

温敏型表面离子印迹聚合物的制备及性能

尚宏周, 张 兴, 孙晓然, 何俊男, 叶欣阳, 王皓卿

(华北理工大学 化学工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 以多壁碳纳米管为 (MWCNTs) 为基质, *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 为温敏单体, 丙烯酰胺、丙烯酸为功能单体, *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, Ni^{2+} 为模板, 采用反相悬浮法制得温敏型离子印迹材料 (IIPs)。采用 FTIR、XRD、TG、SEM 等对其进行了结构表征, 采用丁二酮肟可见分光光度法对印迹聚合物的吸附性能进行了考察。结果表明, 通过改变温度可以控制印迹聚合物的吸附与脱附效率, 在最佳吸附温度 (40 °C) 下, IIPs 对 Ni^{2+} 最大吸附量为 33.80 mg/g, 该吸附过程符合热力学 Langmuir 模型和准二级动力学模型, 在 25 °C 时脱附效率远大于 50 °C 时脱附效率。在竞争离子 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 存在时, $\text{Ni}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 的选择系数分别为 12.62 和 16.12, 说明 IIPs 具有对 Ni^{2+} 较强的识别能力。

关键词: 温度感应; 多壁碳纳米管; 离子印迹; 动力学; 热力学; 水处理技术与环境保护

中图分类号: 0647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2019) 02-0308-08

Preparation and Properties of Temperature-sensitive Surface Ion Imprinted Polymers

SHANG Hong-zhou, ZHANG Xing, SUN Xiao-ran, HE Jun-nan, YE Xin-yang, WANG Hao-qing

(College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: A novel temperature-sensitive nickel ion imprinted polymer (IIPs) based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) was synthesized by inverse suspension method using *N*-isopropyl acrylamide (NIPAM), acrylamide and acrylic acid as functional monomers, *N,N*-methylene bis-acrylamide as cross-linker, and Ni(II) as template molecule. The sample was characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) and scanning electron microscopy (SEM). The adsorption properties of the imprinted polymer were investigated by ultraviolet-visible spectrophotometry. The adsorption properties of ion imprinted polymer were investigated by dimethylglyoxime visible spectrophotometry. The results indicated that changing the temperature could control the adsorption and desorption efficiency of imprinted polymer. The maximum adsorption capacity of IIPs to Ni^{2+} was 33.80 mg/g at the optimum adsorption temperature of 40 °C. The adsorption isotherm obeyed Langmuir model, and the adsorption kinetics could be represented by pseudo second-order kinetic. The desorption efficiency of IIPs to Ni^{2+} at 25 °C was much greater than that at 50 °C. In the presence of competitive ions Pb^{2+} and Cd^{2+} , the selectivity coefficients of $\text{Ni}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ and $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ were 12.62 and 16.12, respectively, indicating that IIPs had a strong ability to recognize Ni^{2+} .

Key words: thermo-responsive; multi-walled carbon nanotubes; ion imprinted polymer; kinetics; thermodynamics; water treatment technology and environmental protection

Foundation items: Natural Science Foundation of Hebei Province (B2014209200); Scientific Research Project in Colleges and Universities of Hebei Province (ZD2017059)

随着经济发展, 重金属对水体和土壤的污染问题越来越突出, 严重影响了人类生活和身体健康。

Ni 是最常见的重金属元素之一, 可在人体内不断富集, 从而干扰人体正常代谢, 引起皮炎和湿疹等过

敏性皮肤病, 严重者可危及生命^[1-5]。传统的除去重金属的方法有化学沉淀法、离子交换法、电解法、生物法等, 可这些方法选择性去除能力较差, 不能做到特异性检测和去除某一种离子。离子印迹技术的出现有效解决了这一问题, 制备方法简单的离子印迹材料对模板重金属离子具有特异的识别能力, 在重金属离子检测和去除上有着广阔的应用前景^[6-13]。

传统的印迹聚合物存在模板离子包覆过深、不易脱附、印迹材料不易回收等问题。为了克服这些缺点, 利用磁性碳纳米管在外加磁场下易分离的特点, 在磁性碳纳米管表面制备印迹聚合物^[14-19]。同时, 引入温敏型功能单体, 所制备的印迹聚合物在不同温度下发生可逆的溶胀和收缩, 进而影响印迹孔穴的大小, 解决了传统印迹材料弊端的同时, 实现了对模板离子特异性结合与释放的自动化。目前, 鲜见将磁性碳纳米管、温敏单体同时与表面离子印迹技术相结合的报道。*N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 是一种热缩型温敏单体, 当温度 < 临界温度 (LCST) 时, 聚合物上的印迹位点互相远离, 聚合物处于溶胀失忆状态; 当温度 > LCST 时, 聚合物上的印迹位点相互靠近, 聚合物处于收缩记忆状态^[20-31]。

本文以磁性多壁碳纳米管 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$) 为基质, NIPAM 为温敏单体, 丙烯酰胺 (AM)、丙烯酸 (AA) 为功能单体, Ni^{2+} 为模板, 在磁性碳纳米管表面制备离子印迹聚合物 (IIPs)。并对印迹材料进行了性能测定, 从而可以通过温度变化智能吸附、分离水体中的 Ni^{2+} , 达到检测和去除 Ni^{2+} 的目的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

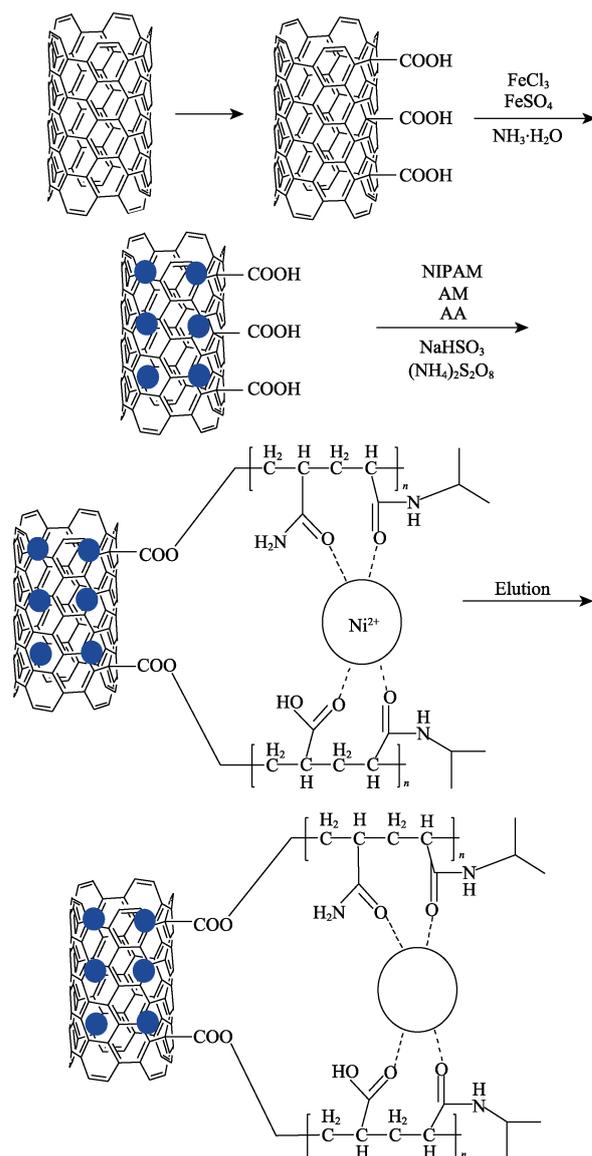
羧基化碳纳米管 (MWCNTs-COOH, 外径为 20~30 nm, 质量分数 95%), 北京博宇高科新材料技术有限公司; NIPAM、AM、过硫酸铵、亚硫酸氢钠, AR, 上海瀚思化工有限公司; *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺, AR, 上海麦克林试剂有限公司; 环己烷、AA、硫酸亚铁、三氯化铁、氯化镍、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA), AR, 天津永大化学试剂厂。

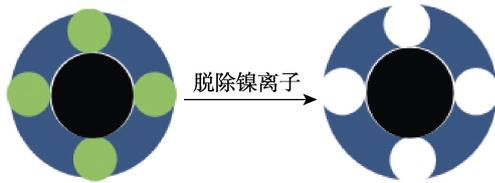
VERTEX70 红外光谱仪, 德国 Burker 公司; 双光束紫外-可见光谱仪, 北京普析通用仪器有限责任公司; S-4800 型扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; AA-6500 型原子吸收光谱仪, 日本 Shimadzu 公司; D/MAX2500PC X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司; STA449F3 热综合分析仪, 德国 Netzsch 公司。

1.2 离子印迹聚合物制备

参考文献[14], 采用共沉淀法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 。

采用反相悬浮聚合法制备 IIPs。首先, 量取 50 mL 环己烷与 2 mL Span-80 乳化剂于三口烧瓶中配制成油相, 40 °C 下搅拌 30 min。称取 80 mg AM、100 mg NIPAM、0.4 mL AA、1.5 mL 0.1 mol/L 镍离子溶液、200 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 倒入烧杯中, 再用 20 mL 蒸馏水溶解配制为水相。将其超声振荡 15 min, 均匀搅拌后倒入三口烧瓶中, 形成油包水型乳液, 通氮除氧。然后滴加 10 mL 复合引发剂 (过硫酸铵和亚硫酸氢钠质量比为 1 : 1, 各 0.1 g 溶于 10 mL 蒸馏水中)。随后, 将 50 mg 交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (溶解于 10 mL 蒸馏水中) 加入三口烧瓶中, 继续反应 8 h。粗产物分别用无水乙醇和蒸馏水洗涤数次, 随后用体积分数为 2% 盐酸溶液在常温下浸泡脱除镍离子, 直到通过紫外-可见光谱仪检测不到上清液中 Ni^{2+} , 洗涤后真空干燥 24 h 得最终产物 (IIPs)。非离子印迹复合材料 (NIIPs) 的制备过程中不加入模板离子 Ni^{2+} , 其他条件同上。实验过程如图 1 所示。





灰色小球代表模板中镍离子；白色小球代表模板镍离子被脱除，留下的印迹空穴

图 1 Ni(II)印迹聚合物的制备过程

Fig. 1 Preparation process for Ni(II) imprinted polymer

1.3 温敏型 IIPs 的性能测试

1.3.1 标准曲线绘制

标准曲线绘制参考 GB/T223.23，拟合得到 Ni²⁺ 标准曲线方程：

$$Y=0.19984X+0.04394 (R^2=0.99161)$$

式中：Y 为吸光度；X 为镍离子质量浓度，mg/L；R² 为相关系数。

1.3.2 吸附性能测试

采用水浴振荡法对 IIPs 吸附 Ni²⁺ 进行测试。取 20 mg IIPs 放入测试瓶中，加入 20 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 Ni²⁺ 溶液，在振荡器上振荡 3 h 后，过滤出待测水样，采用丁二酮肟分光光度法^[5] 在波长 530 nm 处测定水样的吸光度，根据标准曲线得到印迹材料吸附后水样中 Ni²⁺ 质量浓度。

1.3.3 脱附性能测试

取 20 mg 饱和吸附的 IIPs 投入到装有 20 mL 体积分数 2% 盐酸溶液中，在 50 和 25 °C 下恒温水浴振荡，在不同时间段取样，过滤出待测水样，采用上述丁二酮肟分光光度法测试 Ni²⁺ 浓度，然后计算脱除率。

平衡吸附量及脱除率的计算公式如下：

$$q_e = \frac{V(\rho_0 - \rho_e)}{m} \quad (1)$$

$$E / \% = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中：q_e 为平衡吸附量，mg/g；E 为脱除率，%；ρ₀ 为 Ni²⁺ 的初始质量浓度，mg/L；ρ_e 为吸附达到平衡时 Ni²⁺ 的质量浓度，mg/L；V 为 Ni²⁺ 溶液的体积，L；m 为吸附材料质量，g。

1.4 温敏型离子印迹聚合物的性能测试

红外光谱分析：溴化钾压片法，测试范围为 400~4000 cm⁻¹。X 射线衍射分析：测试角度范围 10°~90°。热重分析：氮气保护，温度为 40~1000 °C。扫描电镜分析：将 MWCNTs-COOH、Fe₃O₄/MWCNTs-COOH、IIPs 进行喷金处理，观察其表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

MWCNTs-COOH 和 IIPs 的红外光谱见图 2。

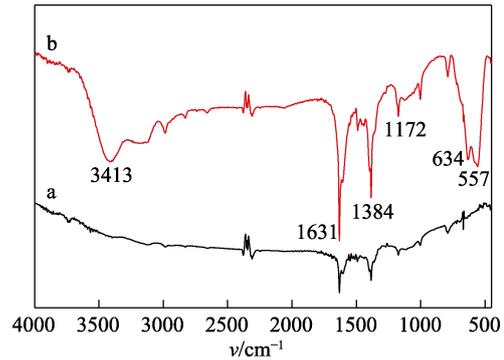


图 2 MWCNTs-COOH(a) 和 IIPs(b) 的 FTIR 图
Fig. 2 FTIR spectra of MWCNTs-COOH (a) and IIPs (b)

分析曲线 a 和 b 发现，在 557 cm⁻¹ 处是 Fe—O—Fe 键的伸缩振动特征峰，说明 Fe₃O₄ 成功修饰到羧基化碳纳米管上。在 3413 cm⁻¹ 处出现的强吸收峰是—NH 和—OH 的伸缩振动特征峰发生重叠所致，由于羟基峰和氨基峰的相互影响，使得键合的羟基谱带较宽，1631 cm⁻¹ 处吸收峰归因于—COOH 的伸缩振动，1384 cm⁻¹ 处吸收峰由不对称的 C=O 剪切振动产生，1172 cm⁻¹ 处为 C—O 伸缩振动吸收峰，634 cm⁻¹ 处较宽的吸收峰为 N—H 面外弯曲振动吸收峰。红外分析说明，IIPs 成功修饰在碳纳米管表面。

2.2 XRD 分析

利用 X 射线衍射仪对 MWCNTs-COOH、Fe₃O₄/MWCNTs-COOH、IIPs 进行晶形结构分析，结果见图 3。

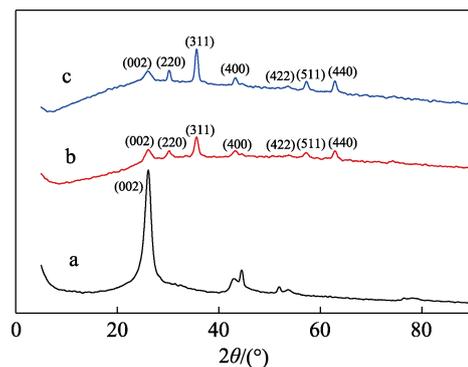


图 3 MWCNTs-COOH(a)、Fe₃O₄/MWCNTs-COOH(b) 和 IIPs(c) 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of MWCNTs-COOH (a), Fe₃O₄/MWCNTs-COOH (b) and IIPs (c)

图 3a 中，2θ=26.2°(002) 处是 MWCNTs-COOH 中碳的衍射峰。纯 Fe₃O₄ 有 6 个特征衍射峰，分别在 2θ=30.1°(220)、35.5°(311)、43.3°(400)、53.4°(422)、57.2°(511)、62.5°(440) 处出峰^[14]。由图 3b 和 3c 可知，Fe₃O₄/MWCNTs-COOH 与 IIPs 表现出典型的 Fe₃O₄ 立方结构，说明磁性颗粒 Fe₃O₄ 成功负载在 MWCNTs-COOH 表面，同时附着在碳纳米管表面的

IIPs 不改变 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 的表面晶型。

2.3 热重分析

采用热综合分析仪分别对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 、IIPs 进行 TG 分析, 结果如图 4 所示。

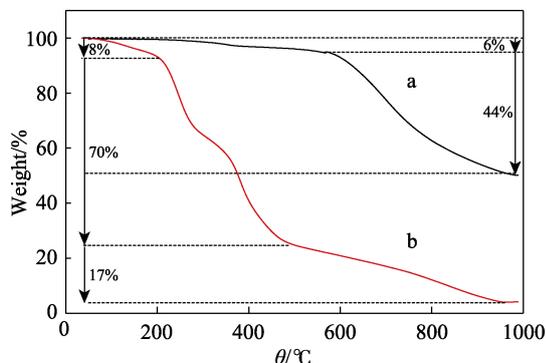


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ (a)、IIPs(b)的 TG 曲线
Fig. 4 TG curves of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ (a) and IIPs (b)

由图 4a 可知, 磁性碳纳米管的 TG 曲线主要分

为两个阶段: 在 50~600 °C 分解较为缓慢, 主要是占比较少的羧基化部分受热挥发所致, 失重约 6%; 600 °C 后, 分解逐渐加快, 碳纳米管开始大量分解。由图 4b 可知, IIPs 的 TG 曲线随温度升高分解较为明显, 分解主要分为 3 个阶段: 在 50~200 °C, 失重较为缓慢, 主要是磁性碳纳米管表面物理吸附的水分蒸发所致, 失重约 8%; 200~500 °C 质量大幅度降低, 可以推测碳纳米管表面的凝胶层开始分解, 失重约 70%; 500 °C 后失重速率减缓, 推测为碳纳米管开始分解。由于 Fe_3O_4 的熔点大于 1000 °C, 因此, 在接近 1000 °C 时, Fe_3O_4 并未发生分解, 推测此时剩余部分为 Fe_3O_4 。从 200~500 °C 的失重率可推测出, 离子印迹材料在碳纳米管表面的自组装率约为 70%。

2.4 扫描电镜分析

采用扫描电子显微镜对 MWCNTs-COOH 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 和 IIPs 进行形貌分析, 结果见图 5。

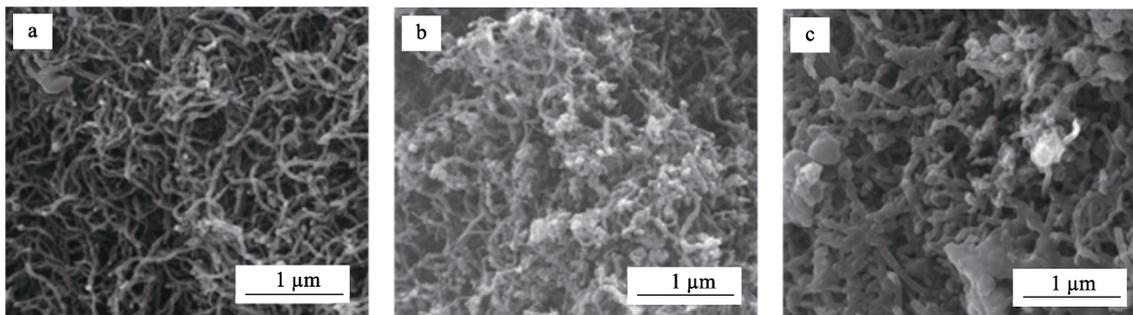


图 5 MWCNTs-COOH (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ (b)和 IIPs(c)的 SEM 图
Fig. 5 SEM images of MWCNTs-COOH (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ (b) and IIPs (c)

通过图 5a、b 可以看到, 图 5b 中碳纳米管的表面附着许多直径较小的颗粒, 证明 Fe_3O_4 颗粒成功修饰到碳纳米管上。图 5c 中碳纳米管表面变得更加粗糙, 凹凸不平, 与图 5a 相比, 图 5c 中碳纳米管外层的管壁厚度略微增加, 其表面被一层有机材料覆盖, 说明聚合物成功修饰到碳纳米管表面上。

2.5 吸附机理研究

2.5.1 吸附热力学研究

称取 20 mg IIPs, 加入到 50 mL 质量浓度分别为 10、20、30、40、50、60、70 mg/L 的 Ni^{2+} 溶液中, 40 °C 下水浴振荡 3 h, 过滤, 测定滤液中 Ni^{2+} 的含量, 吸附热力学曲线如图 6 所示。

由图 6 可知, 在 10~20 mg/L 的 Ni^{2+} 质量浓度范围内, IIPs 与 NIIPs 的吸附量相近。当吸附材料与 Ni^{2+} 接触时, 由于碳纳米管本身具有一定的吸附性, 可以通过物理吸附方式直接吸附适量的 Ni^{2+} , 一般条件下物理吸附速率要高于化学吸附作用。这是由于化学吸附需要发生化学反应, 生成化学键, 需要

更多的能量, 而物理吸附不需要发生化学反应, 需要的能量较少, 因此物理吸附率先完成^[32]; 其次是在碳纳米管的表面无论是 IIPs 或 NIIPs 都存在与金属离子发生螯合的官能团, 均可以对 Ni^{2+} 进行吸附。在较低浓度时, 印迹和非印迹材料的吸附能力接近。在 20~70 mg/L 的 Ni^{2+} 溶液中, IIPs 和 NIIPs 的吸附量随着 Ni^{2+} 质量浓度的增加而增加, 直到质量浓度为 70 mg/L 时基本达到平衡, IIPs 的平衡吸附量为 40.12 mg/g, 而在此质量浓度范围内比较 IIPs 与 NIIPs 的吸附能力, IIPs 明显优于 NIIPs。这可能是由于印迹材料与 Ni^{2+} 结合后, 通过交联和洗脱, 在印迹材料表面形成空穴, 空穴的活性位点更易于与 Ni^{2+} 结合, 大大提高了印迹材料的选择吸附性能。

采用公式 (3) Langmuir 吸附热力学模型和公式 (4) Freundlich 吸附热力学模型拟合 IIPs 和 NIIPs 对 Ni^{2+} 的平衡吸附量的数据, 结果见图 7、8, 相关吸附热力学参数见表 1。

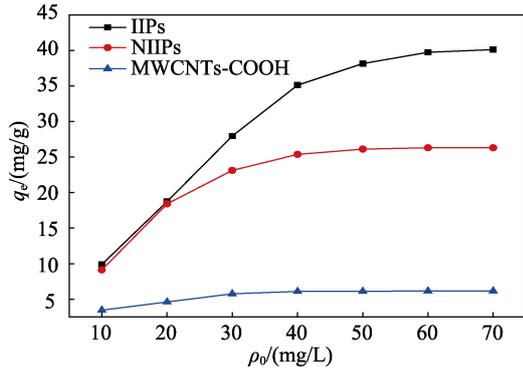


图 6 MWCNTs-COOH、IIPs 和 NIIPs 平衡吸附量曲线
Fig. 6 Adsorption isotherms of MWCNTs-COOH, IIPs and NIIPs

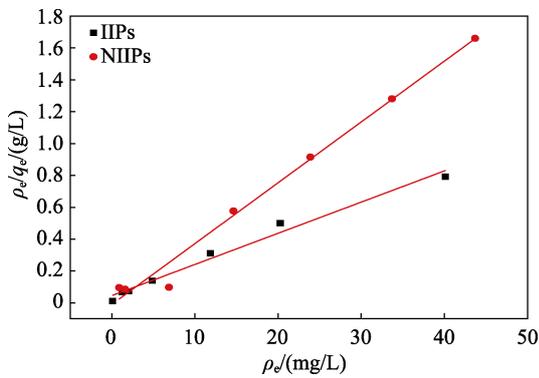


图 7 IIPs 和 NIIPs 吸附 Ni²⁺ 过程的 Langmuir 热力学吸附拟合线
Fig. 7 Langmuir isotherms fit curves of Ni²⁺ adsorption on IIPs and NIIPs

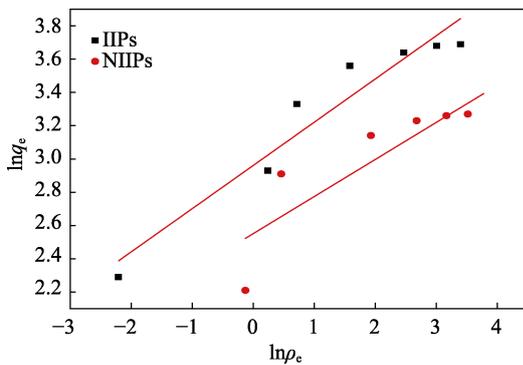


图 8 IIPs 和 NIIPs 吸附 Ni²⁺ 过程的 Freundlich 吸附热力学拟合线
Fig. 8 Freundlich isotherms fit curves of Ni²⁺ adsorption on IIPs and NIIPs

表 1 IIPs 和 NIIPs 对 Ni²⁺ 的吸附热力学参数

Table 1 Adsorption isotherm parameters of Ni²⁺ on IIPs and NIIPs

	Langmuir 等温吸附模型				Freundlich 等温吸附模型		
	q_e' (mg/g)	q_m' (mg/g)	b' (L/mg)	R^2	K_f' (mg/g)	n	R^2
IIPs	40.12	42.63	0.42	0.984	19.32	3.85	0.915
NIIPs	26.13	26.32	1.81	0.981	12.82	4.49	0.715

Langmuir 等温吸附模型:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (3)$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$\ln q_e = \frac{\ln \rho_e}{n} + \ln K_f \quad (4)$$

式中: q_m 为饱和吸附量, mg/g; b 为 Langmuir 方程的平衡常数, L/mg; n 为 Freundlich 方程的常数; K_f 为 Freundlich 方程的常数。

由图 7、8 可知, Langmuir 热力学拟合曲线的线性程度明显比 Freundlich 吸附热力学的线性程度高。

由表 1 可知, Langmuir 等温吸附模型对 IIPs 吸附过程拟合的相关系数 ($R^2=0.984$) 大于 Freundlich 等温吸附模型的相关系数 ($R^2=0.915$)。同时, Langmuir 等温吸附模型所拟合的饱和吸附量 $q_m=42.63$ mg/g, 与实际值接近, 说明 IIPs 对 Ni²⁺ 的等温吸附过程更适用于 Langmuir 等温吸附模型, 从而证明 IIPs 均匀附着在碳纳米管表面, 对模板离子的吸附是单分子层吸附。

2.5.2 吸附动力学研究

称取 20 mg IIPs 投入到装有 20 mL 50 mg/L Ni²⁺ 的水溶液中, 40 °C 恒温水浴振荡, 在不同时间段取样, 过滤, 测试 Ni²⁺ 质量浓度, 其吸附动力学曲线如图 9 所示。

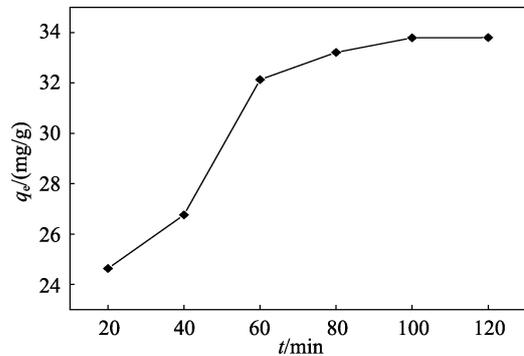


图 9 IIPs 的吸附动力学曲线
Fig. 9 Adsorption rate curve of IIPs

如图 9 所示, 在 0~100 min 内, 随着吸附时间的增加, 印迹材料的吸附量逐渐增加, 100 min 以后, 吸附速率逐渐减慢, 直到达到吸附平衡。为了进一步探索 IIPs 对 Ni²⁺ 的吸附动力学, 分别采用公式 (5) (准一级动力学方程) 和公式 (6) (准二级动力学方程) 拟合实验数据, 结果如图 10、11 所示, 吸附动力学参数见表 2。

准一级吸附动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{ei} - k_1 t \quad (5)$$

准二级吸附动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{ei}^2} + \frac{t}{q_{ei}} \quad (6)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附容量, mg/g; q_{ei} 为达到吸附平衡时的理论吸附容量, mg/g; k_1 为准一级速率方程常数, h^{-1} ; k_2 为准二级速率方程常数, $g/(mg \cdot h)$; t 为吸附时间, h。

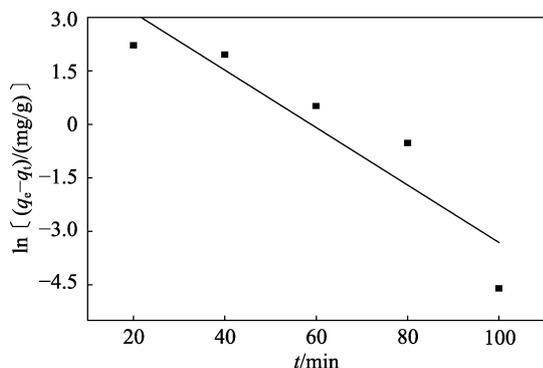


图 10 IIPs 对 Ni^{2+} 准一级动力学吸附拟合曲线
Fig. 10 Pseudo-first-order kinetic curve of IIPs for Ni^{2+}

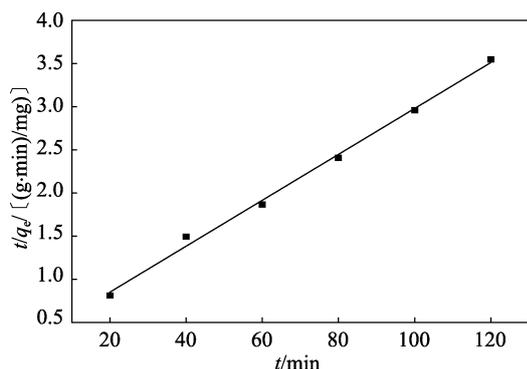


图 11 IIPs 对 Ni^{2+} 准二级动力学吸附拟合曲线
Fig. 11 Pseudo-second-order kinetic curve of IIPs for Ni^{2+}

表 2 吸附动力学参数

Table 2 Constants and correlation coefficients for the kinetic models

准一级动力学			准二级动力学		
$q_e/(mg/g)$	k_1	R^2	$q_e/(mg/g)$	k_2	R^2
115.10	0.080	0.806	38.46	0.002	0.995

由准一级动力学吸附动力学拟合曲线(图 10)可知, $k_1=0.080$, 相关系数 $R^2=0.806$, $q_e=115.10$ mg/g; 由准二级动力学吸附动力学拟合曲线(图 11)可知, $k_2=0.002$, 相关系数 $R^2=0.995$, $q_e=38.46$ mg/g。结果证明, 准一级动力学模型的相关系数小于准二级动力学模型。并且由实验得知, 印迹材料的饱和吸附量为 33.80 mg/g, 由表 2 可知, 准二级动力学模型拟合的饱和吸附量更接近实验值。所以, 推断印迹材料的吸附过程符合准二级动力学模型。

2.6 温敏性能测定

2.6.1 温度对吸附性能的影响

不同温度对 IIPs 吸附 Ni^{2+} 的影响见图 12。

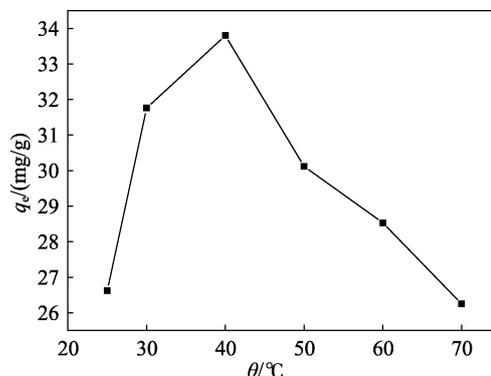


图 12 不同温度对 IIPs 吸附 Ni^{2+} 的影响
Fig. 12 Effect of temperature on the adsorption of Ni^{2+} on IIPs

由图 12 可以看出, 从 25 °C 开始时, 聚合物的吸附量随着温度的升高逐渐增加。当温度为 40 °C 时, 吸附量达到最大, 随即吸附量迅速下降。IIPs 的吸附性受温度的影响较大, 说明制备的印迹材料具有温敏性。温敏高分子聚合物通过外界温度的改变, 使其在水溶液中发生溶胀或收缩现象。产生这一现象的原因是, 当温度低于 LCST 时, 高分子链中酰胺基与水分子之间通过氢键作用, 使整个聚合物亲水性增强, 从而发生吸水溶胀, 使印迹孔穴变大; 当温度大于其 LCST 时, 氢键作用逐渐减弱, 同时分子链中疏水性的异丙基作用力逐渐增强^[33], 由于疏水作用使得高分子链互相聚集起来, 在溶液中形成疏水层, 从而使整个材料团聚在一起发生收缩现象, 印迹孔穴变小。不同温度下印迹孔穴大小的不同可引起吸附量的变化。当温度较低时, 离子印迹材料呈溶胀态, 印迹孔穴变大, 包裹的 Ni^{2+} 不稳定, 所以吸附量较低; 温度较高时, 印迹材料逐渐收缩, 印迹孔穴变小, Ni^{2+} 不易进入空穴内, 故吸附量下降。

2.6.2 温度对脱除性能的影响

不同温度对 IIPs 脱除 Ni^{2+} 的影响见图 13。

由图 13 可以得出, IIPs 在 25 °C 时的脱除率接近 90%, 远大于在 50 °C 时的脱除率, 这说明在温度为 25 °C、小于 LCST (40 °C) 时, 温敏型印迹聚合物发生溶胀, 印迹孔穴极大扩张, 内部的作用位点相互远离, 从而使模板离子与聚合物之间的螯合作用减弱, 更加容易脱附; 当温度在 50 °C, 大于 LCST (40 °C) 时, 温敏型印迹聚合物发生收缩, 印迹孔穴变小, 其内部的作用位点相互接近, 阻碍模板离子的脱附。因此, 该印迹聚合物对温度具有敏感特

性, 可以实现通过温度变化来控制聚合物的脱附效率, 提高聚合物的再生性能。

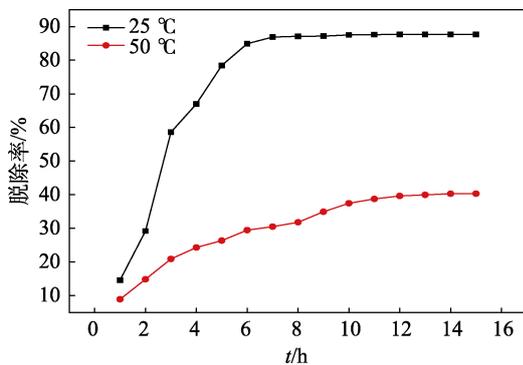


图 13 不同温度对 IIPs 脱附 Ni²⁺ 的影响

Fig. 13 Effect of temperature on the release of Ni²⁺ on IIPs

2.7 pH 对吸附性能的影响

不同 pH 对 IIPs 和 NIIPs 吸附 Ni²⁺ 的影响见图 14。如图 14 所示, 在 pH 为 6 时, IIPs 与 NIIPs 对 Ni²⁺ 的吸附量最大, 分别达到 30.31、14.93 mg/g。当 pH 在 2~3 时, IIPs 与 NIIPs 对 Ni²⁺ 的吸附量均较低。当 pH 接近中性时, 两者的吸附能力逐渐增强。说明在酸性环境中, IIPs 吸附 Ni²⁺ 时, 离子螯合能力弱, 离子不易被吸附。因此, IIPs 适合在中性环境中使用。

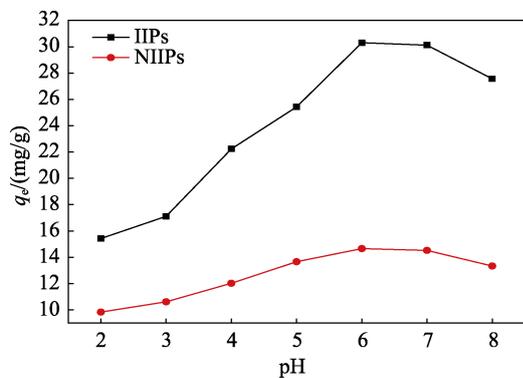


图 14 不同 pH 对 IIPs 和 NIIPs 吸附 Ni²⁺ 的影响

Fig. 14 Effect of pH on the adsorption of Ni²⁺ on IIPs and NIIPs

2.8 吸附再生性能

IIPs 的循环吸附能力见图 15。

如图 15 所示, 经过 3 次吸附循环后, IIPs 对 Ni²⁺ 的吸附量从 32.13 mg/g 下降到 30.53 mg/g。吸附量变化较小, 说明 IIPs 具有较好的循环吸附性能。脱附过程中, 通过温度的变化可提高脱附效率, 提高再生能力, 吸附量略有下降可能是在体积分数为 2% 盐酸溶液中脱附时, 对其识别位点造成了一定的破坏所致。

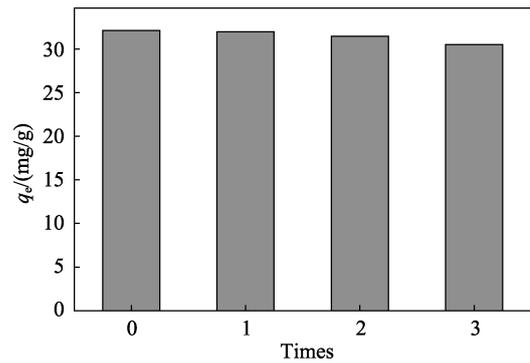


图 15 IIPs 的循环吸附能力

Fig. 15 Regenerability of IIPs in three successive cycles of desorption-adsorption

2.9 选择性吸附性能考察

称取 20 mg IIPs 与 NIIPs, 分别投入到 20 mL 30 mg/L 的 Ni²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 3 种重金属离子混合溶液中进行吸附, 过滤后的水溶液用原子吸收分光光度计检测溶液中 Ni²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 的浓度, 吸附结果见表 3。

表 3 IIPs、NIIPs 的选择吸附性能

Table 3 Selective adsorption properties of IIPs and NIIPs

	IIPs/NIIPs			
	q _e /(mg/g)	E/%	K _d	K
Ni ²⁺	25.13/7.31	83.77/24.37	5.16/0.32	—
Pb ²⁺	8.71/7.22	29.03/23.87	0.41/0.317	12.62/1.01
Cd ²⁺	7.25/7.18	24.16/24.00	0.32/0.315	16.12/1.02

注: —表示没有数据。

静态分配系数(K_d)和选择性系数(K)计算公式如下:

$$K_d = q_e / \rho_e \quad (7)$$

$$K = K_d(M^{n+}) / K_d(N^{m+}) \quad (8)$$

式中: K_d 为静态分配系数; K 为选择性系数; K_d[Mⁿ⁺] 为模板离子的分配系数; K_d[N^{m+}] 为竞争离子的分配系数。

由表 3 可知, 在竞争离子 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 共同存在时, IIPs 对 Ni²⁺/Pb²⁺、Ni²⁺/Cd²⁺ 的选择性系数分别为 12.62 和 16.12, 数值均远大于 1, 表明 IIPs 对 Ni²⁺ 具有较强的选择吸附能力; 而 NIIPs 对 Ni²⁺/Pb²⁺、Ni²⁺/Cd²⁺ 的选择性系数分别为 1.01 和 1.02, 数值均略大于 1, 表明 NIIPs 对 Ni²⁺ 的选择性远远低于 IIPs。

3 结论

(1) 通过 FTIR、XRD、TG、SEM 对产物结构进行了表征, 证明在碳纳米管表面制备出了温敏型的 IIPs。IIPs 的吸附过程符合 Langmuir 模型, 准二级动力学模型, 相关系数分别为 0.984, 0.995, 证

明该吸附过程属于单分子层化学吸附。

(2) IIPS 具有较强的温度敏感性, 在 40 °C 时吸附量达到最佳, 在 25 °C 时脱附效率远大于 50 °C 时的脱附效率, 实现了通过改变温度来控制对 Ni²⁺ 的吸附和脱附。

(3) IIPs 在中性溶液中吸附效果较好, 且具有较好的重复使用性; 当竞争离子 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 存在时, Ni²⁺/Pb²⁺ 和 Ni²⁺/Cd²⁺ 的选择系数分别为 12.62 和 16.12, 说明 IIPs 对 Ni²⁺ 具有较强的识别能力。

参考文献:

- [1] Meouche W, Laatikainen K, Margaillan A, *et al.* Effect of porogen solvent on the properties of nickel ion imprinted polymer materials prepared by inverse suspension polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 87: 124-135.
- [2] Guo N, Su S J, Liao B, *et al.* Preparation and properties of a novel macro porous Ni²⁺-imprinted chitosan foam adsorbents for adsorption of nickel ions from aqueous solution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 165: 376-383.
- [3] Rahangdale D, Kumar A. Acrylamide grafted chitosan based ion imprinted polymer for the recovery of cadmium from nickel-cadmium battery waste[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2): 1828-1839.
- [4] Abbasi S, Roushani M, Khani H, *et al.* Synthesis and application of ion-imprinted polymer nanoparticles for the determination of nickel ions[J]. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 140(5): 534-543.
- [5] Shang Hongzhou (尚宏周), He Junnan (何俊男), Zhao Jingdong (赵敬东), *et al.* Preparation and properties of multi-walled carbon nanotubes and chitosan self-assembled ion imprinted polymers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 34(10): 1213-1218.
- [6] Shang Hongzhou (尚宏周), Zhao Jingdong (赵敬东), He Junnan (何俊男), *et al.* Adsorption properties of Cd²⁺ ion imprinted poly (fulvic acid)[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2017, 68(5): 1940-1945.
- [7] Luo X, Liu L, Deng F, *et al.* Novel ion-imprinted polymer using crown ether as a functional monomer for selective removal of Pb(II) ions in real environmental water samples[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(28): 8280-8286.
- [8] Luo X, Luo S, Zhan Y, *et al.* Novel Cu(II) magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol-gel process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 949-955.
- [9] Gao B, Meng J, Xu Y, *et al.* Preparation of Fe(III) ion surface-imprinted material for removing Fe(III) impurity from lanthanide ion solutions[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2015, 24(4): 351-358.
- [10] Wang J, Han Y, Li J, *et al.* Selective adsorption of thiocyanate anions using straw supported ion imprinted polymer prepared by surface imprinting technique combined with RAFT polymerization[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 177: 62-70.
- [11] Li M, Meng X, Li B, *et al.* A novel In(III) ion-imprinted polymer (IIP) for selective extraction of In(III) ions from aqueous solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 176: 243-252.
- [12] Shakerian F, Kim K H, Kwon E, *et al.* Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 83: 55-69.
- [13] Liu H, Kong D, Sun W, *et al.* Effect of anions on the polymerization and adsorption processes of Cu(II) ion-imprinted polymers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 348-358.
- [14] He J N, Shang H Z, Zhang X, *et al.* Synthesis and application of ion imprinting polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective adsorption of nickel ion[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 110-117.
- [15] Taghizadeh M, Hassanpour S. Selective adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using a Cr(VI)-imprinted polymer supported by magnetic multiwall carbon nanotubes[J]. *Polymer*, 2017, 132: 1-11.
- [16] Fayazi M, Taher M A, Afzali D, *et al.* Synthesis and application of novel ion-imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective solid phase extraction of lead(II) ions[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, 60: 365-373.
- [17] Usman I B, Matsoso B, Ranganathan K, *et al.* Magnetic properties of aligned iron containing nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2018, 209: 280-290.
- [18] Rybak A, Rybak A, Kaszuwara W, *et al.* Poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) hybrid membranes filled with magnetically aligned iron-encapsulated carbon nanotubes (Fe@MWCNTs) for enhanced air separation[J]. *Diamond & Related Materials*, 2018, 83: 21-29.
- [19] Ma Licheng (马立成), Zheng Qi (郑其), Che Xiaokui (车小奎), *et al.* Characterization and properties of Cu²⁺ ion-imprinted magnetic chitosan beads and their Cu²⁺ adsorption performance[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2016, 30(1): 174-181.
- [20] Wang Z, Wu J, Zhao P, *et al.* Improving cracking resistance of cement mortar by thermo-sensitive poly *N*-isopropyl acrylamide (PNIPAM) gels[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 176: 1292-1303.
- [21] Yarin A L, Agarwal S. Buckling and unraveling poly(*N*-isopropyl acrylamide)-thermoplastic polyurethane bilayers[J]. *Polymer*, 2016, 97: 604-613.
- [22] Ermatchkov V, Ninni L, Maurer G. Thermodynamics of phase equilibrium for systems containing *N*-isopropyl acrylamide hydrogels[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 296(2): 140-148.
- [23] Nistor M T, Chiriac A P, Nita L E, *et al.* Characterization of the semi-interpenetrated network based on collagen and poly(*N*-isopropyl acrylamide-co-diethylene glycol diacrylate)[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2013, 452(1/2): 92-101.
- [24] Cuggino J C, Strumia M C, Igarzabal C I A. Synthesis, characterization and slow drug delivery of hydrogels based in *N*-acryloyl-tris-(hydroxymethyl) aminomethane and *N*-isopropyl acrylamide[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2011, 71(4): 440-446.
- [25] Nistor M T, Pamfil D, Schick C, *et al.* Study of the heat-induced denaturation and water state of hybrid hydrogels based on collagen and poly (*N*-isopropyl acrylamide) in hydrated conditions[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 589(10): 114-122.
- [26] Gupta B, Mishra S, Saxena S. Preparation of thermosensitive membranes by radiation grafting of acrylic acid/*N*-isopropyl acrylamide binary mixture on PET fabric[J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2008, 77(5): 553-560.
- [27] Lu J, Wu Y, Lin X, *et al.* Anti-fouling and thermosensitive ion-imprinted nanocomposite membranes based on graphene oxide and silicon dioxide for selectively separating europium ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 353: 244-253.
- [28] Lin X H, Aik S X L, Angkasa J, *et al.* Selective and sensitive sensors based on molecularly imprinted poly(vinylidene fluoride) for determination of pesticides and chemical threat agent simulants[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2018, 258: 228-237.
- [29] Song W Q, Qian L W. Synthesis of l-phenylalanine imprinted hydrogels with anti-biofouling capability by using a novel zwitterionic functional monomer[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 182: 247-254.
- [30] Wang J, Wang Q M, Tian L L, *et al.* Research progress of the molecularly imprinted cryogel[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(11): 1777-1784.
- [31] Wang Yujie (王子杰), Jiang Guoqiang (蒋国强), Sun Jiali (孙佳丽), *et al.* Research development of *in situ* implant drug delivery based on thermosensitive hydrogel[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2013, 30(1): 1-7.
- [32] Liu Dazhong (刘大中), Wang Jin (王锦). Physisorption and chemisorption[J]. *Journal of Shandong Institute of Light Industry (齐鲁工业大学学报)*, 1999, 13(2): 22-25.
- [33] Yang Zichun (杨紫淳), Gao Yunling (高云玲), Yao Kejian (姚克俭). Temperature-sensitive molecularly imprinted hydrogels[J]. *Chemical Industry & Engineering Progress (化工进展)*, 2014, 33(1): 117-123.