霞), Liu Yucun (刘玉存), Chai Tao (柴涛). Sci/Tech Information Development & Economy (科技情报开发与经济), 2005, 15 (1): 122 ~ 123
- 26 Xie C G, Zhang Z P, Wang D P. Anal Chem, 2006, 78: 8339 ~ 8346

PREPARATION AND PROPERTIES OF TNT IMPRINTED POLYMER MICROSPHERES

DU Ziwei, LIU Xueyong, ZHAO Xiaodong

(Institute of Chemical Materials of CAEP, Mianyang 621900)

Abstract Trinitrotoluene (TNT) molecularly imprinted polymer microspheres were prepared by precipitation polymerization with TNT as template and ethylene glycol dimethylacrylate (EDMA) as crosslinker. The influences of reaction conditions, including the amount of solvent and template and the category of the functional monomer on morphology and adsorption properties of molecularly imprinted microspheres were studied. The interactions of the binding sites were determined by UV-Visible absorption spectrum, and the structure of the cavities in the microspheres was studied by BET method. The adsorption and recognition ability of the molecularly imprinted polymer microspheres were detected by equilibrium adsorption experiments and selective adsorption experiments. The result revealed that the molecularly imprinted polymer with acrylamide as functional monomer had the shape of regular microspheres with molecularly imprinted cavities inside, and the diameters of the microspheres were about 1 μm to 2 μm . The molecularly imprinted microspheres showed fast adsorption speed, high adsorption capacity and good recognition property. The adsorption equilibrium can be reached within 30 min, the equilibrium adsorption amount in 1 mmol/L TNT solution was 32.5 mmol/kg, and the partition coefficient of the microspheres adsorbing TNT was 25.19.

Keywords Molecularly imprinted polymer, Microsphere, TNT, Molecular recognition, Precipitation polymerization