

沉淀制备双酚 A π - π 堆积自组装印迹聚合物 及其特异性识别机理研究*

庞思思 王 兵**

(中空纤维膜材料与膜过程省部级共建国家重点实验室培育基地 天津工业大学 天津 300387)

摘 要 以类雌性激素双酚 A 为模板分子,选取 4-乙烯基吡啶作为功能单体,在极性溶剂甲醇中,通过非共价键完成自组装过程,沉淀聚合制备对双酚 A 分子具有高度选择性识别和亲和力的分子印迹聚合物.采用紫外-可见光谱研究了双酚 A 和 4-乙烯基吡啶的配合方式以及配位比,结果表明双酚 A 与 4-乙烯基吡啶以配位比 1:2 的方式,在极性溶剂中,无法以常用的氢键形成超分子配合物,却可以 π - π 堆积这种非共价键完成自组装过程.通过红外谱图,验证了沉淀聚合法制备的印迹聚合物可以完成双酚 A 的印迹和可逆分离.通过扫描电镜和等温吸附实验考察了分子印迹聚合物对模板分子的特异性识别和选择性吸附机理,印迹聚合物的特异性吸附容量为 37.39 $\mu\text{mol/g}$,印迹指数为 4.31;对其结构类似物四溴双酚 A 和苯酚的分离因子分别为 2.51 和 2.06,同时对莠去津,萘普生和槲皮素的分离因子分别为 2.14,2.26 和 2.63,证实了分子印迹聚合物在极性溶剂中可以对双酚 A 分子进行很好的特异性识别,并且识别环境更接近天然分子环境.

关键词 印迹机理, π - π 堆积, 沉淀聚合, 印迹指数, 双酚 A

双酚 A (bisphenol A, BPA) 是一种具有内分泌干扰性的类雌性激素,能够快速并完整的扩散进入细胞膜,通过对人体正常分泌激素的拮抗作用,来改变激素水平、影响代谢功能,从而导致内分泌系统的紊乱^[1,2]. BPA 被广泛用于聚碳酸酯和环氧树脂等塑料产品^[3],但是 BPA 却可以从聚合物基体浸出并迁移到食品和饮料,在人体血清、羊水以及尿液中均已检测到 BPA^[4].此外, BPA 还通过工业排放废水和垃圾填埋场渗滤液进入地表水层中污染水源^[5].传统检测环境样品中雌激素的常用方法主要包括化学分析法、生化分析法以及酶联免疫吸附法等^[6-10].然而,这些传统的检测方法不仅需要昂贵的仪器设备,复杂和多步样品的制备,也不允许实时快速检测.因此,研究出一种快速准确的分离和检测污染源中微量 BPA 的方法对于生态系统和人类健康具有重要的意义^[11].在这方面,具有分子识别能力的分子印迹材料显示出良好的分离和识别性能.

分子印迹聚合物(MIPs)由于其构效预定性、对复杂样品中的目标分子的特异识别性和广泛实

用性,成为分子识别和痕量分析研究中具有广阔发展前景的一种新型分离材料^[12,13].模板分子与功能单体之间可以通过可逆非共价键结合,形成主-客体自组装配合物^[14].这些非共价键包括氢键, π - π 堆积作用,静电引力,疏水作用以及范德华力等,而最常用到的是氢键^[15].模板分子与功能单体之间作用力的稳定性影响分子印迹聚合物对模板分子的吸附和分离能力,然而在水醇等极性溶剂系中,主-客体配合物间的氢键作用易受到水醇等分子的干扰,影响目标分子的识别和分离.而 π - π 堆积作用是一种常常发生在芳香环之间的相互作用^[16,17],通常存在于相对富电子和缺电子的两个分子之间,不易受到溶剂分子的影响^[18].

由于 BPA 结构特征以及易溶于水醇等极性溶剂的物理性质,在极性溶剂如水及醇体系中以非共价键完成自组装过程并制备分子印迹聚合物的报道较少并且机理不够明确.而且这种非共价键往往被误认为是氢键,忽略了溶剂对氢键稳定性的影响.因此本课题以 BPA 为模板分子,选取

* 2013-04-27 收稿,2013-07-01 修稿;天津市自然科学基金(基金号 10JCZDJC21900)和天津市自然科学基金青年基金(基金号 13JCQNJC02600)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: bingwang666@ yahoo. com. cn

doi:10. 3724/SP. J. 1105. 2014. 13149

4-乙烯基吡啶(4-Vpy)作为功能单体,在极性溶剂甲醇溶剂中,以 π - π 堆积这种非共价键完成自组装过程,并计算配合比例,对特异性识别和可逆分离机理进行研究.通过沉淀聚合,制备对BPA具有特异性吸附的分子印迹聚合物,克服了本体聚合后处理过程中对印迹位点的破坏.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双酚A(BPA),天津光复精细化工研究所;四溴双酚A(TBBPA),上海南威化工有限公司;苯酚(Phenol),分析纯,天津市科密欧有限公司;莠去津(Atrazine),浙江化工二厂;萘普生(Naproxen),浙江车头制药有限公司;槲皮素(Quercetin),浙江车头制药有限公司;4-乙烯基吡啶(4-Vpy),Aldrich公司,使用前需减压蒸馏除去阻聚剂;乙二醇二甲丙烯酸酯(EGDMA),分析纯,北京百灵威化学技术有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),使用前需重结晶,上海四赫维化工有限公司;甲醇,分析纯,天津市北联精细化学品有限公司.

UV-1901型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;Tensor-37型傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司;QUANTA-200型扫描电镜;德国Bruker公司;WE-1恒温水浴振荡器,天津市欧诺仪器仪表有限公司;TG16-WS(1650D)高速离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;真空干燥箱,天津市中环实验电炉有限公司.

1.2 紫外-可见光谱方法

在甲醇溶液中固定BPA的浓度为0.1 mmol/L,配制BPA和4-Vpy物质质量比为1:0,1:1,1:2,1:3,1:4,1:5,1:6的系列溶液,将上述溶液震荡2 h后在200~350 nm波长范围内进行紫外光谱扫描以研究作用力.其中系列溶液的参比溶液为相应浓度的4-Vpy溶液.

为了研究模板分子与功能单体之间的配合比例,在甲醇溶液中固定BPA的浓度为0.1 mmol/L,配制BPA和4-Vpy物质质量比为1:3,1:3.5,1:4,1:4.5,1:5的系列溶液,在紫外220 nm处进行光度测量,其中系列溶液的参比溶液为相应浓度的4-Vpy溶液.

1.3 聚合物的合成

将1 mmol BPA和3 mmol 4-Vpy溶于50 mL

甲醇中,超声震荡2 h,加入20 mmol EGDMA和50 mg AIBN再超声震荡1 h,通氮气除氧后密封.将混合液在氮气氛围下,转入三口瓶,将其放入磁力搅拌器中先于20℃ 300 r/min条件下反应2 h后升高温度至60℃ 300 r/min搅拌6 h.反应完成后,以4000 r/min离心分离10 min,移去上清液,得到分子印迹聚合物MIP.于索氏提取器中用100 mL乙酸/甲醇(体积比2:8)混合溶液抽提,除去模板分子,直至回流液在227 nm波长处检测不到模板分子的紫外吸收为止.得到的聚合物于60℃真空干燥后待用.空白印迹聚合物NIP的制备,除不加模板分子外,其他步骤均与印迹聚合物制备相同.

1.4 红外光谱方法

将BPA、分子印迹聚合物MIP、洗脱后的MIP、吸附后的MIP以及NIP用KBr压片法制样,在傅里叶变换红外光谱仪上扫描各聚合物的红外谱图.

1.5 扫描电镜分析

将分子印迹聚合物MIP、洗脱后的MIP以及NIP均匀黏贴在导电胶上,镀金制样后,利用QUANTA-20扫描电镜观察表面形貌.

1.6 聚合物的结合性能表征

称取50 mg聚合物与25 mL具塞锥形瓶中,分别加入10 mL的0.25~5 mmol/L BPA的甲醇溶液,与25℃下恒温振荡24 h.混合液经高速离心15 min,取上清液在紫外-可见分光光度计在227 nm处测定吸附液中底物的平衡浓度,依据结合前后溶液中BPA浓度的变化,根据公式 $Q = (c_0 - c_t)V/m$ 计算聚合物对底物BPA的结合量,3次平行测定取均值为结果,式中 Q 为底物在分子印迹聚合物上的结合容量($\mu\text{mol/g}$); c_0 为底物的初始浓度(mmol/L); c_t 为吸附后底物在溶液中的平衡浓度(mmol/L); V 为溶液的体积(mL); m 为MIP的质量(g).

1.7 聚合物对底物的选择性表征方法

称取聚合物50 mg,分别加入10 mL浓度相同(3 mmol/L)的BPA、TBBPA、苯酚、莠去津、萘普生和槲皮素溶液,置于25 mL具塞锥形瓶中.在25℃恒温下震荡24 h,测定聚合物对底物的结合量,并分别计算出静态分配系数 K 和分离因子 α ,在 $K = c_p/c_s$; $\alpha = K_i/K_j$ 式中, c_p 为聚合物结合底物的浓度($\mu\text{mol/g}$); c_s 为溶液中底物的平衡浓度(mmol/L); i 和 j 分别为模板分子和对照物分子,

当 $i=j$ 时,规定 $\alpha=1$.

2 结果与讨论

2.1 作用力的研究

研究聚合物的识别机理对于更深一步理解印迹过程具有重要意义,而分子识别的原理在于印迹聚合物形成过程中主客体的相互作用.

如图 1 所示,BPA 在 227 nm 和 279 nm 有 2 个吸收峰,都属于苯环 π - π^* 电子跃迁产生的. 其中 227 nm 处的吸收峰为苯环中的共轭乙烯键引起,吸收带强度大,为 K 带;279 nm 处的曲折为电子跃迁和苯环震动效应重叠产生,为 R 带. 实验过程中,固定 BPA 的浓度不变,不断增加 4-Vpy 的浓度,得到一系列紫外吸收光谱图 1. 从图中可以看出,加入 4-Vpy 后,BPA 的最大吸收峰发生蓝移,且随着 4-Vpy 的浓度不断增大,得到 K 带最大吸收波长由 227 nm 移动到 220 nm,发生明显蓝移,R 带几乎没有发生位移,并且 227 nm 处吸光度显著下降,说明 BPA 与 4-Vpy 存在着较强的相互作用,形成超分子复合物.

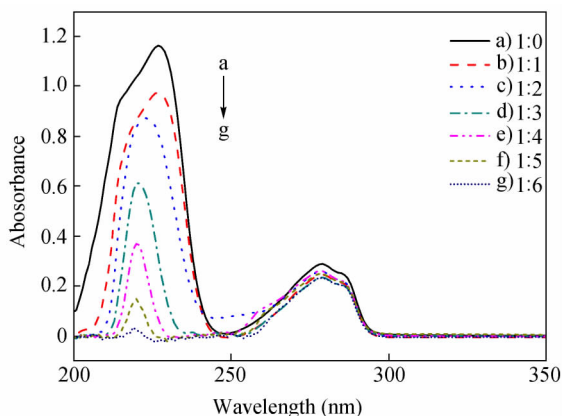


Fig. 1 UV-Vis spectra of BPA and 4-Vpy with different ratios in methanol

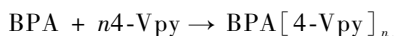
BPA 中含有未成键电子的助色团—OH 与苯基相连,产生 p - π 共轭,会使苯环的 K 带($\lambda_{\max}=204$ nm)和 R 带($\lambda_{\max}=254$ nm)都发生红移. 表明 p - π 共轭效应的变化会同时引起 K 带和 R 带的最大吸收波长的位移. 而加入功能单体 4-Vpy 后,只有 K 带发生蓝移,R 带几乎没有变化,这说明 4-Vpy 的加入并未改变—OH 与苯基的 p - π 共轭效应,BPA 的—OH 与 4-Vpy 氮原子上的孤对电子在甲醇这种强极性溶液中不易形成氢键. 而 π - π 堆积作用存在于富电子芳环的 BPA 与贫电子芳环的 4-Vpy 之间,且杂环氮原子将使 π - π 堆积

作用的趋势增大. BPA 与 4-Vpy 以 π - π 堆积作用形成的复合物,增加了 BPA 分子的空间位阻,改变了 BPA 电子云的密度和空间分布,减少了 π 电子的流动性,从而苯环中乙烯键的共轭效应减弱, π - π^* 电子跃迁所需能量增大,且 π - π^* 电子跃迁几率减小,所以 K 带蓝移,吸光度也相应降低,具有成功制备印迹聚合物的条件.

2.2 配合比例的研究

采用紫外吸收光谱法分析自组装溶液中模板分子与功能单体的作用方式,同时根据吸光度的变化值,计算主客体配合物的结合常数和配位比^[19].

设客体 BPA 浓度为 a ,主体 4-Vpy 浓度为 b ,化学配位比为 n ,则结合反应为



结合常数为

$$K = [\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n] / [\text{BPA}][4\text{-Vpy}]_n \quad (1)$$

根据物料平衡

$$[\text{BPA}] + [\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n] = a \quad (2)$$

$$[4\text{-Vpy}] + [\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n] = b \quad (3)$$

因为 b 远大于 a ,可忽略 $[\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n]$,所以 $[4\text{-Vpy}] \approx b$. 由此,式(2)与(3)带入(1)得到

$$[\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n] = ab^n K / (1 + b^n K) \quad (4)$$

根据 Lambert-Beer 定律,若溶液中只有 BPA 和 $\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n$ 有吸收,设 L 为溶液厚度, ε_1 和 ε_2 分别为 BPA 和配合物的摩尔吸收系数,则总吸光度为

$$\begin{aligned} A_1 &= \varepsilon_1 L [\text{BPA}] + \varepsilon_2 L [\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n] = \\ &\varepsilon_1 L (a - [\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n]) + \varepsilon_2 L \\ &[\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n] = \\ &(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) L [\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n] + \varepsilon_1 La \end{aligned} \quad (5)$$

令 $A_0 = \varepsilon_1 La$ 则吸光度的变化为

$$\begin{aligned} \Delta A &= A_0 - A_1 = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) L [\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n] = \\ &\Delta \varepsilon L [\text{BPA}[4\text{-Vpy}]_n] \end{aligned} \quad (6)$$

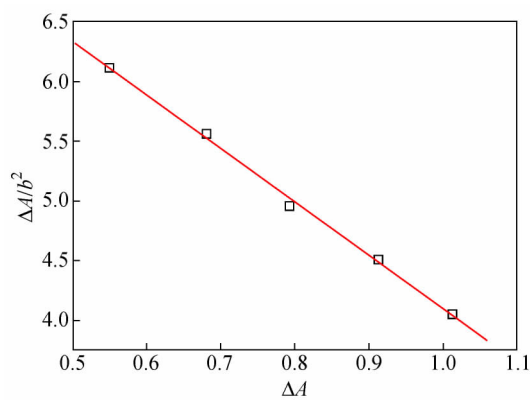
将(6)带入(4)得:

$$\Delta A / b^n = -K \Delta A + K \Delta \varepsilon La \quad (7)$$

分别取 $n=1,2,3$ 时,以 $\Delta A / b^n$ 对 ΔA 作图,仅当 $n=2$ 时 $\Delta A / b^n$ 与 ΔA 有线性函数关系(如图 2),根据线性拟和数据得到,回归方程为 $\Delta A / b^n = -4.47 \Delta A + 8.56$, $r^2 = 0.99764$. 推测在此聚合反应中,模板分子与功能单体通过氢键形成 1:2 型配合物,结合常数 $K = 4.47 \times 10^6 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$.

2.3 红外光谱研究

BPA 及其聚合物的红外光谱如图 3 和图 4 所

Fig. 2 Line of host-guest equation ($n = 2$)

示. 谱线 a, b 和 c 分别是洗脱前的 MIP, NIP 和 BPA 的红外光谱谱线. 谱线 c 中 3400 cm^{-1} 为以分子间氢键存在的酚羟基的伸缩振动与 Ar-H 伸缩振动重叠形成的宽峰; 1600 cm^{-1} 与 1507 cm^{-1} 为芳基 $\text{C}=\text{C}$ 环的伸缩振动峰; 1245 cm^{-1} 为 C-O 的伸缩振动峰. 谱线 a 中 3500 cm^{-1} 处的宽峰发生分裂, 这是因为 BPA 与 4-Vpy 形成超分子配合物, 酚羟基分子间氢键作用力减弱, 谱带红移至 3600 cm^{-1} 处. 3400 cm^{-1} 为 Ar-H 以及吡啶环 $=\text{C-H}$ 的伸缩振动峰重叠形成. 1725 cm^{-1} 和 1152 cm^{-1} 分别为为 GDMA 中 $-\text{C}=\text{O}$ 以及 C-O-C 骨架的伸缩振动峰.

比较谱线 a 与谱线 b, 发现主要吸收峰几乎完全吻合, 只是谱线 a 中 3600 、 1600 、 1507 以及 1245 cm^{-1} 处的吸收峰明显增强, 与谱线 c 比较, 这些吸收峰的变化正好与 BPA 的特征吸收峰相对应, 这说明 BPA 成功印迹在分子印迹聚合物中.

谱线 e 为洗后的 MIP, 发现与谱线 b 的主要

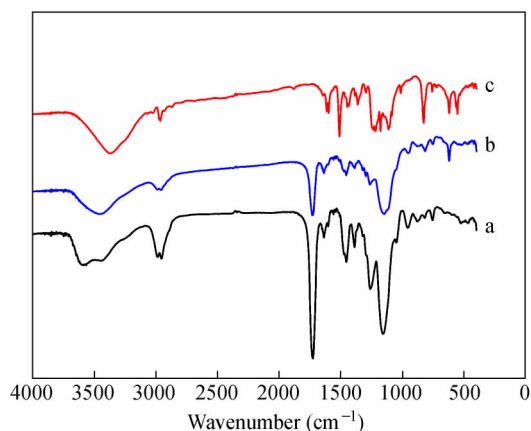


Fig. 3 Infrared spectra of MIP (a), NIP (b) and BPA (c)

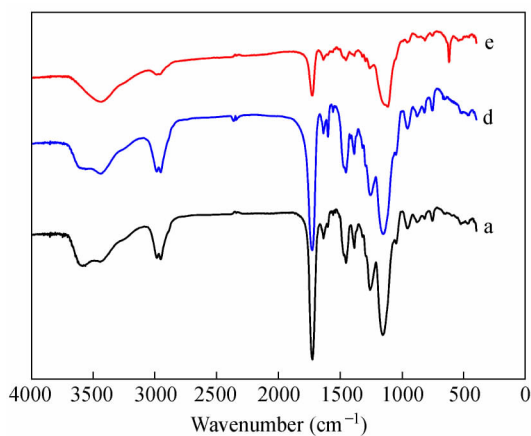
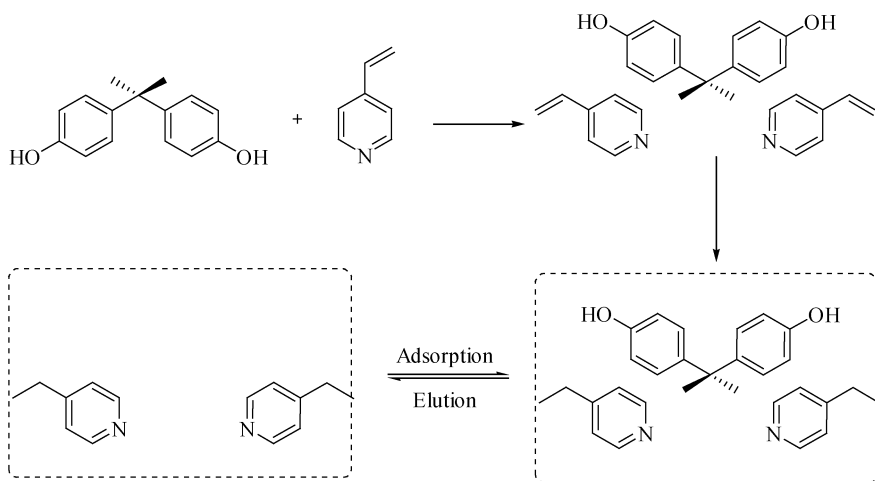


Fig. 4 Infrared spectra of MIP (a), MIP after adsorption (d) and MIP after elution (e)

吸收峰几乎完全吻合, BPA 分子的特征吸收峰消失, 这说明 BPA 可以被移除, 并不破坏印迹聚合物的化学结构, 也因此进一步证明 BPA 与 4-Vpy 形成非共价键. 洗后的 MIP 在识别 BPA 后, BPA



Scheme 1 Graphical synthetic route of imprinted polymer and recognition mechanism

的特征吸收峰又出现,且与分子印迹聚合物几乎吻合,如谱线 d.

根据紫外和红外的分析结果推测模板分子与功能单体的作用机制(示意图 1),BPA 与 4-Vpy 以 1:2 的配位比,通过 π - π 堆积作用完成自组装,加入交联剂和引发剂,沉淀法制备得到 MIP. 洗脱之后,BPA 可以完全移除,得到含有与 BPA 形状的功能基团排列相匹配的空穴,并对 BPA 进行特异性识别,完成吸附过程.

2.4 试样的表面结构和形态

从图 5 中可以看到,NIP、洗脱前和洗脱后的 MIP 表面结构和形态不同. NIP 表面相对平滑,结构致密紧凑,这可能是因为功能单体 4-Vpy 无规

则排列,交联后形成的聚合物孔结构形状不规则. 洗脱前的 MIP 表面粗糙,出现了一些不规则的网状交联结构;洗脱后的 MIP 同样存在交错的网状空间孔穴,相比于洗脱前,孔结构增多,并且相互贯穿联通. 这是由于模板分子和功能单体生成稳定的超分子复合物,模板分子周围的聚合物链结构进行有序的排列,在模板分子除去后留下分布比较均匀、形状相对规整、与模板分子形状互补的印迹空穴与孔道,为实现溶质的扩散以及特异性吸附提供了良好的环境通道,提高印迹聚合物对印迹分子的释放和结合速度,增加了 MIP 对印迹分子的特异性识别能力.

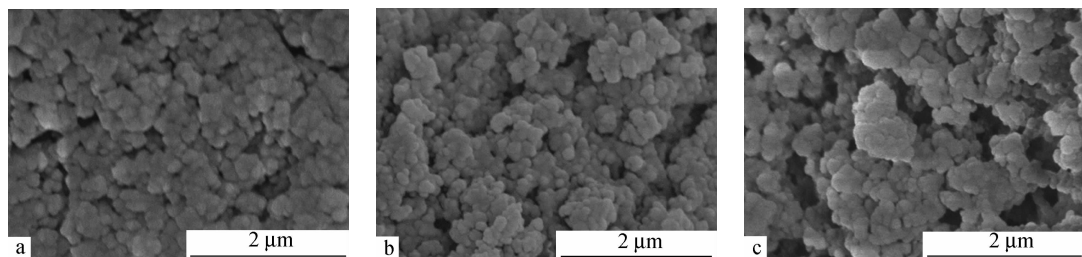


Fig. 5 SEM images of NIP (a), MIP (b) and MIP after elution (c)

2.5 聚合物的结合性能研究

通过平衡静态实验测定了 BPA 初始浓度为 0.25 ~ 5 mmol/L 时聚合物的结合等温线见图 6. MIP 聚合物的结合等温线在所研究浓度范围内符合 Langmuir 单分子层吸附模型,而 NIP 吸附曲线随着初始浓度的增大,呈线性增长. MIP 和 NIP 的净吸附量分别为 37.39 和 11.31 $\mu\text{mol/g}$,MIP 对模板分子 BPA 的结合量显著高于 NIP,说明 MIP 与 NIP 空间结构的差异影响其对模板分子的识别吸附性能.

洗脱后的 MIP 孔结构分布比较均匀、形状相对规整,且模板分子除去后,留下与其大小,形状相匹配的三维立体结构空穴和孔道,这样 MIP 可以在特异性的三维孔道内对模板分子完成再识别吸附过程. 而 NIP 可能由于功能单体无规则排布交联聚合后形成相对致密紧凑的空穴结构,功能单体的活性基团大多包埋在聚合物中,此外,洗脱后由于没有模板分子的移除,无法产生与模板分子相匹配的孔道,不具备特异性吸附的场所和通道,所以无法对 BPA 进行特异性识别与吸附. 实验验证了 MIP 与印迹分子的作用是功能基团和立体构型之间相互作用的协同效果. 进一步验证

模板分子 BPA 与功能单体 4-Vpy 在极性溶剂甲醇中可以通过 π - π 堆积作用形成稳定的复合物,并成功印迹在 MIP 中.

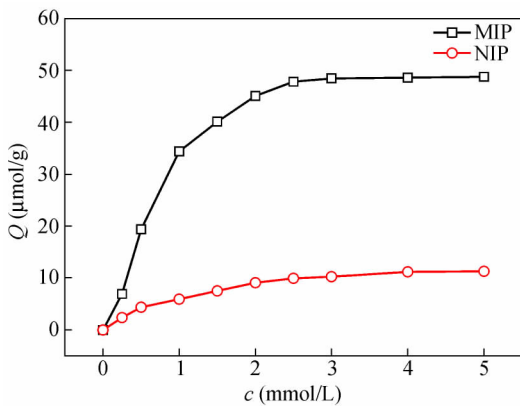


Fig. 6 Adsorption isotherms of different polymers to BPA with different initial concentrations

特异性吸附量 Q' 和印迹指数可以直观的表征 MIP 对模板分子的特异性吸附量和选择性. 其中 $Q' = Q_M - Q_N$, $B = Q_M / Q_N$ 式中 Q_M 和 Q_N 分别是 MIP 和 NIP 在相同条件下对模板分子的饱和吸附量. 计算结果得到 MIP 的特异性吸附量为 37.39 $\mu\text{mol/g}$, 印迹指数为 4.31.

2.6 聚合物对底物的选择性研究

选用模板分子 BPA、TBBPA、苯酚、莠去津、萘普生和槲皮素为底物(图 7),考察 MIP 和 NIP 对底物的识别性能.从表 1 中可以看出,MIP 对 BPA 的分配系数 K 明显大于对苯酚等其他底物的,即

对 BPA 表现出更好的结合能力.NIP 却对 TBBPA、苯酚、莠去津、萘普生和槲皮素的分离因子均接近于 1,说明 NIP 对这些底物的吸附能力相接近,均表现为非特异性吸附.表中还可以得到 MIP 对底物的吸附能力均优于 NIP.

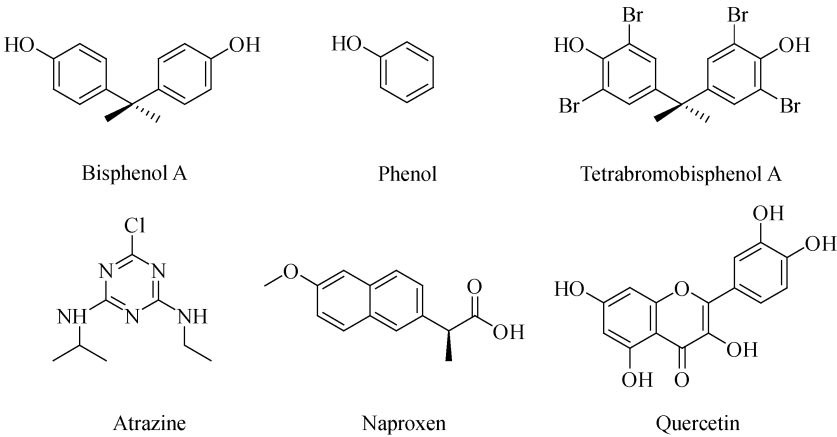


Fig. 7 The chemical structure of substrates

Table 1 Values of K and α of different substrates on MIP and NIP

Substrate	MIP		NIP	
	K	α	K	α
BPA	17.66	1.00	3.84	1.00
TBBPA	7.01	2.51	3.63	1.06
Phenol	8.57	2.06	4.05	0.95
Atrazine	8.26	2.14	3.87	0.99
Naproxen	7.82	2.26	3.63	1.05
Quercetin	6.71	2.63	3.56	1.08

MIP 印迹聚合物在制备过程中,内部形成了均匀分布且形状大小和官能团位置均与模板分子相互匹配的特定结构的孔穴;模板分子除去后留下易于溶质扩散以及特异性吸附的三维立体结构孔道,从而可以对 BPA 进行特异性识别. TBBPA 虽然与 BPA 结构类似,但由于与 BPA 留下的有印迹孔道匹配性差,很难通过三维立体结构孔道进入印迹孔穴,因此选择性较差. 苯酚则可能以小分子的优势进入印迹孔穴,但由于无法与印迹孔

穴形状结构互补,影响其与功能单体配基结合的稳定性,从而选择性较差. 这也是 MIP 并没有对莠去津、萘普生和槲皮素表现出特异性吸附能力,只有对与孔穴形状大小和官能团位置相互匹配的 BPA 产生特异性吸附的原因.

3 结论

本实验采用沉淀聚合的方法成功地制备了双酚 A 分子印迹聚合物. 其中,双酚 A 与 4-乙烯基吡啶在极性溶剂甲醇中,以 π - π 堆积这种非共价键完成自组装过程. 双酚 A 分子印迹聚合物可以在极性溶剂中对双酚 A 分子进行很好的特异性识别,并且识别环境更接近天然分子环境. 此外,沉淀聚合方法克服了本体聚合后处理过程的繁琐,以及研磨过程中对印迹位点的破坏. 在分离和检测污染源中微量 BPA 具有良好的应用前景.

REFERENCES

1 Jaeg J P, Perdu E, Dolo L, Debrauwer L, Cravedi J P, Zalko D. J Agr Food Chem, 2004, 52: 4935 ~ 4942

2 Okamura E, Kakitsubo R, Nakahara M. Langmuir, 1999, 15: 8332 ~ 8335

3 Cannon J M, Kostoryz E, Russo K A, Smith R E, Yourtee D M. Biomacromolecules, 2000, 1: 656 ~ 664

4 McCormick J M, Es T V, Cooper K R, White L A, Haggblom M M. Environ Sci Technol, 2011, 45: 6567 ~ 6574

5 Ekman D R, Hartig P C, Cardon M, Skelton D M, Teng Q, Durhan E J, Jensen K M, Kahl M D, Villeneuve D L, Gray L E, Collette T W, Ankley G T. Environ Sci Technol, 2012, 46: 9673 ~ 9680

- 6 Hegnerová K, Piliarik M, Šteinhachová M, Flegelová Z, Černohorská H, Homola J. Anal Bioanal Chem, 2010, 398:1963 ~ 1966
- 7 Chang C M, Chou C C, Lee M R. Anal Chim Acta, 2005, 539:41 ~ 47
- 8 Wei Huibin(魏慧斌), Lin Jinming(林金明). Life Science Instruments(生命科学仪器), 2005, 3(1):3 ~ 10
- 9 Piao M H, Noh H B, Rahman M A, Won M S, Shim Y B. Electroanalysis, 2008, 20:30 ~ 37
- 10 Ballesteros-Gomez A, Rubio S, Perez-Bendito D. J Chromatogr A, 2009, 1216:449 ~ 469
- 11 Cabaton N, Chagnon M C, Lhuguenot J C, Cravedi J P, Zalko D. J Agr Food Chem, 2006, 54:10307 ~ 10314
- 12 Shamsipur M, Fasihi J, Ashtari K. Anal Chem, 2007, 79:7116 ~ 7123
- 13 Golker K, Karlsson B C G, Olsson G D, Rosengren A M, Nicholls I A. Macromolecules, 2013, 46:1408 ~ 1414
- 14 Ozcan A A, Say R, Denizli A, Ersoz A. Anal Chem, 2006, 78:7253 ~ 7258
- 15 Pernites R B, Ponnappati R R, Advincula R C. Macromolecules, 2010, 43:9724 ~ 9735
- 16 Sun H, Tottempudi U K, Mottishaw J D, Basa P N, Putta A, Sykes A G. Cryst Growth Des, 2012, 12:5655 ~ 5662
- 17 Yang J, Ma J F, Liu Y Y, Ma J C, Batten S R. Cryst Growth Des, 2009, 9:1894 ~ 1911
- 18 Wang W Z, Zhang Y, Wang Y B. J Phys Chem A, 2012, 116:12486 ~ 12491
- 19 Gautam L, Scott K S, Cole M D. J Anal Toxicol, 2005, 29:339 ~ 344

Synthesis of Bisphenol A π - π Stacking Self-assembly Imprinted Polymer by Precipitation Polymerization and Study on Specificity Recognition Mechanism

Si-si Pang, Bing Wang*

(State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract Bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, BPA) is a known endocrine disruptor which possesses estrogenic activity and interferes with the endocrine system. Further, BPA has been shown to adversely affect development and/or reproduction in many animal species. In order to rapidly identify and effectively adsorb BPA, a molecularly imprinted polymer (MIP), template with BPA, has been synthesized in polar solvent. 4-Vinylpyridine was selected as the functional monomer. UV analysis results revealed BPA and 4-vinylpyridine completed the self-assembly process by noncovalent interaction, which was presumed to π - π stacking. The complex ratio was 1:2 by calculation. The MIP was prepared in precipitation polymerization and characterized by infrared spectra. It demonstrated that MIP had the necessary characteristics of the structure and successfully accomplished imprinting and reversible separation to BPA. The ChemDraw pictures were used to display the imprinted mechanism of the polymers. The preservation of the mesoporous structure was confirmed visually by scanning electron microscopy (SEM) of MIP. Evidence of imprint sites buried within the pore walls was found through careful characterization of MIP and its comparison to similarly prepared non-imprinted ones. The thermal adsorption experiment examined the specificity recognition and the selective adsorption mechanism. The specificity adsorption was 37.39 $\mu\text{mol/g}$ and the imprinted index was 4.31. The separation factors of tetrabromobisphenol A, phenol, atrazine, naproxen and quercetin were 2.51, 2.06, 2.14, 2.26 and 2.63 respectively, which showed that molecularly imprinted polymer had a good recognition characteristic to BPA. The recognition factor of the non-imprinted polymers was close to 1, which indicated that the adsorption substrate was non-selective. This demonstrated that it was the formation of precise and stable cavities retained the exact memory of the size, shape, and orientation of the functional groups during the templating polymerization steps.

Keywords Imprinting mechanism, π - π stacking, Precipitation polymerization, Imprinted index, Bisphenol A

* Corresponding author: Bing Wang, E-mail: bingwang666@yahoo.com.cn