

## 温敏型分子印迹水凝胶的制备及 对有机磷阻燃剂的吸附性

方涛<sup>1</sup>, 李锦云<sup>1</sup>, 郭明<sup>1</sup>, 王瑞<sup>1</sup>, 孙立苹<sup>2</sup>

(1. 浙江农林大学 化学与材料工程学院, 浙江 杭州 311300; 2. 浙江农林大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 311300)

**摘要:** 【目的】制备一种兼温度响应与高选择识别性能于一体的分子印迹水凝胶 (T-MIHs)。【方法】以磷酸三(2-氯丙基)酯 [Tris (2-chloropropyl) phosphate, TCPP] 为模板分子, 丙烯酸为功能单体, N-异丙基丙烯酰胺为温敏单体, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 过硫酸铵为引发剂, 采用自由基聚合法制备了温度敏感的 T-MIHs。利用红外光谱、核磁共振波谱、扫描电镜、差示扫描量热表征原料的结构, 考察水凝胶对模板分子的特异识别性能。【结果】成功制备 T-MIHs, 其最低临界溶解温度为 39 °C; 等温吸附符合 Langmuir 吸附理论模型, 吸附动力学符合准一级吸附动力学模型。该分子印迹水凝胶对 TCPP 显示了良好的选择识别性, 对模板分子的吸附容量为 119.32 mg·g<sup>-1</sup>, 印迹因子  $\alpha=3.75$ , 选择因子  $\beta=2.75$ , 对 TCPP 的识别具有温度响应性。【结论】T-MIHs 对水溶液中 TCPP 具有优异的吸附效果, 同时对构筑有机磷阻燃剂高选择识别性的温敏印迹水凝胶具有重要参考。图 9 表 4 参 30

**关键词:** 有机磷阻燃剂; 温敏水凝胶; 分子印迹; 选择性

中图分类号: TB381 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2022)02-0405-10

## Preparation of thermo-sensitive molecularly imprinted hydrogels and their adsorption properties for organophosphorus flame retardants

FANG Tao<sup>1</sup>, LI Jinyun<sup>1</sup>, GUO Ming<sup>1</sup>, WANG Rui<sup>1</sup>, SUN Liping<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China;

2. College of Environment and Resources, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

**Abstract:** [Objective] The objective is to prepare thermo-sensitive molecularly imprinted hydrogels (T-MIHs). [Method] Tris (2-chloropropyl) phosphate (TCPP) was used as template molecule, acrylic acid as functional monomer, N-isopropylacrylamide as thermo-sensitive monomer, N,N'-methylene-bis-acrylamide as crosslinking agent and ammonium persulfate as initiator. The thermo-sensitive T-MIHs was prepared by free radical polymerization. The structure of the raw materials was characterized by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, scanning electron microscopy, and differential scanning calorimeter. The specific recognition performance of the hydrogel on template molecules was also investigated. [Result] T-MIHs was successfully prepared and its lowest critical dissolution temperature was 39 °C. The adsorption isotherm conformed to the Langmuir adsorption theoretical model, and the adsorption kinetics conformed to the pseudo-first-order kinetic model. The molecularly imprinted hydrogel showed a good selective recognition for TCPP, and its adsorption capacity for the template molecule was 119.32 mg·g<sup>-1</sup>, the imprinting factor  $\alpha=3.75$ , the selection factor  $\beta=2.75$ , and the identification of TCPP was temperature responsive. [Conclusion] T-MIHs has

收稿日期: 2021-03-25; 修回日期: 2021-11-10

基金项目: 浙江省公益基金资助项目 (GN20B070001)

作者简介: 方涛 (ORCID: 0000-0001-7956-4500), 从事新型材料研究。E-mail: 2322157985@qq.com。通信作者: 郭明 (ORCID: 0000-0002-5255-9952), 教授, 从事分子印迹功能材料的研究。E-mail: guoming@zafu.edu.cn

excellent adsorption effect on TCPP in aqueous solution, which is of great significance for building thermo-sensitive imprinted hydrogels with high selectivity for organophosphorus flame retardants. [Ch, 9 fig. 4 tab. 30 ref.]

**Key words:** organophosphorus flame retardant; thermo-sensitive hydrogel; molecular imprinting; selectivity

阻燃剂是赋予易燃物质难燃特性的功能性助剂, 在避免火灾发生、蔓延和保障人类生命财产安全中具有特殊作用<sup>[1]</sup>。随着溴系阻燃剂的逐步禁用, 有机磷阻燃剂(OPFRs)成为溴系阻燃剂的合适替代品, 被广泛用于建筑、纺织等行业<sup>[2]</sup>。其中氯代有机磷阻燃剂分子中含有阻燃元素磷及氯, 其阻燃性比普通磷酸酯高得多。典型代表为磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP)和磷酸三(1,3-二氯丙基)酯(TDCPP)<sup>[3]</sup>。OPFRs主要以物理共混方式分散在聚合物中, 其与聚合物本身及添加组分不发生化学反应, 在物品生产、使用等过程中较易通过挥发、磨损暴露等方式释放至周围环境中<sup>[4]</sup>。目前在室内尘土<sup>[5]</sup>、空气、水体、土壤和生物体<sup>[6]</sup>中均有不同程度的检出。研究表明: OPFRs普遍具有神经毒性<sup>[7]</sup>和致癌性<sup>[8]</sup>, 对人体和环境生物造成危害。WOLSCHKE等<sup>[9]</sup>认为: TDCPP、TCPP和TCEP难以被光解, ZHONG等<sup>[10]</sup>报道TCPP难以降解。开展去除环境中OPFRs成为当前的关注点, 其中吸附法仍是主流方法之一, 寻找新型高效的去除OPFRs材料是研究热点。智能水凝胶是一类受到外界环境刺激后自身性质会发生明显变化的水凝胶<sup>[11]</sup>。温度敏感型水凝胶的研究备受关注, 在药物控释<sup>[12-13]</sup>、物质分离<sup>[14]</sup>、固定化酶<sup>[15]</sup>等生物医学领域都有广泛的应用。分子印迹技术<sup>[16]</sup>(molecular imprinting technology, MIT)是将模板分子与功能单体相结合, 在交联剂作用下共聚得到固体介质, 再通过物化法将模板分子洗脱, 获得与目标分子空间构型和功能基团排列相匹配的结合位点的分子印迹聚合物(molecular imprinting polymers, MIPs)。传统MIPs依靠高交联度来保持其印迹结构的刚性, 但交联度过高时可能降低生物相容性和溶胀性, 导致聚合物中模板分子吸附和脱附困难<sup>[17]</sup>。温敏水凝胶能够响应环境温度的变化, 从而弥补传统印迹聚合物的缺陷。研究发现: 温敏单体的加入可使分子印迹聚合物对模板分子的识别具有温度可控性<sup>[16]</sup>, 即在不同温度下体积发生收缩溶胀, 使印迹空腔结合模板分子的亲和力发生变化<sup>[18]</sup>。同时, 温敏特性的引入可改善高交联度MIPs的缺点, 不仅能提高聚合物对目标分子的选择吸附能力, 还能感知温度变化, 实现对目标分子的自动识别或释放<sup>[19]</sup>。近年来, MIPs优良的选择吸附能力成为一种极具发展前景的吸附材料。然而, 温敏型分子印迹聚合物用于有机磷阻燃剂的选择吸附研究还很少, 其中, TCPP作为常用型有机磷化合物, 将该技术用于水溶液中TCPP的吸附分离, 可实现较好的效果。本研究以TCPP为模板分子, 丙烯酸(AA)为功能单体, N-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)为温敏单体, 采用自由基聚合法制备了具有温敏特性的温敏型分子印迹水凝胶(T-MIHs)。获得的T-MIHs可在吸附去除水溶液TCPP的同时, 达到高效选择识别目的。通过测定水凝胶在不同温度和不同底物溶液中的体积变化, 研究T-MIHs对温度及模板分子的响应性能, 并对模板分子的吸附机制进行探讨。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

N-异丙基丙烯酰胺(分析纯, 质量分数为98%), 丙烯酸(分析纯, 质量分数为99%), N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯, 质量分数为98%)购于上海阿拉丁试剂有限公司; 过硫酸铵(化学纯, 质量分数为98%), 二甲基亚砷(分析纯, 质量分数为99%)购于国药集团化学试剂有限公司; 磷酸三(2-氯丙基)酯购于上海迈瑞尔化学技术有限公司。

UV-2550型紫外分光光度计(Shimadzu, 日本); IRPrestige-21型傅立叶变换红外光谱仪(Shimadzu, 日本); DF-101S型集热式磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司, 中国); AVANCE III HD-400M型核磁共振波谱仪(Bruker, 瑞士); Quanta 200FEG型环境扫描电子显微镜(FEI, 美国); 真空干燥箱(北京益康科学仪器有限公司, 中国); SJIA-10N型冷冻干燥机(宁波市双嘉仪器有限公司, 中国); DSC Q2000型差示扫描量热仪(TA, 美国)。

### 1.2 温敏型分子印迹水凝胶的制备

参考文献[20]制备温敏水凝胶, 并结合分子印迹技术制备T-MIHs。取0.48 mmol模板分子TCPP、

22.09 mmol 温敏单体 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAm)、21.86 mmol 功能单体丙烯酸 (AA)、0.16 mmol 交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA) 于 10 mL 试管中, 加入 2.5 mL 二甲基亚砷并超声溶解 20 min, 继续加入 0.04 mmol 引发剂过硫酸铵 (APS), 充分溶解混匀, 试管浸入 90 °C 油浴中反应 10 min, 得到 8 g 白色透明产物。反应完成后将所得水凝胶切成小块先用 50 mL 甲醇:乙酸为 9:1(体积比) 的溶液洗脱 3 d (隔 12 h 换 1 次洗脱液), 然后使用甲醇洗脱 24 h, 直到完全洗脱模板以及未反应的单体。将水凝胶 60 °C 真空干燥, 得到 T-MIHs。作为对照制备温敏非印迹水凝胶 (T-NIHs), 按照 T-MIHs 的配比均匀混合制成 AA/NIPAm 前体液, 然后加入一定量的过硫酸铵。除了不加模板分子 TCPP, 其他步骤和操作与 T-MIHs 相同。

### 1.3 温敏型分子印迹水凝胶的结构及形貌表征

采用傅里叶变换红外光谱仪进行分析, 扫描范围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ; 将样品冷冻干燥, 研磨粉碎, 采用核磁共振仪测试其  $^{13}\text{C}$  核磁共振波 (NMR) 谱, H/X 双共振固体探头, 4 mm 二氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ ) 转子, 转速 5 kHz, 检测共振频率 100.625 MHz, 采样时间 5.12  $\mu\text{s}$ , 循环延时 6.50  $\mu\text{s}$ , 扫描次数 4 096 次; 样品经冷冻干燥喷金后, 用扫描电镜在真空条件下对其表面形貌进行观察。

### 1.4 温敏型分子印迹水凝胶的溶胀性能测试

为了探究温敏印迹水凝胶温度响应机理, 采用称量法测定水凝胶在不同温度蒸馏水中的平衡溶胀率 (swelling ratio,  $R_s$ )。称取 7 份干燥至恒量的 T-MIHs 及 T-NIHs, 在不同温度下 (20、25、30、35、40、45、50 °C) 置于 10 mL 蒸馏水中浸置平衡 24 h。温度条件采用恒温水浴锅控制, 达溶胀平衡后, 用滤纸拭干凝胶表面水分, 记录水凝胶在各个温度的平衡质量  $m_{24\text{h}}$ , 均平行测定 3 次, 计算平衡溶胀率  $R_s$ :

$$R_s = \frac{(m_{24\text{h}} - m_0)}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式 (1) 中:  $m_{24\text{h}}$  是第 24 小时水凝胶的质量,  $m_0$  是初始时刻凝胶干燥至恒量时的质量。

### 1.5 温敏型分子印迹水凝胶的热性能分析

通过差示扫描量热仪测定水凝胶的热性能。称取 5~10 mg 干燥样品, 氮气氛围 (流量: 60  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 升温速率 10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温范围 10~120 °C。采集样品在升温过程中的质量变化, 得到样品的热失重曲线, 分析产物热性能。

### 1.6 温敏型分子印迹水凝胶的吸附性能研究

1.6.1 T-MIHs/T-NIHs 对 TCPP 的吸附动力学研究 分别称取 10 mg T-MIHs 和 T-NIHs 置于 10 mL 离心管中, 向离心管中加入 5 mL 1.5  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TCPP 溶液, 恒温吸附, 分别于 1、2、4、6、8、10、12、24、32、48、72 h 时吸取上清液, 用紫外分光光度计测其吸光度, 求出吸附后 TCPP 的质量浓度。根据吸附前后溶液质量浓度变化, 计算出水凝胶对模板分子的吸附量  $Q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式 (2) 中:  $C_0$ 、 $C_t$  分别代表溶液初始质量浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和某一时间的溶液质量浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $V$  代表吸附溶液的体积 (L),  $m$  代表凝胶的质量 (g)。

选择准一级和准二级动力学模型对 T-MIHs 和 T-NIHs 的吸附特性进行线性拟合, 表达式如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{tk_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (4)$$

式 (3)~(4) 中:  $q_e$  和  $q_t$  分别为水凝胶吸附达到平衡时和  $t$  时对目标化合物的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $k_1$  和  $k_2$  分别为准一级、准二级吸附速率常数。

1.6.2 T-MIHs/T-NIHs 对 TCPP 的等温吸附研究 配置 0.3、0.5、0.7、0.9、1.1、1.3、1.5、1.7、1.9  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TCPP 溶液于 10 mL 离心管中, 各加入 10 mg T-MIHs 和 T-NIHs, 恒温吸附 24 h, 使吸附达到平衡。取上清液用紫外分光光度计检测其吸光度, 计算吸附后 TCPP 的质量浓度。按式 (2) 计算凝胶对模板分子的吸附量  $Q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 。采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型对 T-MIHs 和 T-NIHs 的等温吸附特性进行

线性拟合。等温吸附线性方程如下:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}K} + \frac{C_e}{Q_{\max}}; \quad (5)$$

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f. \quad (6)$$

式(5)~(6)中:  $Q_{\max}$  和  $Q_e$  分别为水凝胶饱和与平衡时的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_e$  为静态吸附平衡质量浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $K$  和  $K_f$  分别为 Langmuir 和 Freundlich 吸附常数;  $n$  为特征常数 ( $n$  越大, 说明吸附强度越大,  $0 < n < 10$ ).  $n > 1$ , 有利于吸附;  $n = 1$ , 线性吸附;  $n < 1$  则不利于吸附)。

1.6.3 T-MIHs/T-NIHs 对 TCP 的选择性吸附研究 选取 TDCPP、TCEP 为结构类似物。分别称取 3 份 10 mg T-MIHs 和 T-NIHs 置于离心管中, 加入质量浓度为  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TCP 和结构类似物溶液 4 mL, 恒温振荡 24 h, 取上层清液, 紫外分光光度计测其吸光度, 并按式(2)计算出各自的吸附量。计算印迹因子 ( $\alpha$ ) 和选择因子 ( $\beta$ ), 比较各自的印迹效果:

$$\alpha = \frac{Q_{\text{T-MIHs}}}{Q_{\text{T-NIHs}}}, \quad \beta = \frac{Q_{\text{T-MIHs}} - Q_{\text{T-NIHs}}}{Q_{\text{T-NIHs}}}. \quad (7)$$

式(7)中:  $Q_{\text{T-MIHs}}$  代表印迹聚合物微球对底物的吸附量;  $Q_{\text{T-NIHs}}$  代表非印迹聚合物微球对底物的吸附量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温敏型分子印迹水凝胶的反应路线

T-MIHs 的合成反应式如图 1。以 TCP 为模板分子, NIPAm、AA 分别为温敏单体和功能单体, 通过 MBAA 交联制备 T-MIHs。为使模板分子能固定在水凝胶内部, 选择 TCP 与 AA 的羟基发生氢键预组装, NIPAm 与 MBAA 之间发生双键加成反应, 在甲醇/乙酸混合溶液中洗脱模板分子, 得到三维网络结构的 T-MIHs。因模板分子被水凝胶聚合物印迹而留下独特的空间结构, 可作为识别活性位点而表现出特异识别性能, 同时由于 NIPAm 的温敏特性, 随着温度变化, 水凝胶表现出溶胀收缩性质。

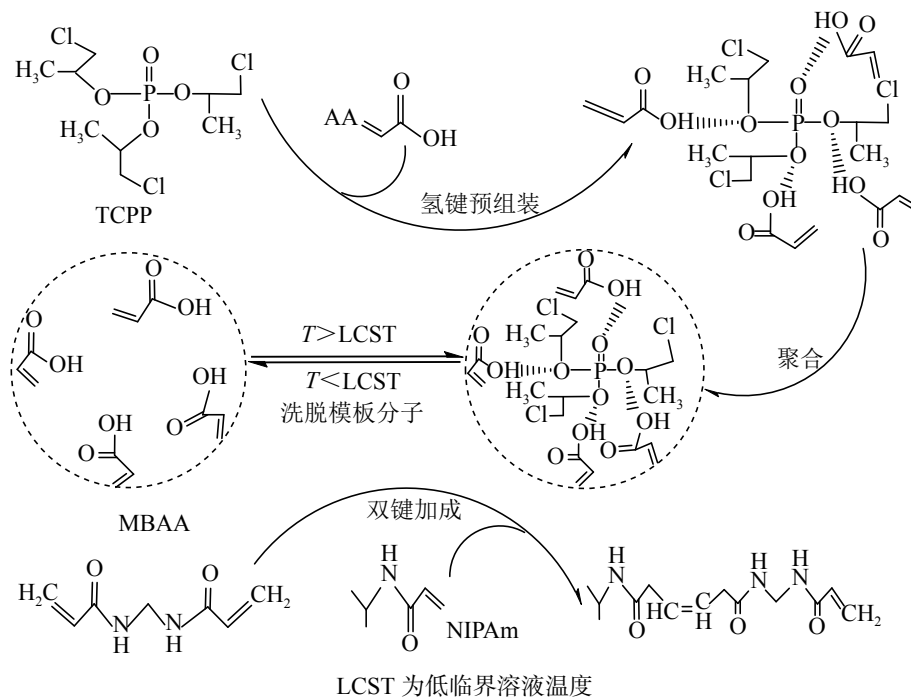


图 1 温敏型分子印迹水凝胶的合成路线

Figure 1 Synthetic route of thermosensitive imprinting hydrogel

## 2.2 T-MIHs/T-NIHs 的红外光谱分析

由图 2 可知: T-MIHs 和 T-NIHs 分别在  $1\ 632$  和  $1\ 638\ \text{cm}^{-1}$  出现酰胺上的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰<sup>[21-22]</sup>;  $1\ 398\ \text{cm}^{-1}$  出现异丙基的特征吸收峰,  $3\ 445\ \text{cm}^{-1}$  为  $-\text{OH}$  伸缩振动峰<sup>[23]</sup> 及  $-\text{NH}$  伸缩振动峰的重叠峰<sup>[24]</sup>;  $2\ 928$  及  $2\ 926\ \text{cm}^{-1}$  附近为 MBAA 上的  $-\text{NH}$  伸缩振动峰<sup>[19]</sup>。以上结果说明: 单体 AA、MBAA、NIPAm 发生聚合, 初步证明产物成功合成。同时 TCPP 在  $2\ 992$ 、 $2\ 879\ \text{cm}^{-1}$  附近出现  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$  的  $\text{C}-\text{H}$  对称伸缩振动吸收峰,  $1\ 459\ \text{cm}^{-1}$  附近为  $\text{C}-\text{H}$  的骨架振动,  $1\ 387\ \text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_3$  的  $\text{C}-\text{H}$  弯曲振动,  $1\ 277\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{P}=\text{O}$  的伸缩振动特征吸收峰,  $1\ 017\ \text{cm}^{-1}$  附近出现  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  伸缩振动吸收峰,  $700\ \text{cm}^{-1}$  有较强吸收峰为  $\text{C}-\text{Cl}$  伸缩振动吸收峰<sup>[25]</sup>。这些具备 TCPP 官能团的特征吸收峰在 T-MIHs 和 T-NIHs 的红外光谱图中并未体现, 说明 T-MIHs 成功制备, 模板分子已被完全除去。

## 2.3 温敏型分子印迹水凝胶的核磁共振碳谱分析

由图 3 可知: NIPAm 的  $\text{C}_6$ 、AA 的  $\text{C}_1$  及 MBAA 的  $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_7$ (烯烃碳原子) 峰强度减弱, 而 T-MIHs 在  $^{13}\text{C}$  谱化学位移 ( $\delta$ ) 为  $173$  处出现  $\text{C}_4$ 、 $\text{C}_9$  和  $\text{C}_{11}$ (羰基碳原子) 的核磁共振波谱峰,  $\delta=39$  处出现  $\text{C}_5$ 、 $\text{C}_6$ 、 $\text{C}_7$ 、 $\text{C}_8$ 、 $\text{C}_{10}$ 、 $\text{C}_{12}$ 、 $\text{C}_{13}$  的碳骨架(亚甲基碳原子)核磁共振波谱峰,  $\delta=19$  处为  $\text{C}_1$  和  $\text{C}_3$ (甲基碳原子)的核磁共振波谱峰。而  $\text{C}_2$  处的次甲基碳原子因其含量较少, 峰强度较低, 故被甲基和亚甲基碳原子的波谱峰覆盖。结果表明: 水凝胶骨架成功制备。

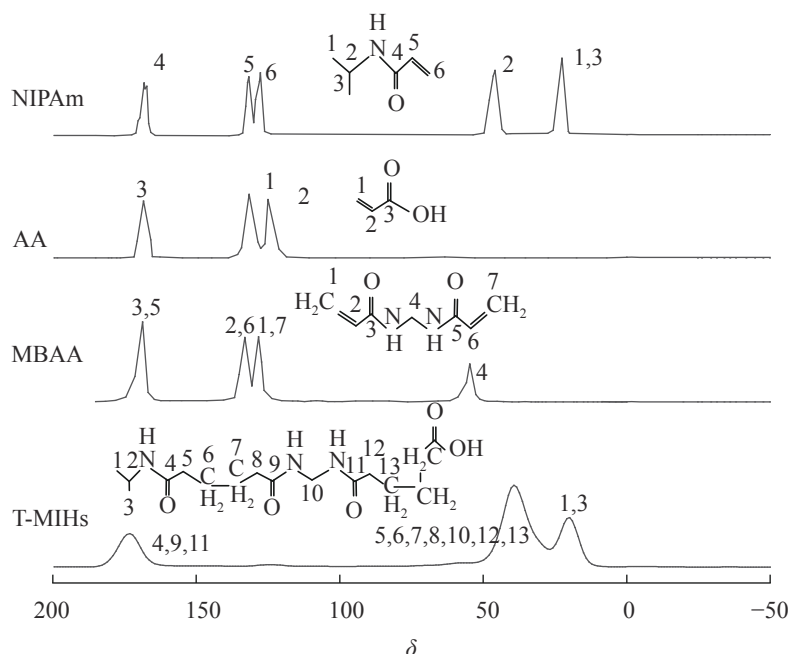


图 3 温敏印迹水凝胶的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱

Figure 3  $^{13}\text{C}$  NMR of the temperature sensitive molecularly imprinted hydrogel

## 2.4 T-MIHs/T-NIHs 的表现形貌分析

从图 4A 可以看出: T-MIHs 表面粗糙不平整, 这是由于模板分子洗脱过程中扩散造成的, 水凝胶内部留有模板分子的识别位点孔状结构, TCPP 通过这些孔穴发生印迹作用, 从而表现出特异选择性。图 4B 中 T-NIHs 相较于 T-MIHs 表面平滑, 无明显孔穴网络结构, 易造成非特异性吸附<sup>[21]</sup>。结果表明: 制备得到的 T-MIHs 具有特异识别位点。

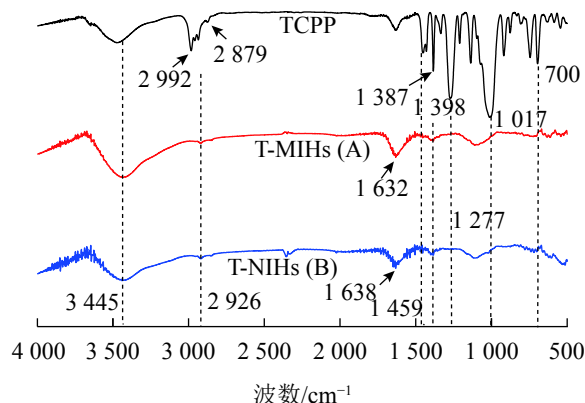


图 2 T-MIHs(A) 和 T-NIHs(B) 的红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectra of T-MIHs(A) and T-NIHs(B)



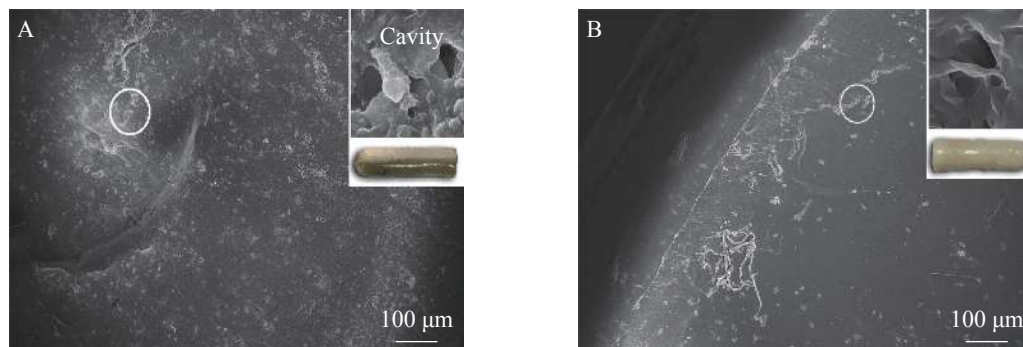


图4 T-MIHs (A) 和 T-NIHs (B) 的扫描电镜图

Figure 4 Scanning electron microscopy images of T-MIHs (A) and T-NIHs (B)

### 2.5 T-MIHs/T-NIHs 的溶胀性能分析

以 NIPAm 为功能单体制备的水凝胶, 可以感应环境温度的刺激, 在溶胀与缩水之间发生可逆性的体积变化。从图 5 可见: T-MIHs 对温度变化具有明显的刺激响应性, 在 45~50 °C 时凝胶的平衡溶胀率变化不大, 但在 40 °C 附近, 溶胀率曲线的斜率发生了突跃。由此可认为: 40 °C 左右即为水凝胶的低临界溶液温度 (LCST) 值。T-NIHs 在不同温度下的平衡溶胀率变化趋势与 T-MIHs 基本相似, 说明模板分子 (TCPP) 的引入对水凝胶的相变温度影响较小。

### 2.6 T-MIHs/T-NIHs 的热性能分析

具有一定的温敏特性, 能随外界温度变化而发生体积相变, 是由于凝胶与水相分离而产生的热效应。从图 6 可以看出: 升温过程中, T-MIHs 在 39 °C 左右出现吸热峰, T-NIHs 的相变温度较低, 在 37 °C 左右出现吸热峰, 表明随着温度的升高, 水凝胶不断收缩。此结果与上述称量法测定结果基本保持一致, 表明吸热峰越窄, 去溶胀速率越高。结果证明制备的水凝胶保留 PNIPAm 的温敏特性。由于 NIPAm 单体在聚合过程中引入其他单体会改变共聚物的 LCST 值, 疏水性共聚单体会使低临界溶液温度 (LCST) 值降低, 亲水性共聚单体会使 LCST 值升高<sup>[26]</sup>, 因此 T-MIHs、T-NIHs 的 LCST 值均略高于 PNIPAm 的 LCST 值。

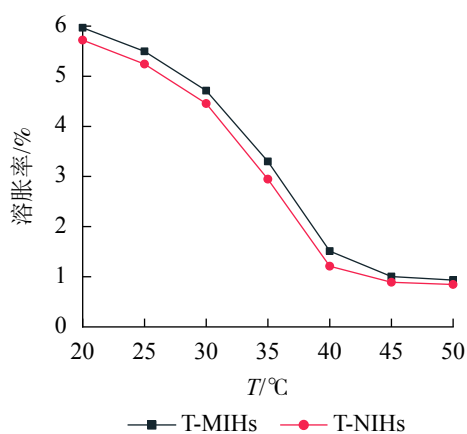


图5 T-MIHs 和 T-NIHs 平衡溶胀率 (SR) 随温度的变化

Figure 5 Effect of temperature on swelling ratio (SR) of T-MIHs and T-NIHs

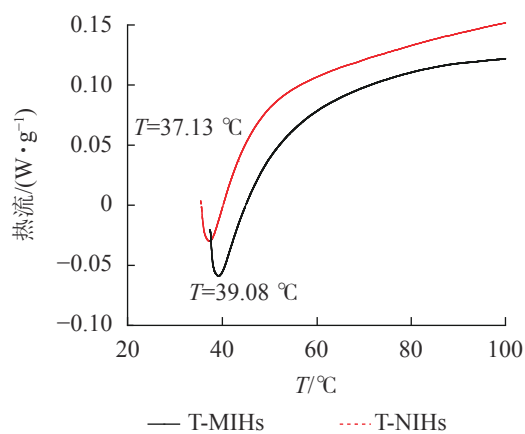


图6 T-MIHs 和 T-NIHs 的差示扫描量热 (DSC) 曲线

Figure 6 Differential scanning calorimeter (DSC) curves of T-MIHs and T-NIHs

### 2.7 温敏型分子印迹水凝胶的吸附性能

配制 0.1~1.5 mg·L<sup>-1</sup> 的 TCPP/TCEP/TDCPP 标准溶液, 利用紫外分光光度计测量其吸光度, 并绘制标准曲线 (表 1)。为进一步研究 T-MIHs 对 TCPP 的选择识别和吸附能力, 对其进行定量分析和理论模型构建, 结果如图 7 和表 2 所示。对比 2 个动力学方程的拟合结果, T-MIHs 和 T-NIHs 的准一级动力学拟合相关系数 (分别为 0.952 5 和 0.955 3) 均高于准二级动力学的线性拟合系数 (分别为 0.827 5 和 0.921 2),

表 1 甲醇中 OPFRs 的标准曲线方程

Table 1 Standard curve equation of OPFRs in methanol

样品	方程	$R^2$	标准差	抽样数	$P$
TCPP	$y = 0.555 6x + 0.001 5$	0.999 2	0.015 6	6	<0.000 1
TCEP	$y = 0.600 4x - 0.036 4$	0.990 1	0.061 1	6	<0.000 1
TDCPP	$y = 0.561 3x - 0.004 2$	0.992 5	0.056 6	6	<0.000 1

说明：x 为样品质量浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )；y 为待测样品的吸光度

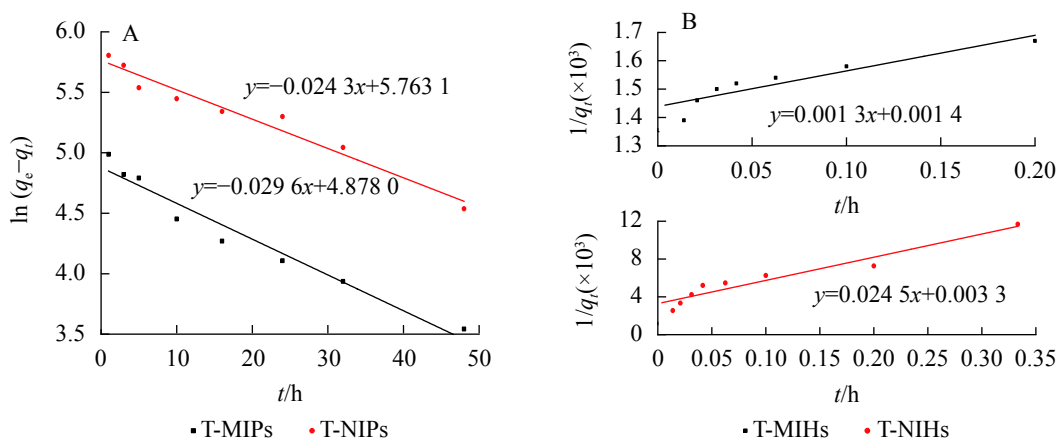


图 7 准一级动力学方程 (A) 和准二级动力学方程 (B) 拟合曲线图

Figure 7 Fitting curve diagram of Pseudo-first-order equation (A) and Pseudo-second-order equation (B)

表 2 吸附动力学模型参数

Table 2 Adsorption dynamic model parameter

样品	准一级动力学				准二级动力学			
	方程	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_1$	$R^2$	方程	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2$	$R^2$
T-MIHs	$y_1 = -0.029 6x_1 + 4.878 0$	131.363 7	0.029 6	0.952 5	$y_2 = 0.001 3x_2 + 0.001 4$	714.285 7	0.001 6	0.827 5
T-NIHs	$y_1 = -0.024 3x_1 + 5.763 1$	318.343 1	0.024 2	0.955 3	$y_2 = 0.024 5x_2 + 0.003 3$	303.951 4	0.008 7	0.921 2

说明：y<sub>1</sub> 为  $\ln(q_e - q_t)$ ，x<sub>1</sub> 为 t；y<sub>2</sub> 为  $1/q_t$ ，x<sub>2</sub> 为 t

这表明 T-MIHs 和 T-NIHs 的吸附过程更符合准一级动力学吸附特征，吸附速率分别为  $0.029 6$  和  $0.024 2 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

从 T-MIHs 及 T-NIHs 的 Langmuir 方程 ( $R^2$  分别为  $0.994 0$  和  $0.991 4$ ) 和 Freundlich 方程 ( $R^2$  分别为  $0.986 2$  和  $0.991 0$ ) 的拟合相关系数 (图 8 和表 3) 可以看出：Langmuir 吸附模型线性相关性高于 Freundlich

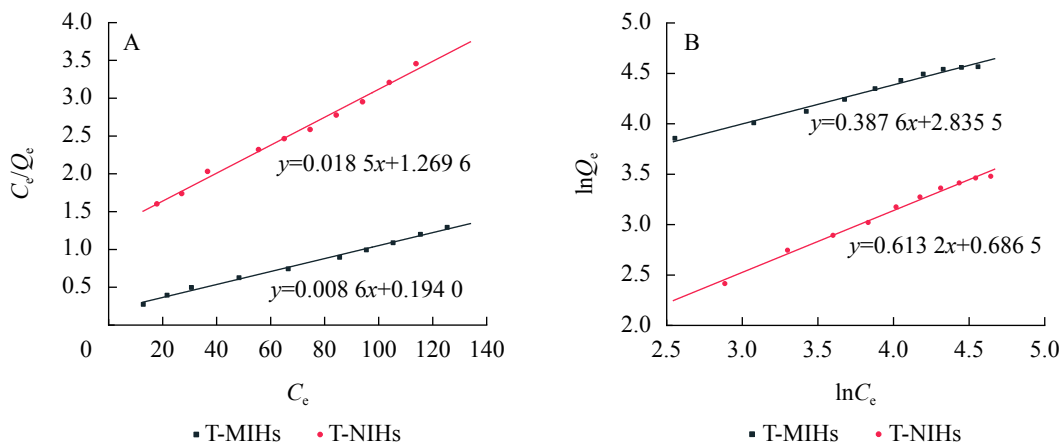


图 8 Langmuir (A) 和 Freundlich (B) 等温吸附模型拟合曲线

Figure 8 Fitting curves of Langmuir (A) and Freundlich (B) isotherm adsorption models

表3 等温吸附模型拟合参数

样品	Langmuir吸附等温线				Freundlich吸附等温线			
	方程	$K$	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	方程	$K_f$	$n$	$R^2$
T-MIHs	$y_1 = 0.0086x_1 + 0.1940$	0.0442	116.6861	0.9940	$y_2 = 0.3876x_2 + 2.8359$	17.0450	2.5803	0.9862
T-NIHs	$y_1 = 0.0185x_1 + 1.2696$	0.0146	54.0833	0.9914	$y_2 = 0.6132x_2 + 0.6865$	1.9868	1.6308	0.9910

说明:  $y_1$ 为  $C_e/Q_e$ ,  $x_1$ 为  $C_e$ ;  $y_2$ 为  $\ln Q_e$ ,  $x_2$ 为  $\ln C_e$

模型, 故 T-MIHs 和 T-NIHs 对 TCP 的等温吸附过程更符合 Langmuir 模型。Langmuir 模型的建立是基于单分子层吸附以及吸附质在吸附剂表面具有等同吸附能的假设, 可以初步判断 T-MIHs 及 T-NIHs 对 TCP 的吸附均为化学吸附过程, 其饱和吸附量分别为 116.686 1 和 54.083 3  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外, 结合吸收剂对污染物吸附能力的实例(表 4), 结果表明 T-MIHs 对溶液中 TCP 具有优异的吸附效果。

为探究 T-MIHs 的特异识别性, 选择与 TCP 结构类似的 TCEP 和 TDCPP 为吸附底物, 通过平衡吸附实验测定 T-MIHs 对 3 种化合物的平衡吸附容量, 计算印迹因子  $\alpha$  和选择因子  $\beta$ 。由图 9 可见: 相比于结构类似物, T-MIHs 对模板分子的吸附容量最大, 达 119.32  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 印迹因子  $\alpha$  和选择因子  $\beta$  分别为 3.75 和 2.75。原因是水凝胶内部存在与模板分子匹配的孔穴结构, 表现出对模板分子的特异识别性; 同时, T-MIHs 对 2 种结构类似物的吸附容量较小, 分别为 38.08 和 40.86  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其印迹因子分别为 1.21 和 1.32, 是因为 TCP 与 TCEP 和 TDCPP 具有结构相似性, 导致 T-MIHs 对两者均有吸收。而 T-NIHs 对 3 种化合物的吸附容量均较低, 没有显著差异。原因是 T-NIHs 在制备中没有加入模板分子, 水凝胶内部不存在与其相匹配的印迹孔穴, 属于非特异性吸附。郭小伟等<sup>[30]</sup>研究也证明: T-MIHs 网络结构中形成了三维立体孔穴和识别位点, 具有良好的印迹效果。

### 3 结论

以 TCP 污染物为模板分子, 本研究制备了 1 种具有温度响应与高选择识别性能于一体的 T-MIHs。红外光谱分析表明 T-MIHs 成功制备, 模板分子已被完全除去; 核磁共振证实了产物的水凝胶骨架成型; SEM 电镜证明制备的 T-MIHs 具有特异识别位点; 热重分析和溶胀性能分析得到 T-MIHs 最低临界溶解温度为 39  $^{\circ}\text{C}$ 。吸附实验表明: T-MIHs 对 TCP 的吸附行为符合准一级动力学模型和 Langmuir 吸附模型, 且印迹吸附因子  $\alpha$  为 3.75, 选择吸附因子  $\beta$  为 2.75。本研究制备的 T-MIHs 可为识别吸附水溶液中的有机磷阻燃剂 TCP 提供有益的参考。

### 4 参考文献

- [1] WEI Gaoling, LI Dingqiang, ZHUO Muning, *et al.* Organophosphorus flame retardants and plasticizers: sources, occurrence, toxicity and human exposure [J]. *Environ Pollut*, 2015, **196**: 29–46.
- [2] HOU Minmin, WANG Yan, ZHAO Hongxia, *et al.* Halogenated flame retardants in building and decoration materials in

表4 不同吸附剂对 TCP 的吸附能力比较

Table 4 Comparison of adsorption capacity of TCP on different adsorbents

样品	吸附量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	参考文献
石墨烯	87.7±0.12	[27]
共价有机框架	86.1±0.13	[28]
非离子型树脂	310.5±0.15	[29]
温敏印迹水凝胶	116.7±0.14	本研究

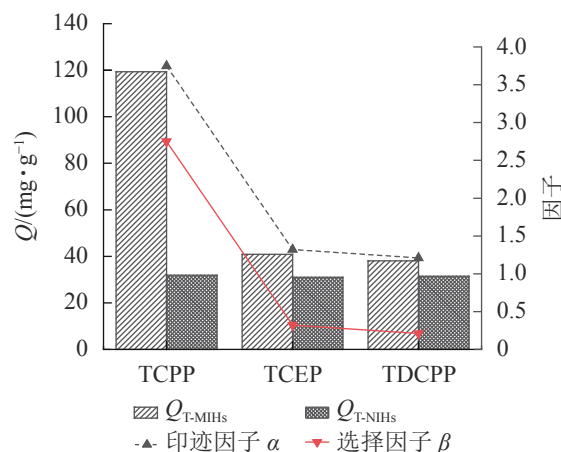


图9 T-MIHs 和 T-NIHs 对不同底物的选择性吸附效果

Figure 9 The selective adsorption effect of T-MIHs and T-NIHs on different substrates



- China: implications for human exposure via inhalation and dust ingestion [J]. *Chemosphere*, 2018, **203**: 291 – 299.
- [3] ANDRESEN J A, GRUNDMANN A, BESTER K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters [J]. *Sci Total Environ*, 2004, **332**(1/3): 155 – 166.
- [4] 严小菊, 何欢, 彭英, 等. 固相萃取-气相色谱质谱法检测水体中典型有机磷酸酯阻燃剂[J]. *分析化学*, 2012, **40**(11): 1693 – 1697.
- YAN Xiaoju, HE Huan, PENG Ying, *et al.* Determination of organophosphorus flame retardants in surface water by solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2012, **40**(11): 1693 – 1697.
- [5] ALLGOOD J M, JIMAH T, MCCLASKEY C M, *et al.* Potential human exposure to halogenated flame-retardants in elevated surface dust and floor dust in an academic environment [J]. *Environ Res*, 2017, **153**: 55 – 62.
- [6] ALLGOOD J M, VAHID K S, JEEVA K, *et al.* Spatiotemporal analysis of human exposure to halogenated flame retardant chemicals [J]. *Sci Total Environ*, 2017, **609**: 272 – 276.
- [7] BRUCHAJZER E, FRYDRYCH B, JADWIGA A S. Organophosphorus flame retardants-toxicity and influence on human health [J]. *Med Pr*, 2015, **66**(2): 235 – 264.
- [8] 沈扬, 于畅, 孔东东, 等. 有机磷阻燃剂甲状腺干扰效应及其作用机制研究: 以磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP)为例[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(6): 2337 – 2344.
- SHEN Yang, YU Chang, KONG Dongdong, *et al.* Thyroid hormone disrupting effects of organophosphorus flame retardants and its mechanisms of action, take TCPP as an example [J]. *China Environ Sci*, 2018, **38**(6): 2337 – 2344.
- [9] WOLSCHKE H, SÜHRING R, XIE Zhiyong, *et al.* Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the aquatic environment: a case study of the Elbe River, Germany [J]. *Environ Pollut*, 2015, **206**: 488 – 493.
- [10] ZHONG Mingyu, TANG Jianhui, MI Lijie, *et al.* Occurrence and spatial distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in the Bohai and Yellow Seas, China [J]. *Mar Pollut Bull*, 2017, **121**(1/2): 331 – 338.
- [11] 刘壮, 谢锐, 巨晓洁, 等. 具有快速响应特性的环境响应型智能水凝胶的研究进展[J]. *化工学报*, 2016, **67**(1): 202 – 208.
- LIU Zhuang, XIE Rui, JU Xiaojie, *et al.* Progress in stimuli-responsive smart hydrogels with rapid responsive characteristics [J]. *CIESC J*, 2016, **67**(1): 202 – 208.
- [12] QIU Yong, PARK K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery [J]. *Adv Drug Delivery Rev*, 2001, **53**(3): 321 – 339.
- [13] ALVAREZ-LORENZO C, CONCHEIRO A. Intelligent drug delivery systems: polymeric micelles and hydrogels [J]. *Mini Rev Med Chem*, 2008, **8**(11): 1065 – 1074.
- [14] QIN Lei, HE Xiwen, JIA Man, *et al.* A thermosensitive monolithic column as an artificial antibody for the on-line selective separation of the protein [J]. *Chem A Eur J*, 2011, **17**(5): 1696 – 1704.
- [15] 黄婧欣, 曾楚楚, 郭明. 新型温敏网络半互穿多孔水凝胶的制备及其固定化酶的研究[J]. *材料导报*, 2017, **31**(21): 158 – 163.
- HUANG Jingxin, ZENG Chuchu, GUO Ming. Preparation of the novel temperature-sensitive semi-interpenetrating porous hydrogel and the use in terms of immobilized enzyme [J]. *Mater Rev*, 2017, **31**(21): 158 – 163.
- [16] 孙晓宇, 马润恬, 师彦平. 分子印迹技术在蛋白质分离分析中的研究进展[J]. *色谱*, 2020, **38**(1): 50 – 59.
- SUN Xiaoyu, MA Runtian, SHI Yanping. Recent advances in molecular imprinting technology for the separation and analysis of proteins [J]. *Chin J Chromatogr*, 2020, **38**(1): 50 – 59.
- [17] BYRNE M E, SALIAN V. Molecular imprinting within hydrogels II: progress and analysis of the field [J]. *Int J Pharm*, 2008, **364**(2): 188 – 212.
- [18] WALACH A. Molecularly imprinted hydrogels for application in aqueous environment [J]. *Polym Bull*, 2012, **70**(5): 1647 – 1657.
- [19] SI Zhenhui, YU Ping, DONG Yanying, *et al.* Thermo-responsive molecularly imprinted hydrogels for selective adsorption and controlled release of phenol from aqueous solution[J/OL]. *Front Chem*, 2019, **6**: 674[2021-02-24]. doi: [10.3389/fchem.2018.00674](https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00674).
- [20] 王晓琳. 波聚合制备的分子印迹水凝胶及其药物缓释性能研究[D]. 天津: 天津医科大学, 2018.
- WANG Xiaolin. *Hydrogel-based Molecularly Imprinted Polymers Prepared by Frontal Polymerization and the Application*

- in Drug Controlled Release* [D]. Tianjin: Tianjin Medical University, 2018.
- [21] JIANG Minjie, WANG Lisheng, LIU Xu, *et al.* Synthesis of a temperature-sensitive matrine-imprinted polymer and its potential application for the selective extraction of matrine from radix sophoraetkinensis [J]. *Int J Mol Sci*, 2015, **16**(2): 3441 – 3451.
- [22] YANG Xiaoqing, XIA Yan. Selective enrichment and separation of phosphotyrosine peptides by thermosensitive molecularly imprinted polymers [J]. *J Sep Sci*, 2015, **39**(2): 419 – 426.
- [23] 马天泽, 李雪婷, 赵迪, 等. 多重响应的单分散聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)纳米水凝胶的制备及性能表征[J]. 功能高分子学报, 2015, **28**(3): 307 – 312.  
MA Tianze, LI Xueting, ZHAO Di, *et al.* Preparation and performance characterization of multiple responsive and monodisperse poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) nanogels [J]. *J Funct Polym*, 2015, **28**(3): 307 – 312.
- [24] 蒋山泉, 邓小红, 李强, 等. 磁性半互穿网络智能水凝胶的合成及性质评价[J]. 高分子通报, 2020(2): 47 – 53.  
JIANG Shanquan, DENG Xiaohong, LI Qiang, *et al.* Synthesis and characterization of both temperature and pH sensitivity magnetic semi-IPN hydrogel [J]. *Polym Bull*, 2020(2): 47 – 53.
- [25] 王爱华. 离子液体催化合成阻燃剂磷酸三(β-氯丙基)酯和四(β-氯丙基)-1-甲基乙撑双磷酸酯及应用研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2015.  
WANG Aihua. *Ionicliquid-catalyzed Synthesis of Flame Retardants Tris(β-chloropropyl) Phosphate and Tetra(β-chloropropyl)-1-methylethylenebisphosphate and Application Studies* [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2015.
- [26] 王进爽, 彭飞, 严芳芳, 等. 聚(异丙基丙烯酰胺-羟甲基丙烯酰胺)/壳聚糖水凝胶的制备及其释药性能[J]. 高校化学工程学报, 2014, **28**(5): 1119 – 1125.  
WANG Jinshuang, PENG Fei, YAN Fangfang, *et al.* Preparation and drug releasing property of poly(n-isopropylacrylamide-co-n-hydroxymethyl acrylamide)/chitosan hydrogel [J]. *J Chem Eng Chin Univ*, 2014, **28**(5): 1119 – 1125.
- [27] 夏斯颖. 石墨烯对含磷阻燃剂废水的吸附研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.  
XIA Siying. *Adsorption of Phosphorus Flame Retardant on Graphene from Wastewater* [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.
- [28] WANG Wei, DENG Shubo, REN Lu, *et al.* Stable covalent organic frameworks as efficient adsorbents for high and selective removal of aryl-organophosphorus flame retardant from water [J]. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2018, **10**(36): 30265 – 30272.
- [29] WANG Wei, DENG Shubo, LI Danyang, *et al.* Adsorptive removal of organophosphate flame retardants from water by non-ionic resins [J]. *Chem Eng J*, 2018, **354**: 105 – 112.
- [30] 郭小伟, 高云玲, 姚克俭. 温敏性水杨酸分子印迹水凝胶的合成与性能研究[J]. 分析测试学报, 2012, **31**(10): 1303 – 1308.  
GUO Xiaowei, GAO Yunling, YAO Kejian. Preparation and properties of temperature-responsive molecularly imprinted polymer hydrogels to salicylic acid [J]. *J Instrum Anal*, 2012, **31**(10): 1303 – 1308.