

双酚 A 分子印迹聚醚砜纳米纤维膜的制备和识别性能的研究*

官建龙^{1,2} 苏 博¹ 罗来盛¹ 周美华^{1**}

(¹ 东华大学环境科学与工程学院 上海 201620) (² 安徽工程大学生物与化学工程学院 芜湖 241000)

摘 要 采用静电纺丝技术制备双酚 A 分子印迹聚醚砜纳米纤维膜. 利用聚醚砜功能基与模板分子的相互作用形成结合位, 其结构在纺丝过程中被固定下来, 模板分子去除后聚醚砜纳米纤维膜上就留下能选择性结合目标分子的结合位. 研究了模板分子加入量、静电纺丝电压和溶剂等纺丝条件对纳米纤维膜印迹效果的影响. 识别实验表明, 10% 双酚 A 的聚醚砜印迹纳米纤维膜比非印迹纤维膜具有更高的结合量. 选择性实验表明, 10% 双酚 A 的聚醚砜印迹纳米纤维膜在模板分子与对苯二酚、邻苯二酚或苯酚共存时, 对双酚 A 有很高的选择性, 而在模板分子与双酚 F 或对叔丁基苯酚共存时, 对双酚的选择性稍差. Scatchard 分析和双位点结合模型显示印迹纤维膜存在两类结合位点, 且对双酚 A 具有很高的特异性结合常数和表观最大结合量. 研究了印迹纤维膜的结合动力学.

关键词 分子印迹纳米纤维膜, 静电纺丝, 聚醚砜, 双酚 A, 分子识别

双酚 A (BPA) 是一种环境激素, 微量甚至痕量也会对生物体产生影响. BPA 广泛用于生产聚碳酸酯和环氧树脂, 以及各种塑料产品. 在地表水、污水、沉积物和空气中都有 BPA 被检测到. 因此, 研制一种对双酚 A 具有选择和识别能力的材料, 用来准确、方便、快捷地分析监测环境样品中微量 BPA, 以及分离去除微污染源中微量 BPA 具有重要的环保意义. 分子印迹聚合物 (MIPs) 是量身定做的具有分子识别能力的合成材料, 在色谱分离、传感器、固相萃取和模拟酶催化等方面有广泛的应用. MIPs 通常由模板分子-功能单体复合物与交联剂共聚制得. 不同于交联聚合, 相转化法也被用来制备分子印迹膜^[1], 结合位是通过模板分子和功能聚合物相互作用形成的. 目前, 制备 BPA-MIPs 的方法有共价法^[2,3]、非共价法^[4-7]、相转化法^[8-10]和溶胶-凝胶法^[11]等, 所制备的 BPA-MIPs 在环境水样 BPA 测定中, 用作 HPLC 的在线预处理和固相萃取^[4-7,11]. 纳米材料因其特殊的结构和性质成为研究热点. 静电纺丝技术是制备纳米纤维 (直径在 40 ~ 2000 nm) 的重要方法^[12]. 静电纺纳米纤维具有极大的比表面积、很好机械强度和柔韧性. Chronakis 等^[13]首次报道了在聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚丙烯胺的共混聚合物溶液中加入 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 静电纺丝制备分子印迹纤维. Yoshikawa 等^[14]报道了通过静电

纺丝制备用于手性分离的分子印迹纤维膜.

本文尝试以聚醚砜 (PES) 为功能聚合物通过静电纺丝制备分子印迹纳米纤维膜 (MINFM). PES 具有良好的化学稳定性和机械性能以及良好的成膜性能. 利用 PES 骨架上磺酰基和苯环 π 电子云之间的偶极-偶极作用以稳定识别位. MINFM 具有很多优于传统 MIPs 特点, 如成本低、容易制备、较高的传质速率和结合动力学. MINFM 可被用作吸附剂选择性去除环境中有害物质, 以及用于固相萃取. 本文主要研究纺丝条件对纳米纤维的印迹效果的影响, 选择 BPA 结构类似物双酚 F (二 (4-羟基苯基) 甲烷) (BPF)、对叔丁基苯酚 (TBP)、对苯二酚 (HQ)、间苯二酚 (RSO) 和苯酚用于结合实验, 以研究 MINFM 的选择性和识别能力.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PES (RADEL A-100, Solvay 公司), BPF (Fluka, 美国), BPA、TBP、RSO、HQ、苯酚和丙酮 (AR, 国药集团化学试剂有限公司), 甲醇、四氢呋喃 (THF)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和冰醋酸 (AR, 上海波尔化学试剂有限公司), 乙腈 (色谱纯, 德国), 超纯水由 Barnstead EASY 超纯水器 (美国) 制备.

* 2010-11-15 收稿, 2011-01-24 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zhoumh2010@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10313

紫外分光光度计 2802(上海尤尼柯), 高效液相色谱 Agilent 1100(美国), Nicolet NEXUS-670 FTIR-Raman 红外光谱仪(美国), JEOL JSM-5600LV 扫描电子显微镜(日本), JW-K 型孔径分布及比表面测定仪(北京精微高博), BGG 高压发生器(北京), 74900-00, 05 Cole-parmer 注射泵(美国), BZY-1 型表面张力仪(上海衡平仪器仪表厂), NDJ-1 型旋转黏度计(上海上天精密仪器有限公司), DDS-11A 型电导率仪(上海雷磁仪器公司)。

1.2 分子印迹纤维膜的制备

将一定量聚醚砜颗粒加入到广口瓶中, 向其中加入一定量 DMF, 盖上磨口瓶盖, 置于温度为 60℃, 转速为 150 r/min 的恒温振荡培养箱中, 至聚醚砜溶解(因聚醚砜溶胀后, 颗粒相互粘连成块, 导致搅拌子不能转动, 故采用摇床), 配制 DMF 为溶剂的聚醚砜储备液。取一定量聚醚砜溶液于广口瓶中, 向其中加入一定量丙酮, 放入搅拌子, 盖上磨口瓶盖, 磁力搅拌成均匀溶液, 制得 DMF/丙酮(3.5:1, W/W) 为混合溶剂的 25% 聚醚砜的纺丝液。向聚醚砜溶液中加入一定量 BPA, 在室温下搅拌过夜(使 BPA 与聚醚砜分子充分作用), 制得 10 wt% BPA 的 25% 聚醚砜的纺丝液。静电纺丝在图 1 的装置上进行, 纺丝条件为: 电压 15 kV, 接收距离 20 cm, 纺丝液流量 0.60 mL/h。由含 BPA 的聚醚砜溶液静电纺丝制得分子印迹纳米纤维(用 MINF 表示), 由未加 BPA 的聚醚砜溶液静电纺丝制得非印迹纳米纤维(用 NINF 表示)。

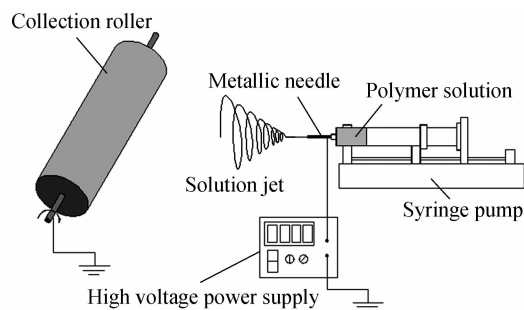


Fig. 1 Experimental setup of the electrospinning process

1.3 模板分子的洗脱

模板分子的洗脱在索氏提取器中进行, 以甲醇作萃取剂, 萃取 72 h。取出已洗脱的印迹纤维, 置于甲醇溶液中, 搅拌, 用紫外分光光度计在波长 225 nm 处(此处峰值吸光度比 277 nm 处高)测定

洗脱液的吸光度, 以确定洗脱液中无 BPA 为止。

1.4 结合实验

将 25 mg 的印迹纤维或非印迹纤维放入 40 mL 的样品瓶中, 然后加入 25 mL 浓度为 0.020 ~ 0.500 mmol/L 的 BPA、BPF、TBP、HQ、RSO 或苯酚溶液, 将样品瓶置于 25℃ 的恒温振荡箱中, 振荡搅拌 24 h, 使用 UV-Vis 分光光度计测定平衡浓度, 测定 BPA、BPF、TBP、HQ、RSO 和苯酚的波长分别为 277、276、275、289、274 和 270 nm。印迹纤维的结合量 B_e 由公式(1)计算。

$$B_e = \frac{(c_0 - c_1)V}{W} \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_1 分别为基质的起始和平衡浓度 (mmol/L), V 和 W 溶液的体积 (mL) 和印迹或非印迹纤维的质量 (mg)。印迹纤维的印迹因子 (α) 由公式(2)计算。

$$\alpha = \frac{B_{e \text{ MINFs}}}{B_{e \text{ NINFs}}} \quad (2)$$

式中, $B_{e \text{ MINFs}}$ 和 $B_{e \text{ NINFs}}$ 分别为印迹纤维和非印迹纤维对基质的结合量。选择性实验使用模板分子和结构类似物的混合溶液, 两者浓度均为 0.1 mmol/L。使用配备紫外检测器的 HPLC 测定两种基质的平衡浓度。测定波长为 278 nm, 使用水/乙腈(40:60, V/V) 作流动相, 流速为 1 mL/min, 操作温度为 25℃。选择性因子 (α_i) 由公式(3)计算。

$$\alpha_i = \frac{B_{e \text{ substrate}}}{B_{e \text{ template}}}$$

式中, $B_{e \text{ substrate}}$ 和 $B_{e \text{ template}}$ 分别为每种基质和模板分子的结合量, $\alpha_i < 1$ 表明印迹纤维能够识别共存溶液中的 BPA。采用 Scatchard 方程(公式(4))对实验数据进行拟合, 可求得印迹纤维的结合常数 (K_a)。

$$\frac{B_e}{c_e} = -B_{e \text{ max}} K_a + B_{e \text{ max}} \quad (4)$$

式中, c_e 和 $B_{e \text{ max}}$ 分别为平衡浓度和表观最大结合量(或结合位点数), 以 B_e/c_e 对 B_e 作图, K_a 和 $B_{e \text{ max}}$ 可由直线的斜率和截距求得。

2 结果与讨论

2.1 分子印迹和非印迹纳米纤维的表征

2.1.1 聚醚砜和 BPA 之间的相互作用

PES 容易静电纺丝, 制备的纳米纤维具有很好的机械性能和亲水性。结合位通过 PES 骨架上磺酰基和苯环与模板分子的羟基和苯环之间的氢

键和 π - π 堆积力而形成. 对 MINF (未洗脱) 和 NINF 进行红外光谱分析, 以研究 PES 和 BPA 之间的相互作用, 图 2 为 MINF (未洗脱) 和 NINF 红外光谱图. PES 中加入 BPA 后, 在 1512 cm^{-1} 处出现 BPA 苯环不对称拉伸振动吸收峰; 在 1151 cm^{-1} 处的 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 对称拉伸振动的吸收峰及 1323 和 1299 cm^{-1} 处的 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 反对称拉伸振动二重峰向低波数位移两个波数, 这可能是 BPA 和聚醚砜之间形成氢键的原因; 在 1579 和 1487 cm^{-1} 处苯环和 $\text{C}=\text{C}$ 的不对称拉伸振动的吸收峰, 以及在 1107 和 1073 cm^{-1} 处的芳环上 $\text{C}-\text{H}$ 键的面外弯曲振动吸收峰稍微向低波数移动, 表明聚醚砜芳环的电子状态受临近的 BPA 分子影响. 通过相互作用, 聚醚砜分子链中结合位的空间结构在纳米纤维上被固定下来.

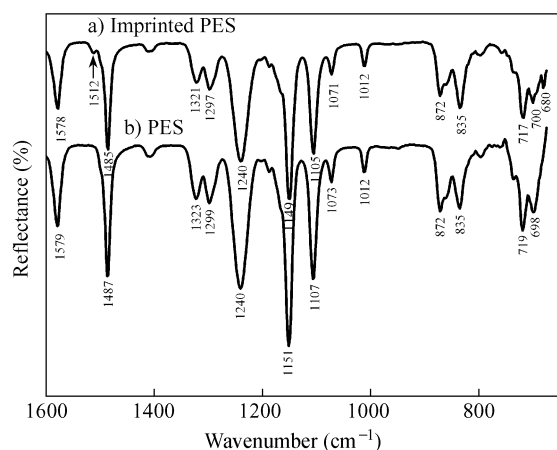


Fig. 2 FTIR spectra of MINF (a) and NINF (b)

2. 1. 2 纳米纤维形态和直径

静电纺纳米纤维的形态和直径受很多工艺参数影响, 如溶液的浓度 (黏度) 和表面张力, 溶剂的极性和挥发性, 电场强度, 纺丝速度, 环境的温度和湿度等. 在这些参数中, 纺丝液的浓度是控制纤维形态的重要因素. 当使用 DMF 作溶剂, 低于 18 wt% 的聚醚砜溶液不能纺成丝, 只能在铝箔上收集到液滴, 这说明聚合物溶液的拓扑约束或链缠结过少, 液体射流不足以克服表面张力和电场力而变成液滴. 聚醚砜溶液浓度为 19% ~ 27% 时, 可以纺丝, 但有珠丝存在, 随着浓度增加, 丝珠的数量和直径逐渐减少, 而纤维的直径逐渐增加; 浓度为 28% 时, 珠丝消失. 使用 DMF/丙酮 (3.5:1, W/W) 混合溶剂配制 25% PES 纺丝液可以静电纺丝制得连续均匀的纤维, NINF 的直径为 $(770 \pm 165)\text{ nm}$ (见图 3(a)). DMF/丙酮混合液作溶

剂可以有效减少珠丝, 并且纤维直径也减小. 在相同的聚合物浓度下, 丙酮的加入能降低溶液的表面张力, 提高溶液的黏度和电导率, 以 DMF 和 DMF/丙酮 (3.5:1, W/W) 为溶剂所制得的 25% 聚醚砜溶液的表面张力、黏度和电导率分别为 0.0301 和 0.0292 N/m^2 、 0.676 和 $0.821\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 4.45 和 $8.32\text{ }\mu\text{S/cm}$, 但丙酮是 PES 的非良溶剂, 丙酮加入量过多会导致 PES 溶液出现相分离. 含 10% BPA 上述纺丝液静电纺丝同样制得连续均匀的纤维, 其直径为 $(850 \pm 150)\text{ nm}$. 图 3(b) 为模板分子已洗脱的 MINF. BPA 的加入对纤维的形态没有明显的影响, 但纤维直径有所增加. NINF 和 MINF 的比表面积分别为 90 和 $127\text{ m}^2/\text{g}$, 假定纳米纤维是连续均匀的, 则上述纤维理论计算的比表面积 3.97 和 $0.86\text{ m}^2/\text{g}$. 印迹纳米纤维的测定值大大高于理论计算值, 表明 MINF 中存在很多微孔结构, 而且比 NINF 多.

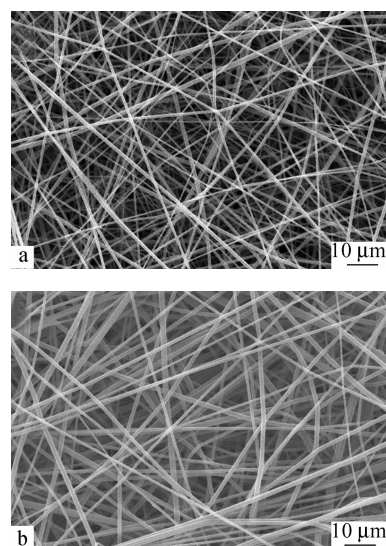


Fig. 3 SEM micrographs of (a) NINF and (b) MINF

2. 2 萃取剂对静电纺纤维形态的影响

用甲醇洗脱模板分子, 纤维的形态没有明显的变化 (见图 3(b)). 而用 9:1 (V/V) 甲醇/乙酸作萃取剂, 纤维出现收缩粘连, 形成致密的薄膜, 而且该膜对 BPA 几乎没有吸附能力. 这可能是因为乙酸与 PES 之间强烈的氢键和偶极-偶极作用影响了 PES 分子链之间的相互作用, 使 PES 纤维的聚合物骨架和孔结构变形和塌陷.

2. 3 模板分子的加入量对印迹纤维的结合量的影响

改变模板分子投加量为 0、5%、8%、10% 和

15% (其它纺丝条件不变), 用不同投加量制得的 MINFs 吸附 0.100 mmol/L BPA 水溶液, 其结合量分别为 0.0317、0.0490、0.0495、0.0569 和 0.0378 mmol/g. 随着 BPA 含量的增加, MINFs 的结合量逐渐增大, 10% 含量时达到最大, 之后又迅速降低. 这表明, 特殊结合位通过 PES 中的磺酰基和苯环与 BPA 中的羟基和苯环之间相互作用而形成, 随着 BPA 的增加有更多的结合位形成, 但 BPA 超过 10% 后, BPA 分子间形成氢键, 导致有效结合位减少. 过多的 BPA 可能使 PES 分子间相互作用减弱, 影响到 PES 骨架结构, 从 15% BPA 投加量的 MINFs (已洗脱) 的比表面积较低 (44 m²/g) 可以作出推测. 比较不同加入量所得的 MINFs 的比表面积的数据可以看出, 结合量与 MINFs 的比表面积有关, 随着模板分子加入量的增加, 模板分子洗脱后印迹纤维中留下的空穴增多, 表现为比表面积增大.

2.4 纺丝电压和溶剂对印迹纤维的结合量的影响

改变电压为 15 kV 和 20 kV (其它纺丝条件不变), 所得 MINFs 对 0.100 mmol/L BPA 溶液吸附的结合量分别为 0.0569 和 0.0371 mmol/g. 尽管电压对纤维的形态和直径影响很小, 但对结合量影响却很大. 在 20 kV 的电压下纺丝的印迹纤维的结合量比 15 kV 的电压下的小很多, 这可能是高压电场影响到 π 电子云的分布, 或减弱了氢键的强度, 导致特殊结合位不能有效形成.

改变溶剂为 DMF/丙酮 (3.5:1, W/W) 和 DMF/THF (3.5:1, W/W) (其它纺丝条件不变), 所得 MINFs 对 0.100 mmol/L BPA 溶液吸附的结合量分别为 0.0569 和 0.0434 mmol/g. 不同溶剂对纤维的形态和直径影响很小, 但对结合量也有较大影响. 以 DMF/THF 作溶剂的印迹纤维比 DMF/丙酮作溶剂的小很多, 这可能是 THF 的极性对 BPA 和 PES 的相互作用有影响.

2.5 印迹纤维的结合特性

采用 Scatchard 分析 MINF 和 NINF 对 BPA 的结合特性 (见图 4). 在 Scatchard 图中有 2 个直线区域, 表明在纳米纤维中存在两类结合位点. 低浓度的直线区域代表特异性位点的结合特性, 高浓度的直线区域代表非特异性位点的结合特性. 其结合常数和表观最大结合量 (或结合位点数) 分别为 K_{a1} 和 B_{max1} , K_{a2} 和 B_{max2} (见表 1). MINF 比 NINF 具有更大的结合常数. 但 Scatchard 分析结

果存在一定的缺陷, 低浓度区域的结合量并非没有非特异性位点贡献, 同样, 在高浓度区域特异性位点也有一定的结合量. 为此, 本文采用双位点结合模型对纳米纤维结合特性进行分析, 根据 Langmuir 吸附方程, 纳米纤维的结合量可用公式 (5) 表示:

$$B_e = \frac{B_{max1}c_e}{1/K_{a1} + c_e} + \frac{B_{max2}c_e}{1/K_{a2} + c_e} \quad (5)$$

式中, B_e 为结合量, c_e 为平衡浓度, B_{max1} 和 B_{max2} 为特异性位点数和非特异性位点数, K_{a1} 和 K_{a2} 为特异性位点和非特异性位点的结合常数. 按公式 (5), 对实验数据进行拟合, 得到的 MINF 和 NINF 结合曲线 (见图 5), 其相关系数 (R^2) 分别为 0.9985 和 0.9995, 其 K_{a1} 和 B_{max1} , K_{a2} 和 B_{max2} 见表 1. 不同于分段拟合, 双位点模型是在整个浓度范围拟合, 因而更合理. MINF 的结合常数和特异性结合位点数比 NINF 高很多, 这说明静电纺 PES 纳米纤维得到成功印迹.

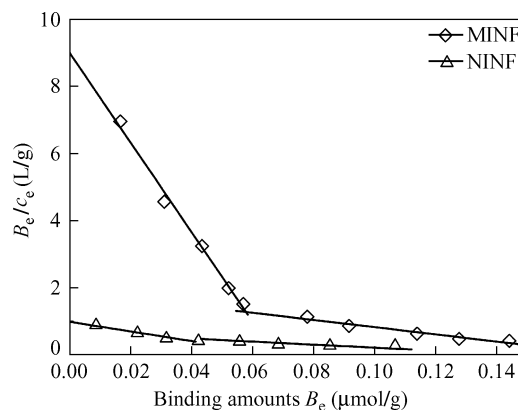


Fig. 4 Scatchard plots of MINF and NINF

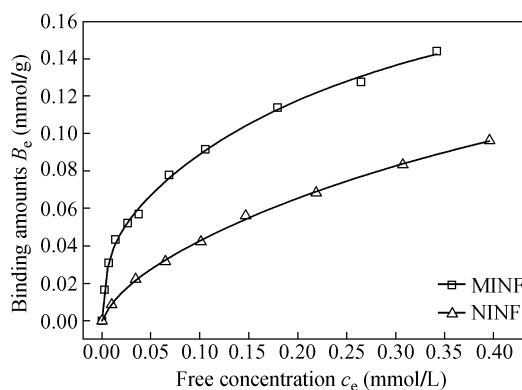


Fig. 5 The fitting curve for MINF and NINF by Eq. (5)

Table 1 BPA binding parameter values for MINF and NINF fitted by Eq. (5)

		K_{a1}^a (L/mol)	B_{max1}^a (mmol/g)	K_{a2}^b (L/mol)	B_{max2}^b (mmol/g)
Scatchard	NINF	17100	0.061	3000	0.179
	MINF	133000	0.067	10800	0.177
Two site bind	NINF	47000	0.018	1300	0.242
	MINF	223000	0.044	3460	0.184

^a The values for specific binding sites; ^b The values for nonspecific binding sites

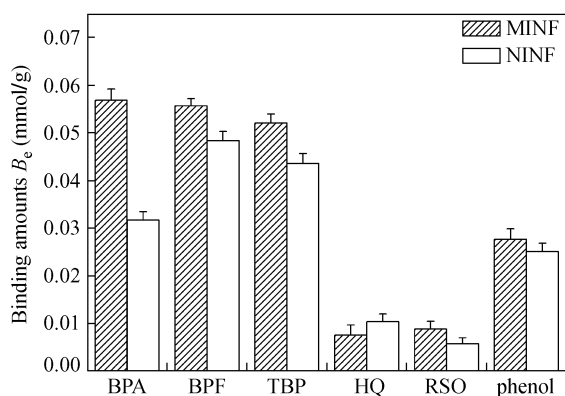


Fig. 6 Binding amounts of various substances for MINF and NINF in 0.100 mmol/L substance concentrations

2.6 印迹纤维的识别和选择性

用 MINF 和 NINF 分别对 0.100 mmol/L 的 BPA、BPF、TBP、HQ、RSO 和苯酚溶液进行吸附实验来确定其识别性能. MINF 对以上基质的结合量分别为 0.0569、0.0557、0.0521、0.0076、0.0089 和 0.0277 mmol/g, 而 NINF 的结合量分别为 0.0317、0.0484、0.0436、0.0104、0.0058 和 0.0251 mmol/g (见图 6). MINF 对以上基质的印迹因子分别为 1.79、1.15、1.19、0.73、1.53 和 1.10. MINF 对 BPA 具有很高的结合量, Takeda 等^[2]以双酚 A 二甲基丙烯酸酯为功能单体, 二乙烯基苯为交联剂, 采用本体聚合制备的 BPA-MIPs 对相同浓度 BPA 的结合量仅 0.006 mmol/g, Yang 等^[9]以聚醚砜为功能聚合物, 采用相转化法制备的 BPA-MIPs 微球对相同浓度 BPA 的结合量只有 0.0199 mmol/g. 这表明印迹纳米纤维丰富的微孔结构拥有更多进入结合位的通道. BPA 的印迹因子高于其他基质, 表明 MINF 的印迹结构与 BPA 结构互补, 在 MINF 中形成了结合 BPA 的特殊结合位. MINF 对 HQ 的印迹因子小于 1, 为 0.73, 说明印迹结构更不利于结合 HQ. 实验发现 NINF 对 BPF 和 TBP 的结合量高于 BPA, 而 MINF 对 BPA 的结合量略高于 BPF 和 TBP. 这可用空间位阻来解释, NINF 结合 BPA、BPF 和 TBP 主要是由于氢键作用, PES 上缺电子的芳环与 BPA、BPF

和 TBP 上富电子的芳环之间 π - π 堆积也起一定作用. π - π 堆积作用与 2 个芳环的接触面积成正比, 与 BPF 相比, BPA 上 2 个甲基的空间位阻减小了芳环之间的接触面积, BPA 上羟基的位阻比 TBP 的甲基大.

MINF 的选择性通过竞争结合实验来确定. 用 MINF 吸附模板分子和结构类似物的混合液, 不同基质的浓度由高效液相色谱测定, BPA、BPF、TBP、HQ、RSO 和苯酚的保留时间分别为 2.46、2.04、3.94、1.51、1.57 和 2.03 min. MINF 对模板分子类似物的选择性因子 (α_i) 分别为 0.95、0.90、0.13、0.15 和 0.48. 选择性因子小于 1 说明印迹纤维对 BPA 有选择性, 在 HQ、RSO 或苯酚共存时, 印迹纤维对 BPA 有很高的选择性, 而在 BPF 或 TBP 共存时, 对 BPA 的选择性较差, 这是由于非特异性吸附所致. 如前所述, 印迹纤维结合量包括特异性位点和非特异性位点的结合量, $B_{e, MINF} - B_{e, NINF}$ 可以近似表示为特异性位点的结合量, 如图 6 所示, 非特异性位点对 BPF 和 TBP 有较高的结合量, 而特异性位点对 BPA 的结合量比 BPF 和 TBP 高得多. Takeda 等^[2]制备的 BPA-MIPs 对 BPF 的选择性因子为 0.65, 而 BPF-MIPs 对 BPA 的选择性因子为 1.18, 说明 BPF-MIPs 不能识别 BPA 和 BPF. Watabe 等^[6,7]报道使用 BPA 结构类似物 TBP 和 BPF 作为模板分子制备 TBP-MIPs 和 BPF-MIPs 用于测定环境水样中 BPA, 以避免模板分子残留对测定的干扰. 这表明 TBP-MIPs 和 BPF-MIPs 对 BPA 有识别能力, 换句话说, TBP-MIPs 或 BPF-MIPs 难以识别 BPA 与 TBP 或 BPF 的化学结构.

2.7 印迹纤维的结合动力学

BPA 的结合动力学可用 Lagergren 一级动力学方程描述. 由 Scatchard 分析可知, 印迹纤维存在两种结合位点, 具有不同的结合常数和结合量, 因此将一级动力学方程改进为公式 (6).

$$B = B_e - (B_1 e^{-k_1 t} + B_2 e^{-k_2 t}) \quad (6)$$

式中, B_e 和 B 为 BPA 的平衡时和时间 t 时的结合

量(mmol/g), B_1 和 B_2 为特异性位点和非特异性位点的平衡结合量, k_1 和 k_2 为特异性位点和非特异性位点的结合速度常数. 按公式(6)对实验数据拟合, 得到 MINF 吸附 0.100 和 0.200 mmol/L BPA 水溶液的动力学曲线(见图 7), 其相关性系数分别为 0.9984 和 0.9992. 从图中可以看出, 0.5 h 的结合量达到平衡结合量的 50%, 24 h 结合达到平衡. 表 2 列出了印迹纤维的动力学参数 B_e 、 B_1 、 k_1 、 B_2 和 k_2 . 平衡结合量 B_e 为 B_1 与 B_2 之和, B_1 与 B_2 值与公式(5)的计算值基本吻合. BPA 的起始浓度增加, 平衡结合量 B_e 增大, 而速度常数基本保持不变.

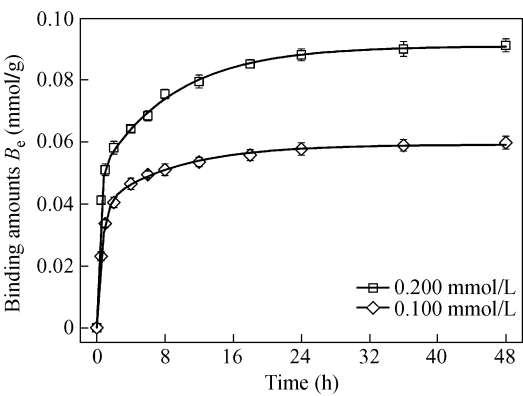


Fig. 7 Time course of binding amounts of MINF in BPA aqueous solution

Table 2 The equilibrium binding amounts and binding rate constant B_e , B_1 and k_1 , B_2 and k_2 for specific binding sites and non-specific binding sites

	B_e (mmol/g)	B_1 (mmol/g)	k_1 (h^{-1})	B_2 (mmol/g)	k_2 (h^{-1})	R^2
0.1 mmol/L	0.0587	0.0328	2.80	0.0259	0.14	0.9984
0.2 mmol/L	0.0902	0.0486	2.82	0.0416	0.12	0.9992

3 结论

静电纺混有模板分子的合适聚合物溶液是一种简单可行的制备分子印迹纳米纤维方法. 模板分子的含量, 静电纺丝电压, 溶解聚合物的溶剂对识别位的形成有影响. 使用甲醇洗脱模板分子后, 印迹纳米保持清晰的形态和物理稳定性, 具有很高的结合量和分子识别能力. 静电纺印迹纳米纤维具有成本低、制备简单、传质速率快、结合量高

等特点, 在富集分离、污染物去除和固相萃取等方面有很好的应用前景. 静电纺丝过程可看成是一种液-气相转化法, 与高度交联的印迹聚合物相比, 印迹纳米纤维的刚性相对较差, 结构易变形, 通过使用共混聚合物或共聚物, 或在聚合物分子中引入功能基团等方法可起到稳定印迹结构作用. 模板分子与聚合物的作用机理以及纺丝条件影响印迹效果的作用机理有待进一步研究.

REFERENCES

1 Kobayashi T, Reddy P S, Ohta M, Abe M, Fujii N. Chem Mater, 2002, 14(6): 2499 ~ 2505
2 Takeda K, Kobayashi T. Sci Technol Adv Mat, 2005, 6(2): 165 ~ 171
3 Ikegami T, Mukawa T, Nariai H, Takeuchi T. Anal Chim Acta, 2004, 504(1): 131 ~ 135
4 Jiang M, Zhang J H, Mei S R, Shi Y, Zou L J, Zhu Y X, Dai K, Lu B. J Chromatogr A, 2006, 1110(1-2): 27 ~ 34
5 Sambe H, Hoshina K, Hosoya K, Haginaka J. J Chromatogr A, 2006, 1134(1-2): 16 ~ 23
6 Watabe Y, Kondo T, Morita M, Tanaka N, Haginaka J, Hosoya K. J Chromatogr A, 2004, 1032(1-2): 45 ~ 49
7 Watabe Y, Hosoya K, Tanaka N, Kubo T, Kondo T, Morita M. J Chromatogr A, 2005, 1073(1-2): 363 ~ 370
8 Yang K, Li B, Zhou H, Mai J, Bai P, Zhao C. J Appl Polym Sci, 2007, 106(4): 2791 ~ 2799
9 Yang K, Liu Z, Mao M, Zhang X, Zhao C, Nishi N. Anal Chim Acta, 2005, 546(1): 30 ~ 36
10 Wang D, Wei Q, Zhang Y, Zhao C. J Appl Polym Sci, 2009, 114(6): 4036 ~ 4041
11 Jiang X, Tian W, Zhao C, Zhang H, Liu M. Talanta, 2007, 72(1): 119 ~ 125
12 YaoYongyi(姚永毅), Zhu Puxin(朱谱新), Ye Hai(叶海), Niu Anjian(钮安建), Gao Xushan(高绪珊), Wu Dacheng(吴大诚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (5): 687 ~ 692
13 Chronakis I S, Milosevic B, Frenot A, Ye L. Macromolecules, 2006, 39(1): 357 ~ 361
14 Yoshikawa M, Nakai K, Matsumoto H, Tanioka A, Guiver M D, Robertson G P. Macromol Rapid Comm, 2007, 28(21): 2100 ~ 2105

PREPARATION AND RECONGNITION PROPERTIES OF MOLECULARLY IMPRINTED POLYETHERSULFONE NANOFIBER MEMBRANES TOWARDS BISPHENOL A

GONG Jianlong^{1,2}, SU Bo¹, LUO Laisheng¹, ZHOU Meihua¹

(¹ College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

(² College of Biochemical and Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000)

Abstract Electrospinning technique was employed to prepare molecularly imprinted polyethersulfone (PES) nanofiber membranes for the recognition and binding of bisphenol A (BPA). The PES was used as functional polymer to provide functional groups that interact with the template during the electrospinning process. The template was removed to afford binding sites in the nanofiber membranes that are capable of selectively rebinding the target molecule. Effects of the electrospinning conditions such as template amounts in PES solution, electrospinning voltage and solvent on the imprinting efficiency of nanofiber membranes were investigated. The recognition experiments with the molecularly imprinted nanofibers (MINFs) showed that 10 wt% BPA MINFs had higher binding ability to the BPA than the nonimprinted nanofibers (NINFs). Competitive binding experiment showed that 10 wt% BPA MINFs had high selectivity to BPA in the presence of hydroquinone (HQ), resorcinol (RSO) or phenol, but NINFs had low selectivity to BPA in the presence of bis-(4-hydroxyphenyl) methane (BPF) or 4-*tert*-butylphenol (TBP). Scatchard analysis and two-site binding model indicated that MINFs had two types of binding sites, namely specific and non-specific binding sites, and had high equilibrium binding constants of the specific binding sites and apparent maximum numbers of binding sites for BPA. The binding kinetics of MINFs was also studied.

Keywords Molecularly imprinted nanofiber membranes, Electrospinning, Polyethersulfone, Bisphenol A, Molecular recognition