

# 印迹复合膜\*

汪润田<sup>1,2</sup> 柳春丽<sup>1,2\*\*</sup> 陈振斌<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 兰州 730050)

**摘要** 印迹复合膜由于兼具分离膜的高效分离性能与印迹聚合物的特异识别性分离性能,可实现对目标物质的精准分离而引起极大关注,相关研究报道也逐年增加。然而,尚无关于印迹复合膜相关研究进展的总结及对存在问题和未来发展趋势的分析和展望。本文首先总结了印记复合膜的研究发展历程,随后从印迹复合膜制备技术的研究进展出发,根据印迹复合膜的结构,将其分为单层结构印迹复合膜、双层结构印迹复合膜、多层结构印迹复合膜、基于三维大孔基底的印迹复合膜以及智能印迹复合膜,并分别综述了各类印迹复合膜的结构特征、制备方法、识别/分离性能以及它们各自存在的问题,最后对其未来发展方向进行展望。

**关键词** 印迹复合膜 结构设计 制备方法 分离性能

中图分类号: TQ320.72 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2020)07-0989-14

## Imprinted Composite Membranes\*

Runtian Wang<sup>1,2</sup>, Chunli Liu<sup>1,2\*\*</sup>, Zhenbin Chen<sup>1,2\*\*</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract** Imprinted composite membranes (IcMs) not only possess the efficient separation performance of membranes, but also possess the selective separation performance of imprinted polymers, which have attracted extensive attention all over the world for their well and precise separation property for target substances and high membrane flux. However, the research progress on IcMs has not been summarized yet, and problems existed in research process and the future perspective of IcMs are not analyzed and forecast. This paper summarizes the research and development process of IcMs and the research progress in preparation technology of IcMs, then classify IcMs according to their structure to several categories, namely, IcMs of a single-layer structure, IcMs of a dual-layer structure, IcMs of a multi-layer structure, IcMs of 3D macroporous structure and IcMs with smart sensing and separation properties. Finally, the preparation methods, structural characteristics and identification/separation properties of IcMs, and the potential problems coupled with those aspects are summarized and a future developing direction of this field is prospected.

**Key words** Imprinted composite membranes; structural design; preparation method; separation properties

收稿: 2019年12月5日,收修改稿: 2020年4月5日,网络出版: 2020年7月10日

\* 沈阳材料科学国家研究中心-有色金属加工与再利用国家重点实验室联合基金(No. 18LHZD003, 18LHPY004)资助

The work was supported by the joint fund between Shenyang National Laboratory for Materials Science and State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals(No. 18LHZD003, 18LHPY004).

\*\* Corresponding author e-mail: katy19900612@126.com(Chunli Liu); zhenbinchen@163.com(Zhenbin Chen)

## Contents

- 1 Introduction
- 2 Imprinted membranes
  - 2.1 History of imprinted membranes
  - 2.2 Recognition mechanism and transfer mechanism of imprinted composite membranes
- 3 Classification of imprinted composite membranes based on structural differences
  - 3.1 Single-layer structure imprinted composite membranes
  - 3.2 Dual-layer structure imprinted composite membranes
  - 3.3 Multi-layer structure imprinted composite membranes
  - 3.4 3D macroporous imprinted composite membranes
- 4 Smart imprinted composite membranes
  - 4.1 Switch-smart imprinted composite membrane
  - 4.2 Integrated-smart imprinted composite membrane
- 5 Conclusion and outlook

## 1 引言

印迹复合膜(IcMs)作为印迹膜(IMs)的一类,是通过化学接枝、表面涂覆、表面聚合等手段在支撑膜表面及孔道内制备印迹聚合分离层的一种新型分离膜。由于该类材料能够有效克服传统IMs的印迹孔穴包埋、孔隙率低、通量较低和吸附分离纯化效率低的缺点,同时避免常规微/超滤膜选择性差的不足<sup>[1,2]</sup>,实现了印迹聚合物的特异选择性(对目标物具有高选择性)、稳定性(耐酸碱)和构效预定性(能够根据自身需求选择不同的模板物质)与分离膜的操作简便、绿色环保和能耗低等优异性能的统一,使其在药物分离、仿生传感器、电渗析等领域有广泛的应用<sup>[3~12]</sup>。

然而,在IcMs实际应用的过程中,例如,水质检测除草剂和杀虫剂<sup>[13,14]</sup>、农产品检测抗生素<sup>[15,16]</sup>、贵金属的吸附分离<sup>[17,18]</sup>等过程中,由于复杂与多变的应用环境,以及受印迹聚合分离层中识别位点分布不均匀等因素的影响,使得传统IcMs并不能达到精准分离的效果,并且存在在稳定性、抗菌性、重复使用性差和解吸困难等缺陷<sup>[19,20]</sup>,限制了其应用。

为了解决这些问题,一些先进的材料结构设计方法被应用于IcMs的制备过程中,例如通过多巴胺自聚-复合技术在膜表面形成聚多巴胺涂层<sup>[21]</sup>,能够改善IcMs的稳定性和膜通量;将SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ag、GO等物质负载于支撑膜表面,能够提高IcMs的抗菌性、稳定性<sup>[22]</sup>;智能型聚合物的引入能够赋予IcMs智能性,可以对于外部刺激做出响应<sup>[23]</sup>;而将

上述结构设计方法共同应用于制备IcMs,能够全面提升IcMs的综合性能,因此受到了广泛关注,也促进了IcMs在近年内的快速发展。然而,目前还没有关于IcMs研究进展的分析和总结,使其相关研究缺乏必要的理论指导。

本文总结了IcMs在吸附分离领域的研究进展,并按照所报道的各种IcMs的结构设计特征,将其分为单层结构IcMs、双层结构IcMs、多层结构IcMs、基于三维大孔基底的IcMs以及智能IcMs,分别介绍了各类IcMs的结构特征、制备方法、识别/分离性能以及它们各自存在的问题。下面就印迹膜的发展历程、识别机理和传递机制及印迹复合膜的分类进行综述。

## 2 印迹膜

### 2.1 印迹膜发展历程

分子印迹起源于免疫学,1940年,Pauling<sup>[24]</sup>提出的抗体产生理论认为:在与抗原接触后,抗体会形成特定的、与抗原在三维空间上互补的结构。随后,化学家们受此启发,提出了分子印迹技术。1955年,Dickey<sup>[25]</sup>以对二甲苯为模板制备出了能够优先传输对二甲苯的聚乙烯膜。1962年,Michaels等<sup>[26]</sup>受到Dickey的启发,将分子印迹技术应用于分离膜中,制备出对于异构二甲苯具有选择性分离的聚乙烯膜,这被认为是分子印迹技术与分离膜两个领域中里程碑性的贡献。1998年,Dzgoev等<sup>[27]</sup>在聚丙烯膜表面制备出了CBZ-4-酪氨酸的IcMs,用于手性拆分。同年,Hong等<sup>[28]</sup>通过光引发共聚在氧化铝膜上制备出了关于茶碱的IcMs。随后,IcMs受到了世界范围内的广泛关注,得到了迅速的发展。目前,IcMs的研究包括其识别机理、传递机制和结构设计等多个方面,以下对其在各方面的研究进展和存在的问题进行了总结和分析,并对其未来发展趋势进行了展望。

### 2.2 印迹复合膜的识别机理及传递机制

IcMs中印迹聚合分离层的制备和识别机理如图1所示,其具体过程为:(1)将模板物质与功能单体通过共价键或非共价键(氢键、静电力、金属螯合、范德华力)作用预聚形成复合物;(2)加入合适的交联剂和引发剂,引发聚合得到聚合物;(3)通过理化手段洗脱模板物质。由于印迹聚合分离层内部形成了与模板的性质如空间构型、尺寸大小等相匹配的结合位点,即印迹孔穴,使得IcMs能够实现模板物质的特异性识别,实现精准分离的目的。而

根据目标物质在 IcMs 中传递方式的差异, 可以将 IcMs 的传递机制分为两类: 一类是溶解-扩散机制, 另一类是“门”模型机制<sup>[29, 30]</sup>:

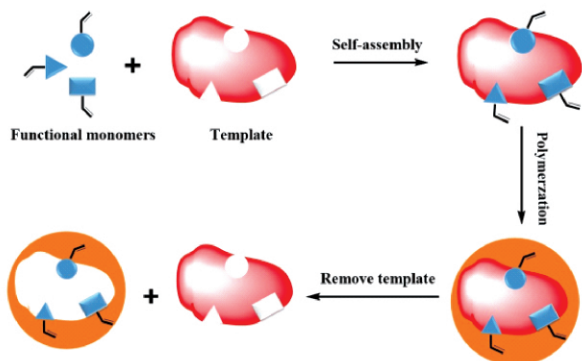


图1 印迹过程及其识别机理示意图

Fig.1 The preparation route of imprinted separation layer and recognition mechanism

(1) 溶解-扩散机制: 即模板 A 与识别位点相互作用, 被牢牢结合, 而与识别位点没有作用的其余物质则顺利扩散到膜的另一侧, Riet 等<sup>[31]</sup>通过溶解-扩散机理, 对分子印迹膜进行手性化合物拆分的传递机制进行了研究, 其传递示意图如图 2 所示。

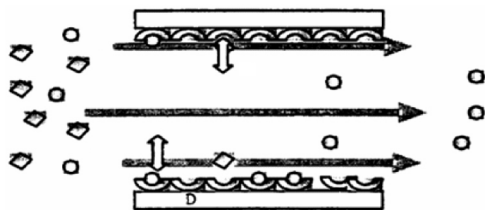


图2 印迹膜溶解-扩散模型<sup>[31]</sup>

Fig.2 Mass transfer mechanism solution-diffusion model of imprinting membranes<sup>[31]</sup> Copyright 2001, Elsevier

结果表明分子印迹膜的选择性与扩散、吸附相关联, 它们之间的量化关系由公式 (1) 表示:

$$P_e = S_e \times D_e \quad (1)$$

其中  $P_e$  为渗透率;  $D_e$  为扩散系数;  $S_e$  为吸附系数;  $e$  表示对映体。吸附系数可表示为:

$$S_e = c_M / c_B \quad (2)$$

式中  $c_M$  为平衡时膜中流体浓度;  $c_B$  为主体流的浓度。则渗透选择性为:

$$\alpha_{DL}^D = P_D / P_L = S_D D_D / (S_L D_L) = \alpha_{DL}^S \alpha_{DL}^D \quad (3)$$

$\alpha_{DL}^D$  为扩散选择性;  $\alpha_{DL}^S$  为吸附选择性, 说明分子印迹膜对手性化合物的选择性是扩散和吸附的统一。该模型适用于印迹孔不连续、孔隙率小且模板尺寸较大的复合膜体系。

(2) “门”模型机制: Sellergren 等<sup>[32]</sup>通过研究发

现在形成印迹聚合物的同时形成了许多“空穴”, 这些“空穴”之间有通道相连接, 并且通道直径与“空穴”大小相近, 能够拦截非模板物质的通过。Piletsky 等<sup>[33]</sup>认为印迹位点之间是相互连接的, 连接通道的直径与印迹位点空间构型、尺寸大小相近, 只有模板物质能够被印迹位点识别并顺利通过通道, 而非模板难以通过通道, 因此该通道能够阻碍非模板的通过, 如图 3 所示。

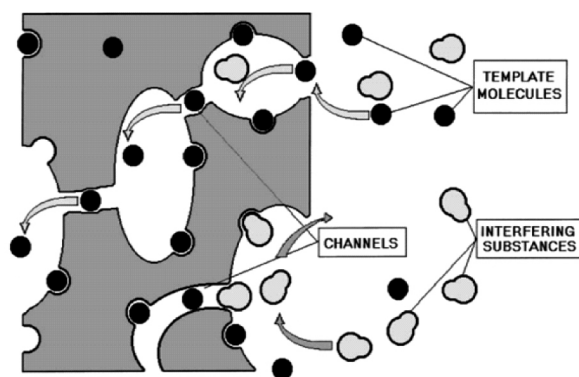


图3 “门”模型<sup>[30]</sup>

Fig.3 “Gate” model<sup>[30]</sup> Copyright 1999, Elsevier

杨座国<sup>[34]</sup>通过“门”模型, 提出了针对该模型的印迹复合中空纤维膜传质的数学模型, 模板 ( $c_1$ ) 在 IcMs 中的扩散模型示意图如图 4 所示。

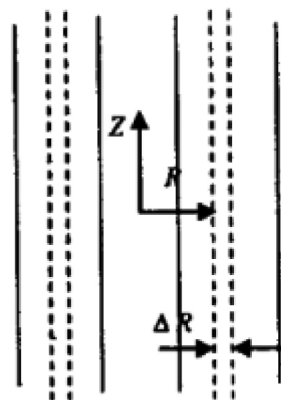


图4 底物中模板在印迹复合膜中的扩散柱坐标图<sup>[34]</sup>

Fig.4 Schedule of diffusion of template imprinting composite membrane<sup>[34]</sup>

他们将模板物质在 IcMs 中的传递分为两种: (1) 模板物质在印迹聚合分离层中带反应的传递; (2) 模板在支撑膜中无反应的传递。其数学模型如下:

(1) 模板物质在印迹聚合分离层中带反应的传递。他们认为模板物质在印迹聚合分离层传递过

程中存在两种形式,一种是可以扩散的自由模板物质,另一种为固定于印迹位点的模板物质。而模板物质与印迹位点的识别反应是快速可逆反应,存在平衡常数  $K$ ,则有式(4):

$$c_2 = Kc_1 \quad (4)$$

其中  $c_2$  是已反应的模板物质浓度,  $c_1$  是可自由传递的模板物质浓度。

对印迹聚合分离层中距离中心  $R$  处面积为  $2\pi LR$ , 体积为  $2\pi LR\Delta R$  柱型壳层衡算得到式(5):

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D}{(1+K)R} \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial c_1}{\partial R} \right) \quad (5)$$

(2) 模板物质在支撑膜中无反应的传递。求解式(5)可得到  $R=R_0-l_0$  处的浓度  $c_1$  ( $R_0$  为分子 IeMs 的半径,  $l_0$  为复合层厚度),  $c_1$  为从支撑膜向内传递的初始值。对支撑膜进行物料衡算,得到式(6):

$$\frac{\partial c_1'}{\partial t} = \frac{D'}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial c_1'}{\partial R} \right) \quad (6)$$

其中  $c_1'$  为支撑膜中可自由扩散的模板物质浓度,  $D'$  为模板物质在支撑膜中的扩散系数。

其中边界条件为:

$$t \leq 0, R = 0, c_1 = 0 \quad (7)$$

$$t > 0, R = R_0, c_1 = c_0 \quad (8)$$

$$R = 0, \frac{\partial c_0}{\partial R} = 0 \quad (9)$$

式(9)反映了浓度分布的对称性。

模拟结果表明:模板物质在通过 IeMs 后得到浓缩,而非模板物质通过 IeMs 后浓缩程度较小,分离因子为 2.1,与实验值接近。基于该模型的基本假设,该模型可较好地适用于印迹孔连续、孔隙率高、通道大且模板物质尺寸小的复合膜分离机理的分析。

### 3 基于结构差异的印迹复合膜的分类

IeMs 是通过化学接枝、表面涂覆、表面聚合等手段在支撑膜表面及孔道内制备印迹聚合分离层。与传统印迹整体膜和印迹填充膜相比, IeMs 能够避免填充膜印迹孔穴易变形、整体膜孔隙率低、稳定性差和通量低的缺点<sup>[35~38]</sup>,并且具有吸附容量大、选择性高和适用范围广等优点。但在实际使用情况下, IeMs 膜的缺陷,诸如易被污染(细菌生长)、化学稳定性差和通量低等,仍然制约着其应用范围,而应用于 IeMs 界面材料的物理、化学性能,以及其表面形貌和复合结构,直接决定其应用效果。因此,将 IeMs 通过不同的结构设计,赋予 IeMs 不同的特性,

能够有效提升 IeMs 的综合性能,扩大 IeMs 在实际应用中的范围。

#### 3.1 单层结构印迹复合膜

单层结构是 IeMs 最常见的设计模式,具有设计方式简便、操作方便、成本低廉和需考虑的影响因素少等优点。其主要方式是通过原位聚合法和原子转移自由基聚合法直接在支撑膜之上制备印迹聚合分离层。原位聚合法的制备过程主要分为三步:(1)将支撑膜浸入到含有功能单体、模板物质、交联剂和引发剂的溶液中;(2)引发聚合,在支撑膜表面及孔道内形成印迹聚合分离层;(3)洗脱模板,得到 IeMs。图 5 给出了 Du 等<sup>[39]</sup>制备氯唑西林 IeMs 的示意图,他们选取甲基丙烯酸为功能单体,氯西林为模板分子,二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂,苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦为引发剂,通过紫外光在聚偏氟乙烯膜表面一步引发聚合制备了具有单层结构的氯西林 IeMs。结果表明:该 IeMs 的最高吸附容量为 3.93  $\mu\text{mol/g}$ ,并在 30 min 内达到吸附平衡,选择性系数(氯西林/氯唑西林)为 2.7。

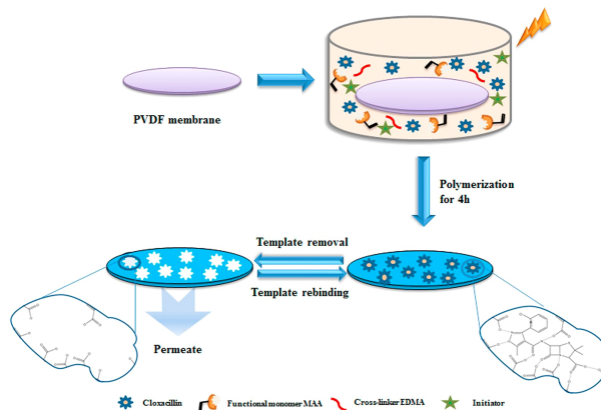


图 5 氯唑西林印迹复合膜的制备过程示意图<sup>[39]</sup>

Fig. 5 Schematic illustration of constructing IeMs for Cloxacillin<sup>[39]</sup>. Copyright 2018, Elsevier

Zhou 等<sup>[10]</sup>以 D-色氨酸为模板分子,海藻酸钠为功能单体,溶解后刮涂到聚偏氟乙烯膜表面,随后用  $\text{CaCl}_2$  溶液作为交联剂制备了关于 D-色氨酸的 IeMs(图 6 为 D-色氨酸 IeMs 制备过程示意图)。结果显示,该膜具有高效的手性拆分能力,渗透实验中该膜具有 98% ee 的手性拆分能力,并且在 227  $^\circ\text{C}$  以下的温度范围内膜的稳定性良好。

Wang 等<sup>[13]</sup>首先在聚醚砜膜表面通过紫外光引发接枝聚合丙烯酸得到带负电荷的支撑膜;随后以含有壳聚糖与  $\text{Cu}^{2+}$  的混合水溶液作为阳离子聚电解质,聚丙烯酸水溶液作为阴离子聚电解质,调节各



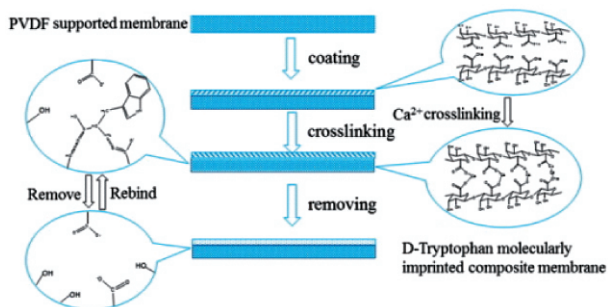
图6 D-色氨酸制备过程示意图<sup>[10]</sup>

Fig. 6 Schematic illustration of constructing IcMs for D-Tryptophan<sup>[10]</sup>. Copyright 2017, Elsevier

水溶液 pH 值 将上一步制备的膜交替浸入含有壳聚糖、 $\text{Cu}^{2+}$  的混合水溶液与聚丙烯酸水溶液中多次进行自组装; 最后将自组装完成的膜浸入到含有以 4,4'-二叠氨基-2,2'-二苯乙烯二磺酸钠盐作为交联剂的溶液中, 引发聚合得到关于  $\text{Cu}^{2+}$  的 IcMs (图 7)。结果表明, 以壳聚糖为聚电解质的 IcMs 的吸附量是聚丙烯腈为聚电解质的 1.33 倍, 初始  $\text{Cu}^{2+}$  溶液为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  且 pH 值为 6 时最大吸附量为  $48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  的二元混合溶液中, 选择性系数分别为 5.56、16.85 与 3.00, 表明该 IcMs 具有优异的选择性。

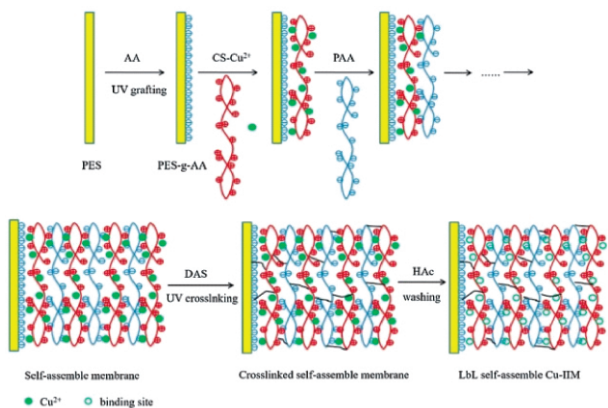
图7 铜离子印迹复合膜的制备过程示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 7 Schematic illustration of constructing IcMs for  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[13]</sup>. Copyright 2018, Elsevier

Liu 等<sup>[40]</sup> 以十二烷基三甲基溴化铵为表面活性剂、苯酚为模板分子在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜表面形成胶束, 以苯乙烯、4-乙烯基吡啶为单体, 二乙烯基苯为交联剂, 过硫酸钾为引发剂, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜表面以微乳液聚合得到关于苯酚的 IcMs。通过优化实验, 该膜选择性系数最大为 18.2, 最大吸附量为  $0.1259 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 实际使用中, 苯酚回收率达到 92.62% ~ 101.55%。

原位聚合虽然具有操作简便、成本低、易于制备

等优点, 但是通过该方法制备的 IcMs, 识别位点分布不均匀、印迹聚合物尺寸较大、稳定性较差、分离效果不佳、膜通量低<sup>[41]</sup>, 大大限制了实际使用的范围, 因此需要进一步提升 IcMs 的综合性能。

原子转移自由基聚合是一种新型的可控自由基聚合方法, 与普通自由基聚合方法相比, 原子转移自由基聚合具有一些优势: 引发聚合仅在表面上、接枝后仍可以引发其他单体聚合、聚合过程中分子量可控和接枝密度可控<sup>[42~45]</sup>。而将原子转移自由基聚合应用于制备 IcMs 的过程中, 可以使印迹位点分布均匀, 能够提高 IcMs 的分离效果。其主要制备过程为: (1) 将引发剂固定于支撑膜表面; (2) 将支撑膜浸入到含有功能单体、模板、交联剂和配体的溶液中; (3) 引发聚合, 在支撑膜表面及孔道内形成印迹聚合分离层; (4) 洗脱模板, 得到 IcMs。Wu 等<sup>[46]</sup> 将溴化铜、2,2'-联吡啶、十六烷作为催化体系, 青蒿素作为模板分子, 丙烯酰胺为功能单体, 二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂, 抗坏血酸作为还原剂, 利用聚偏氟乙烯膜表面 F 作为引发剂引发聚合, 得到对青蒿素具有选择性吸附分离的 IcMs (图 8)。静态吸附实验表明, 该膜对于青蒿素最大吸附量为  $4.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  并在 120 min 达到吸附平衡, 同时, 该 IcMs 对于青蒿素和竞争分子蒿甲醚的选择性系数为 2.81, 表明该膜能够选择性吸附青蒿素。原子转移自由基聚合制备的单层结构印迹膜其印迹位点尺寸可控、粒径均一、分布均匀, 但由于仅仅是通过改变印迹聚合分离层的聚合方法, 并没有从结构设计理念出发进行结构设计方法的优化, 因此其也同样存在吸附容量相对较小、通量较小及稳定性较差的缺点。

无机纳米颗粒具有良好的稳定性、极高的比表面积、尺寸可控、生物相容性等优点, 因此, 将纳米颗粒添加到 IcMs 的制备过程中, 能够显著提高吸附容量, 并且改善 IcMs 的稳定性、膜通量和分离效率。将无机纳米颗粒添加到单层 IcMs 的制备过程中可以分为两种: (1) 将无机纳米颗粒引入支撑膜的制备过程中, 其制备方法首先是将聚合物粉末与无机纳米颗粒共混制膜, 随后在支撑膜表面制备印迹聚合物分离层。Wu 等<sup>[47]</sup> 首先制备出  $\text{Au}@\text{聚苯胺}$ , 随后在其表面固定引发剂 2-溴异丁酰溴, 之后与聚偏氟乙烯粉末共混制膜, 最后以布洛芬为模板分子、二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂、丙烯酰胺为功能单体、溴化亚铜和 2,2'-联吡啶为催化体系, 得到对布洛芬具有选择吸附性能的 IcMs (图 9)。该膜对布洛芬的最大吸附量为  $22.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 且 60 min 达到吸

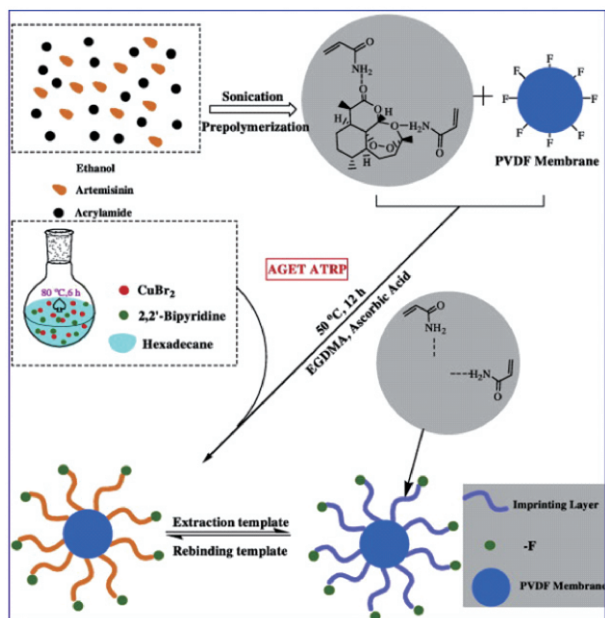


图8 青蒿素印迹复合膜的制备过程示意图<sup>[46]</sup>

Fig. 8 Schematic illustration of constructing IcMs for artemisinin<sup>[46]</sup>. Copyright 2014, Elsevier

附平衡,选择性系数(布洛芬/酮洛芬)达到4.67,渗透选择性系数(布洛芬/酮洛芬)达到8.74。

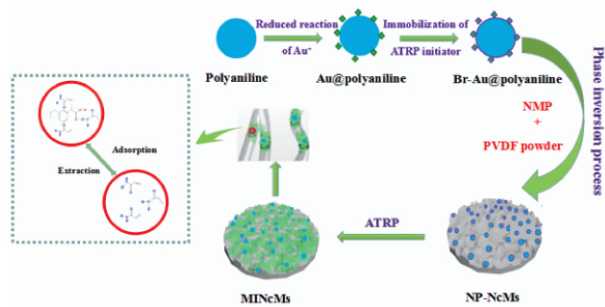


图9 布洛芬印迹复合膜制备示意图<sup>[47]</sup>

Fig. 9 Schematic illustration of constructing IcMs for ibuprofen<sup>[47]</sup>. Copyright 2018, Elsevier

Wang等<sup>[48]</sup>以硅烷偶联剂KH-570改性Ag纳米颗粒,随后与聚偏氟乙烯粉末共混制膜;最后以恩诺沙星为模板分子、丙烯酰胺为单体、二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂、偶氮二异丁腈引发聚合,得到关于恩诺沙星的IcMs(图10)。结果表明,当模板浓度在 $10^{-3} \sim 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时与拉曼信号线性关系良好。

(2) 将无机纳米颗粒引入印迹聚合分离层的制备过程中,其制备方法主要是在支撑膜表面制备印迹聚合分离层时引入无机纳米颗粒。Wei等<sup>[49]</sup>将三种不同的纳米颗粒( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )分别添加于含有甲基丙烯酸、阿魏酸、表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、偶氮二异丁腈和二甲基丙烯酸乙二醇酯的

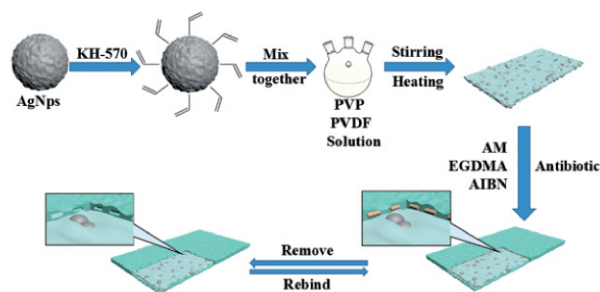


图10 恩诺沙星的印迹复合膜制备示意图<sup>[48]</sup>

Fig. 10 Schematic illustration of constructing IcMs for enrofloxacin<sup>[48]</sup>. Copyright 2019, Elsevier

溶液中,在聚偏氟乙烯膜表面引发聚合制备了对阿魏酸具有选择性吸附性能的IcMs。结果表明:选用18 nm的 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒,且含量为0.5 wt%时的IcMs膜性能最优,选择性系数(阿魏酸/肉桂酸)为3.1,膜通量高达 $6696 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

无机纳米颗粒引入到IcMs中相较于传统原位聚合和原子转移自由基聚合IcMs,在膜的分离性能、吸附容量、膜通量和稳定性上有明显的改善,但其仍然存在抗污性能不足,并且其精准分离性能也有待进一步提高,因此,需要进一步从结构设计方面入手,提升IcMs的综合性能。

### 3.2 双层结构印迹复合膜

双层结构IcMs是在支撑膜和印迹聚合分离层之间设计引入一层改性层,形成“三明治”结构。改性层的构建主要有两种方法:(1)多巴胺自聚-复合法形成聚多巴胺涂层包覆在支撑膜表面;(2) $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、Ag等物质负载于支撑膜表面。多巴胺自聚-复合法制备IcMs的过程为:(1)多巴胺在弱碱性条件下自聚包覆于支撑膜表面;(2)通过原子转移自由基聚合在支撑膜表面及孔道内形成印迹聚合分离层;(3)洗脱模板,得到IcMs。聚多巴胺由于其优异的性能,例如能够包覆于固相材料表面,并提高亲水性;具有邻苯二酚和伯胺等官能团,能进行二次修饰<sup>[50]</sup>,因此,将聚多巴胺涂层用于IcMs的制备中,能够优化膜孔形态、增强稳定性、提高膜通量和抗污性,使得印迹位点分布均匀,提高分离性能,并且能够为再次改性提供平台。Cui等<sup>[51]</sup>首先在聚偏氟乙烯膜上包覆聚多巴胺涂层。随后将引发剂2-溴异丁酰溴固定于膜表面,最后,以丙烯酰胺作为功能单体,青蒿素作为模板分子,二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂,溴化亚铜与吡啶作为催化体系,得到对青蒿素具有选择性吸附分离的IcMs(图11)。结果表明,该IcMs的最大吸附容量为 $158.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,并



在 200 min 达到吸附平衡,选择性系数(青蒿素/蒿甲醚)为 2.04。

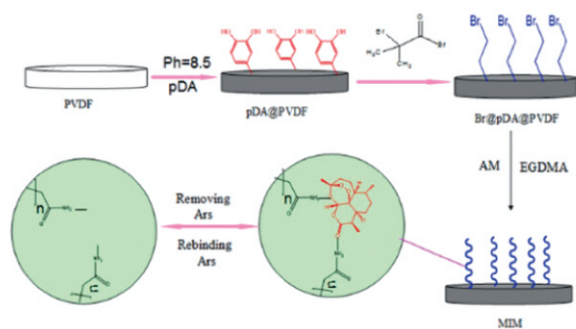


图 11 青蒿素印迹复合膜的制备过程示意图<sup>[51]</sup>

Fig. 11 Schematic illustration of constructing ICMs for artemisinin<sup>[51]</sup>. Copyright 2016, Wiley

SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ag 等颗粒负载于支撑膜表面的主要手段是将正硅酸四乙酯、氟钛酸铵和硝酸银形成纳米颗粒沉积于支撑膜表面,并在其上制备印迹聚合分离层。无机纳米颗粒的沉积能够提高支撑膜的比表面积,进而增强 ICs 的稳定性,改善膜通量和印迹位点的分布。Zeng 等<sup>[52]</sup>首先在陶瓷膜上负载 SiO<sub>2</sub> 活性层,并使用硅烷偶联剂 KH-570 在 SiO<sub>2</sub> 层引入双键;将 1-乙烯基咪唑作为功能单体接枝聚合到膜上;最后以 Mo(VI) 阴离子为模板离子,1,6-二溴己烷为交联剂,偶氮二异丁腈为引发剂,得到 Mo(VI) 阴离子的 ICs(图 12)。结果表明:该膜吸附容量为 0.69 mmol/100 g,选择性系数(钼酸盐/钨酸盐阴离子)为 7.48。

Zhao 等<sup>[53]</sup>将模板分子诺氟沙星添加至含有 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的 Tris-HCl 缓冲体系中搅拌,多巴胺作为交联剂和功能单体进行自组装,在 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒表面构建印迹聚合分离层;最后将制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒抽滤到再生纤维素膜上(图 13)。结果表明:该膜对目标分子的最高吸附量和选择性系数(诺氟沙星/洛美沙星)可分别达到 25.35 mg/g 和 4.42,远远高于非印迹复合膜的 6.38 mg/g 和 1.0。同时,渗透选择性系数(诺氟沙星/洛美沙星)为 15.2。

研究者们将无机纳米颗粒添加到聚合物粉末中共混制膜,随后将纳米颗粒沉积于支撑膜表面,最后制备印迹聚合分离层。两种制备方法的协同作用使得该种 ICs 的吸附容量、亲水性、稳定性以及分离性能较单纯聚多巴胺涂层 ICs 和纳米颗粒负载 ICs 有显著提高。例如 Zhao 等<sup>[54]</sup>首先将 GO 与聚偏氟乙烯粉末共混制膜;随后膜表面负载 TiO<sub>2</sub>,并用硅烷偶联剂 KH-570 进一步修饰 TiO<sub>2</sub>;最后,以诺

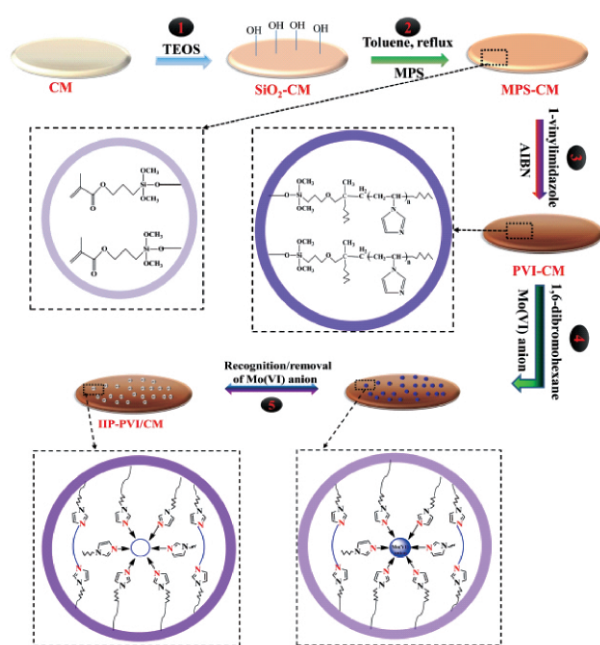


图 12 Mo(VI) 印迹复合膜制备示意图<sup>[52]</sup>

Fig. 12 Schematic illustration of constructing ICs for Mo(VI)<sup>[52]</sup>. Copyright 2016, Elsevier

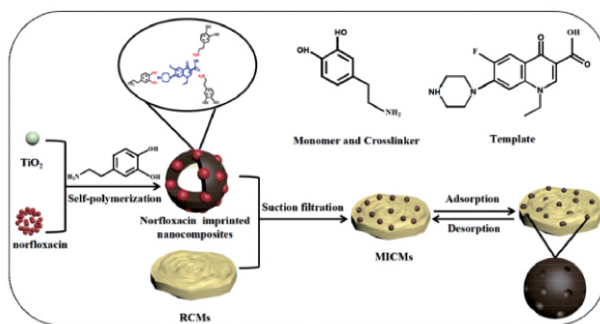


图 13 诺氟沙星印迹复合膜的制备示意图<sup>[53]</sup>

Fig. 13 Schematic illustration of constructing ICs for norfloxacin<sup>[53]</sup>. Copyright 2018, Elsevier

氟沙星为模板分子,丙烯酰胺为功能单体,二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂、偶氮二异丁腈引发聚合得到关于诺氟沙星的 ICs(图 14)。结果表明:纯聚偏氟乙烯膜的水接触角为 106.8°,而 ICs 为 31.5°,表明 GO 与聚偏氟乙烯共混制得的膜表现出优异的亲水性;最大吸附容量为 44.808 mg·g<sup>-1</sup>,并在 60 min 达到吸附平衡,选择性系数(诺氟沙星/洛美沙星)为 7.35,渗透选择性系数(诺氟沙星/洛美沙星)高于 6.0。

Wu 等<sup>[55]</sup>首先在 GO 表面包覆聚多巴胺涂层,并与聚偏氟乙烯粉末共混制膜;随后在上一步制备的膜表面负载 Ag 纳米颗粒;最后通过溶胶-凝胶技术制备印迹聚合分离层:将上一步制备的膜浸入到

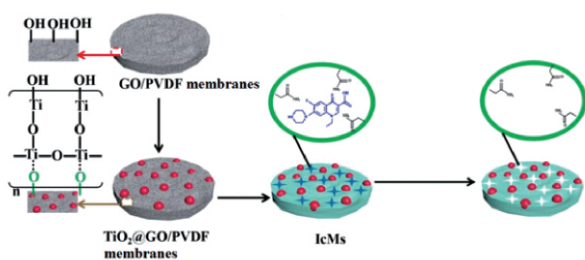


图 14 诺氟沙星印迹复合膜制备示意图<sup>[54]</sup>

Fig. 14 Schematic illustration of constructing IcMs for norfloxacin<sup>[54]</sup>. Copyright 2017, Royal Society of Chemistry

含有布洛芬、硅烷偶联剂 APTES、正硅酸四乙酯的溶液中, 随后加入氨水, 制得关于布洛芬的 IcMs(图 15)。结果表明, 该膜最大吸附量为  $61.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 且在 60 min 达到吸附平衡, 选择性系数(布洛芬/酮洛芬)为 3.91, 并且膜通量较原始膜有显著改善。

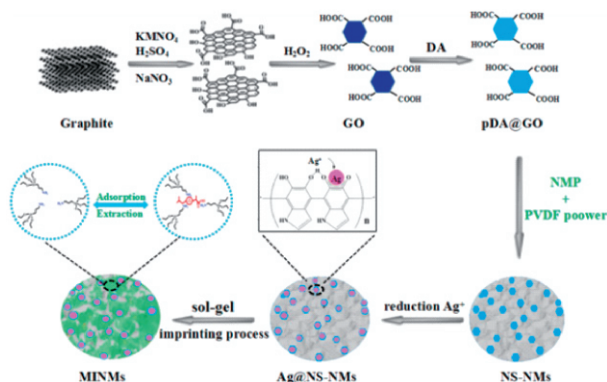


图 15 布洛芬印迹复合膜制备示意图<sup>[55]</sup>

Fig. 15 Schematic illustration of constructing IcMs for ibuprofen<sup>[55]</sup>. Copyright 2018, Elsevier

Gao 等<sup>[56]</sup>首先制备了碳纳米球, 并与聚偏氟乙烯粉末共混制备共混膜; 随后在其上包覆多巴胺, 并使用硅烷偶联剂 KH-570 改性后, 以依诺沙星为模板分子、丙烯酸胺为单体、二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂、偶氮二异丁腈引发聚合, 得到关于依诺沙星的 IcMs(图 16)。该膜最大吸附容量为  $33.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 分离因子依诺沙星/诺氟沙星为 2.94, 依诺沙星/环丙沙星为 3.44。

基于双层结构设计的 IcMs, 由于复合层的加入, 使得其在稳定性、膜通量、印迹位点的分布、抗污性和分离效率等方面均有提高。但是由于复合层的单一性, 仅仅是在某一方面有较大提高, 仍然难以应对日益复杂的应用环境。因此, 需要继续从复合结构设计入手, 进行多层结构的复合从而形成协同作用, 全面提升 IcMs 综合性能。

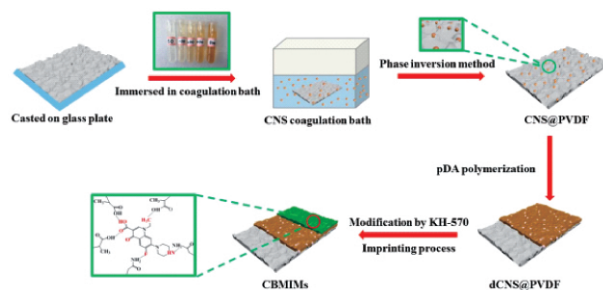


图 16 依诺沙星印迹复合膜制备示意图<sup>[56]</sup>

Fig. 16 Schematic illustration of constructing IcMs for enoxacin<sup>[56]</sup>. Copyright 2019, Elsevier

### 3.3 多层结构印迹复合膜

多层结构 IcMs 结构特点是在支撑层和印迹聚合分离层之间存在多层改性层。多层改性层之间的协同作用能够赋予 IcMs 多种性能。例如, 聚多巴胺涂层的包覆能够优化膜孔形态、增强稳定性、提高膜通量和抗污性, 而在聚多巴胺涂层之上负载  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  纳米颗粒, 对于 IcMs 综合性能的提升具有显著作用。Wu 等<sup>[57]</sup>首先制备出  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒, 并在其表面通过硅烷偶联剂 APTES 改性; 之后通过丙烯酰氯与其反应, 在  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒表面引入双键; 其次在再生纤维素膜包覆聚多巴胺, 随后通过溶剂热法将改性的  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒负载于聚多巴胺再生纤维素膜上; 最后以丙烯酰胺为功能单体, 青蒿素为模板分子, 二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂, 偶氮二异丁腈引发聚合(图 17)。结果表明: 该膜最大吸附量为  $54 \text{ mg/g}$ , 并在 60 min 达到吸附平衡, 选择性系数(青蒿素/蒿甲醚)为 4.2, 渗透选择性系数(青蒿素/蒿甲醚)为 15.03, 表现出良好的重复使用性、吸附容量和渗透选择性。

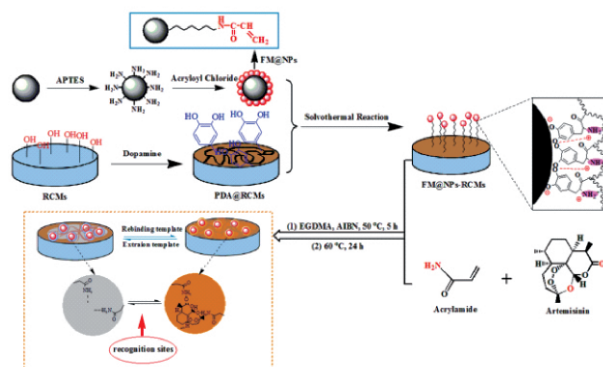


图 17 青蒿素印迹复合膜的制备过程示意图<sup>[57]</sup>

Fig. 17 Schematic illustration of constructing IcMs for artemisinin<sup>[57]</sup>. Copyright 2015, Elsevier

Lu 等<sup>[58]</sup>在聚醚砜膜上包覆聚多巴胺涂层, 并



负载  $\text{SiO}_2$ ; 随后在  $\text{SiO}_2$  上通过硅烷偶联剂 KH-570 改性; 最后以氯化锂为模板, 1,2-冠-4-醚为吸附单元, 甲基丙烯酸为功能单体, 二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂, 偶氮二异丁腈引发聚合, 得到  $\text{Li}^+$  的 IcMs (图 18)。结果表明, 原始聚醚砜膜水接触角稳定在  $59^\circ$ , 经  $\text{SiO}_2$  修饰后的 IcMs 则下降至  $25^\circ$ , 该膜的亲水性大幅增加。选择性吸附证明, 即使该膜在较低工作浓度 ( $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 下, 依然保持着较高的吸附选择性系数 ( $\text{Li}^+/\text{Na}^+ = 1.85$ ,  $\text{Li}^+/\text{K}^+ = 2.07$ ) 和渗透选择性系数 ( $\text{Li}^+/\text{Na}^+ = 7.39$ ,  $\text{Li}^+/\text{K}^+ = 9.86$ )。

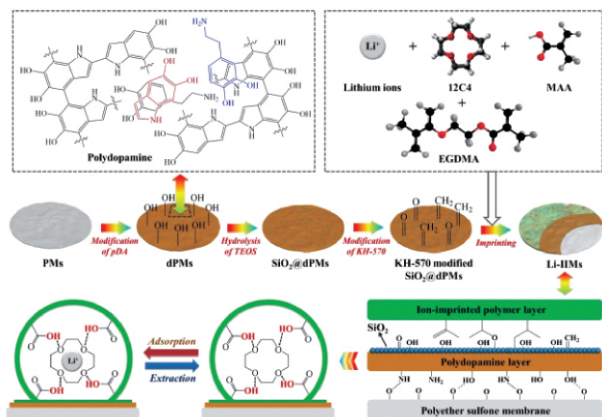


图 18  $\text{Li}^+$  的印迹复合膜制备示意图<sup>[58]</sup>

Fig. 18 Schematic illustration of constructing IcMs for  $\text{Li}^+$ <sup>[58]</sup>. Copyright 2018, Elsevier

Wu 等<sup>[59]</sup> 通过聚多巴胺包覆陶瓷膜, 随后在聚多巴胺表面负载  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒; 之后在  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒改性层负载 Ag 纳米片, 并用硅烷偶联剂 KH-570 修饰 Ag 纳米片改性层; 最后以丙烯酰胺和 *N*-3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺作为功能单体, 卵清蛋白作为模板分子, 亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂, 通过过硫酸铵和四甲基乙二胺在改性膜表面引发聚合 (图 19)。结果表明, 该膜最大吸附容量为  $25.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 并在 30 min 达到吸附平衡, 渗透选择性系数 (溶解菌素/卵清蛋白、牛血红蛋白/卵清蛋白和肌红蛋白/卵清蛋白) 高于 2, 当吸附容量为  $13.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  时表现出优异的生物相容性和无毒性。

Zhang 等<sup>[60]</sup> 首先在多孔壳聚糖膜表面负载  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒, 并在其上包覆聚多巴胺涂层; 随后在聚多巴胺表面沉积 Ag 纳米颗粒, 并接枝 2-溴异丁酰溴作为引发剂; 最后以溴化铜、2,2'-联吡啶、十六烷作为催化体系, 青蒿素作为模板分子, 丙烯酰胺为功能单体, 二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂, 抗坏血酸引发聚合 (图 20)。结果表明该 IcMs 对青蒿素

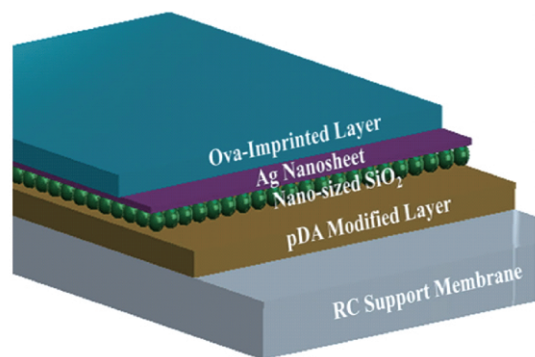


图 19 卵清蛋白印迹复合膜的制备示意图<sup>[59]</sup>

Fig. 19 Schematic illustration of constructing IcMs for ovalbumin<sup>[59]</sup>. Copyright 2015, Wiley

吸附量为  $18.89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 渗透选择性系数 (青蒿琥酯/青蒿素) 为 2.15, 并表现出优异的抗菌活性、选择性和稳定性。

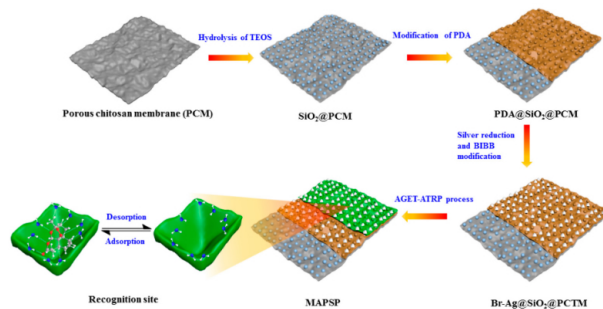


图 20 青蒿素的印迹复合膜的制备示意图<sup>[60]</sup>

Fig. 20 Schematic illustration of the synthesis of IcMs for artemisinin<sup>[60]</sup>. Copyright 2019, America Chemistry Society

Cui 等<sup>[61]</sup> 首先制备了壳聚糖/醋酸纤维素杂化膜, 并在杂化膜上包覆聚多巴胺涂层; 之后在聚多巴胺涂层上负载  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒; 最后将 12-冠-4-醚、氯化锂、硅烷偶联剂 APTES、正硅酸四乙酯溶于乙醇中并浸入上一步制备的杂化膜, 滴加去离子水与氨水的混合溶液得到关于  $\text{Li}^+$  的 IcMs (图 21)。该膜的最大吸附量为  $20.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 选择性系数 ( $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+/\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+/\text{Ca}^{2+}$ ) 分别为 1.78、2.43、2.60 与 3.61。

多层结构 IcMs 通过结构与表面形貌的修饰, 使其相较于单层、双层 IcMs, 稳定性、抗菌性、膜通量、重复使用性以及分离效率均有显著提高, 达到了全面提高 IcMs 综合性能的目的。但是, 多层结构 IcMs 仍有不足之处, 多层结构的设计, 使得这类膜制备过程复杂、制备成本过高, 不能够满足工业化大规模生产, 只能针对特定环境情况进行应用。

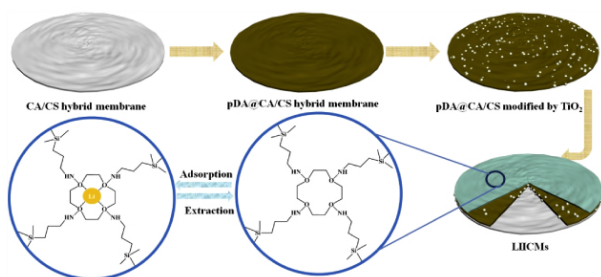


图 21  $\text{Li}^+$  的印迹复合膜的制备示意图<sup>[61]</sup>

Fig. 21 Schematic illustration of the synthesis of IcMs for  $\text{Li}^+$ <sup>[61]</sup>. Copyright 2019, Elsevier

### 3.4 基于三维大孔基底构建的印迹复合膜

基于三维大孔基底构建的 IcMs 是在单、双以及多层结构 IcMs 的基础上发展而来的,其主要特点是将传统分离膜替换为具有三维大孔结构的膜材料,因此可以进一步提高膜通量,并且可以增大模板物质与印迹位点之间的接触面积,进而提高 IcMs 的工作效率。

Lu 等<sup>[62]</sup> 首先将方糖置于含有聚二甲基硅氧烷主剂与固化剂的混合溶液中,待混合试剂将方糖空隙填满后,通过蒸馏水除去方糖,进而得到了具有三维大孔结构的支撑膜;随后通过硅烷偶联剂 KH-570 在支撑膜表面引入功能基团;最后以  $\text{PdCl}_2$  为模板分子,8-氨基喹啉与 4-乙烯基吡啶为功能单体,二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂,通过偶氮二异丁腈引发聚合得到关于  $\text{Pd}^{2+}$  的 IcMs(图 22)。结果表明:该膜的最大吸附量为  $1.9441 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,选择性系数 ( $\text{Pd}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ) 分别为 2.72、2.95、2.53、3.29。渗透选择性系数 ( $\text{Pd}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ) 分别为 3.33、2.39、3.22、4.06。

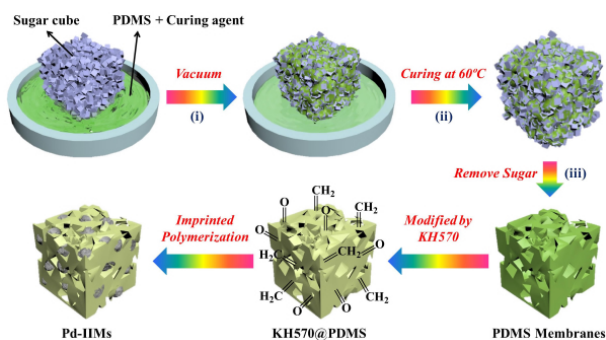


图 22  $\text{Pd}^{2+}$  的 IcMs 制备过程示意图<sup>[62]</sup>

Fig. 22 Scheme for the preparation of IcMs for  $\text{Pd}^{2+}$ <sup>[62]</sup>. Copyright 2020, Elsevier

Lu 等<sup>[63]</sup> 首先将 GO 与海绵混合,从而提供活性

基团;随后通过柠檬酸盐还原  $\text{Ag}^+$  在海绵上实现了抗菌修饰,并进一步通过硅烷偶联剂 KH-570 引入功能基团;最后以大黄素为模板物质,丙烯酰胺为功能单体,二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂,通过偶氮二异丁腈引发聚合得到关于大黄素的 IcMs(图 23)。结果表明:该膜展现出了优异的抗菌性能,最大吸附量为  $37.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,选择性系数(大黄素/芦荟大黄素、大黄素/大黄素甲醚)分别为 1.61 和 1.70,渗透选择性系数(芦荟大黄素/大黄素、大黄素甲醚/大黄素)分别为  $7.66 \sim 3.93$  和  $10.00 \sim 4.68$ ,并且该膜在 10 次吸附/解吸循环(包括 15 d 的间隔)中,其选择性和再吸附能力仅有小幅降低,表现出优异的稳定性和重复使用性。

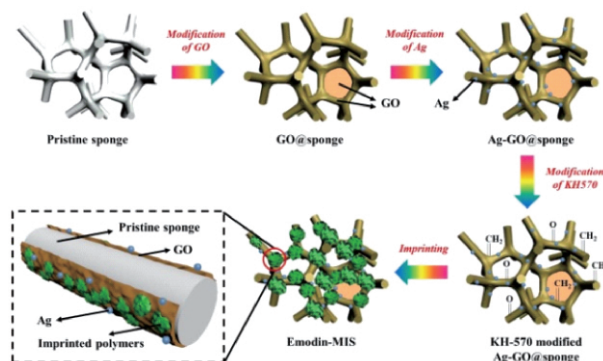


图 23 大黄素的 IcMs 制备过程示意图<sup>[63]</sup>

Fig. 23 Scheme for the preparation of IcMs for emodin<sup>[63]</sup>. Copyright 2019, Elsevier

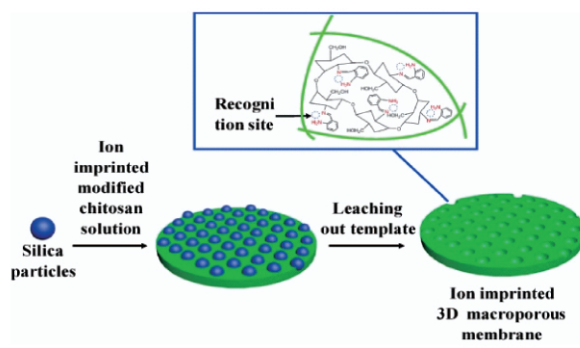


图 24  $\text{Dy}^{3+}$  的 IcMs 制备过程示意图<sup>[64]</sup>

Fig. 24 Scheme for the preparation of IcMs for  $\text{Dy}^{3+}$ <sup>[64]</sup>. Copyright 2017, Elsevier

Liu 等<sup>[64]</sup> 首先通过席夫碱的形成对壳聚糖进行改性,随后将  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为模板物质与改性的壳聚糖乙酸溶液混合搅拌,之后加入  $\text{SiO}_2$  颗粒得到铸膜液,铸膜之后通过戊二醛交联,除去  $\text{SiO}_2$  颗粒之后得到关于  $\text{Dy}^{3+}$  的 IcMs(图 24)。结果表明:其最大吸附量为  $23.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,并在 150 min 达



到吸附平衡。

基于三维大孔基底构建的 IcMs ,由于其在单、双、以及多层 IcMs 的结构基础之上发展而来 ,因此该类 IcMs 具有它们各自的优点 ,并且在膜通量以及工作效率方面有所提升。但是对于单层、双层、多层以及基于三维大孔基底构建的 IcMs 而言 ,研究者均未对解吸附进行研究 ,而 IcMs 解吸附是 IcMs 中重要的一个环节 ,尤其是在贵金属的分离提取、生物大分子和医用分子领域;其次 ,对于 IcMs ,它们在吸附解吸时缺乏必要的智能性 ,需要针对 IcMs 进行必要的智能化设计。

#### 4 智能印迹复合膜

智能 IcMs 是指当外界环境发生变化时 ,其物理性能或化学结构发生显著的变化 ,导致印迹孔径大小、亲疏水性等发生改变 ,从而控制膜通量和选择性。我们认为智能 IcMs 可仿照智能膜制备途径分为开关型智能 IcMs 和整体型智能 IcMs。开关型智能 IcMs 就是将具有外界响应特征的高分子材料应用于聚合分离层制备过程中 ,从而使印迹孔径孔径和膜通量可以通过外界刺激而变化 ,使得印迹位点具有开关的作用。整体型智能 IcMs 就是将具有外界响应特征的高分子材料制成 IcMs 中的支撑膜 ,随后在其上制备印迹聚合分离层 ,使得 IcMs 支撑膜的渗透性能能够响应外界环境变化而改变。

##### 4.1 开关型智能印迹复合膜

开关型智能 IcMs 可根据智能膜对于外界刺激的响应特征分为温度响应型、pH 响应型、光照响应型等不同类型。温度响应开关型智能 IcMs ,是在制备印迹聚合分离层时引入温度响应型高分子材料 ,其中最具有代表性的温度响应型高分子材料是聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM)。该种材料的低临界溶解温度 (LCST) 在 32 °C ,其在 LCST 附近构象会发生改变 ,当外界温度低于 LCST 时 ,PNIPAM 与水形成氢键 ,疏水性减弱而亲水性增强 ,聚合物链处于伸展构象;当外界温度高于 LCST 时 ,体系能量升高 ,PNIPAM 与水形成的氢键遭到破坏 ,聚合物链中的烷基使得链柔顺性、分子间、分子内作用以及疏水性增强 ,聚合物链处于收缩构象<sup>[65]</sup>。

Wu 等<sup>[23]</sup> 首先将聚多巴胺包覆陶瓷膜并接枝引发剂 2-溴异丁酰溴 ,随后 ,将环丙沙星作为模板分子 ,丙烯酰胺和 *N*-异丙基丙烯酰胺作为功能单体 ,*N,N'*-亚甲基双丙酰胺为交联剂 , $\text{fac-}[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  作为催化剂 ,在 LED 光源下聚合得到 IcMs (图 25)。

该在膜最大吸附容量为 35 °C 时 2.489 mmol·cm<sup>-2</sup> 并在 60 min 达到吸附平衡 ,渗透选择系数 (环丙沙星/乳酸环丙沙星 ,环丙沙星/莫西沙星) 均高于 6.0。用所制备的 IcMs 分别在 25、35、45 °C 对复杂混合物 (环丙沙星、乳酸环丙沙星、莫西沙星) 进行热响应分离性质和印迹效果的测定。结果表明该膜在任何温度下对于环丙沙星的传输速率都低于对竞争物的传输速率 ,其次 ,在 35 °C 时 ,该膜表现出对于环丙沙星低得多的渗透通量 ,而在 25 °C 和 45 °C 时 ,该膜具有与竞争物相同的渗透通量 ,选择性识别失效 ,表现出了热响应识别性。而反观在印迹聚合过程中没有添加模板分子的 IcMs ,该膜在任何温度下对所有分子表现出几乎相同的渗透通量 ,也证明在没有添加模板分子的 IcMs 中不存在关于模板分子的热响应识别位点。

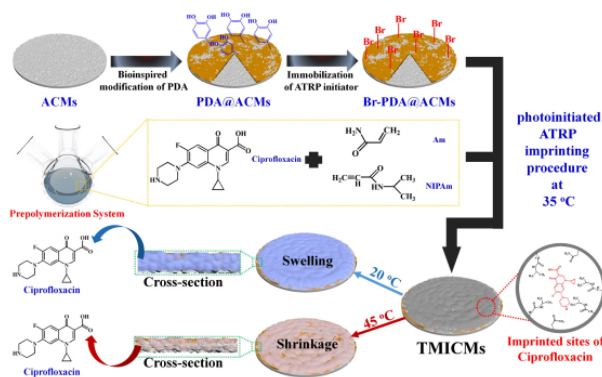


图 25 环丙沙星的印迹复合膜制备示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 25 Scheme for the preparation of IcMs for ciprofloxacin<sup>[23]</sup>. Copyright 2017, Elsevier

Lu 等<sup>[66]</sup> 制备了一种温敏性离子 IcMs 用于稀有金属铕的吸附分离。其制备过程如下: 首先用硅烷偶联剂 KH-570 改性 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒; 随后聚多巴胺包覆再生纤维素膜 ,并将 GO 和改性过后的 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒混合均匀 ,抽滤到聚多巴胺包覆膜表面; 之后将 Ag 纳米片沉积于改性膜表面; 最后以 EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 作为模板分子 ,丙烯酰胺和 *N*-异丙基丙烯酰胺为功能单体 ,二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂 ,RAFT 试剂 CTA 为链转移剂 ,偶氮二异丁腈引发聚合 ,得到关于 Eu<sup>3+</sup> 的 IcMs (图 26)。结果表明: 将该膜埋入土壤中 20 d ,该膜外观依然完整 ,并且膜亲水性有所提高。选择性吸附表明 ,最大吸附容量为 110.00 mg·g<sup>-1</sup> 并在 60 min 达到吸附平衡 ,在低溶液浓度下 (50 mg L<sup>-1</sup>) 对于 Eu<sup>3+</sup> 依然具有较高的吸附选择性 ,选择性系数 (Eu<sup>3+</sup>/La<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>/Gd<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup>) 分别为 1.82、1.57、1.45。



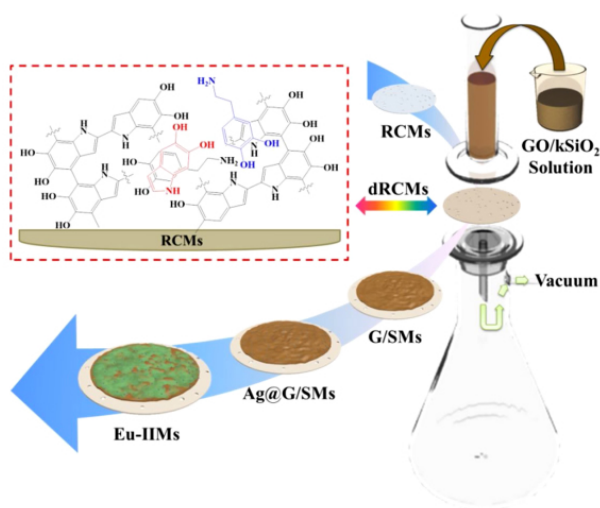


图 26  $\text{Eu}^{3+}$  的印迹复合膜制备示意图<sup>[66]</sup>

Fig. 26 Scheme for the preparation of IcMs for  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>[66]</sup>.

Copyright 2018, Elsevier

pH 开关型智能 IcMs,是在制备印迹聚合分离层时引入 pH 响应性聚合物,例如电解质或聚电解质的材料,其中聚电解质对外界 pH 变化最为敏感。当聚电解质处于离子化形式,基团解离使得聚合物带负电,由于带负电荷基团之间的静电排斥,聚合物链处于伸展状态。当聚电解质处于中性,基团因质子化不带电,聚合物链处于收缩状态。

Cheng 等<sup>[67]</sup>先制备了 pH 敏感型单体 1-苯基-3-甲基-4-甲基丙烯酰-5-吡唑啉酮,随后以该化合物为单体,鬼臼毒素作为模板分子,二甲基丙烯酸乙二醇酯作为交联剂,偶氮二异丁腈作为引发剂在聚偏氟乙烯膜表面引发聚合,得到关于鬼臼毒素的 pH 敏感型 IcMs。结果表明,随着 pH 值的增加,模板分子通过该膜的渗透量减少,而竞争性物质的渗透量则呈上升趋势。在  $\text{pH} < 8.4$  时,该膜对于模板的传递速度要快于竞争性物质,并且在  $\text{pH} = 2.5$  时达到最大渗透选择性,选择性系数(鬼臼毒素/4-二甲基鬼臼毒素)为 2.82,但在  $\text{pH} > 8.4$  时,该膜对于竞争性物质的传递速度要快于模板,显示出 pH 可控性。

#### 4.2 整体型智能印迹复合膜

按照整体型智能膜制备过程,整体型智能 IcMs 支撑膜的制备也可分采用两种方式:(1)物理共混,即将成膜物质与具有外界响应特征的高分子材料共混后直接成膜,例如 Tomicki 等<sup>[68]</sup>将两性亲聚合物聚偏氟乙烯-g-PMAA 与聚偏氟乙烯共混制备出 pH 响应性聚合物膜,该法能够充分协调发挥各组分材料的优势,并赋予聚合物膜新的性能,但是也存在膜材料性能不均一、不稳定的缺点<sup>[69-70]</sup>;(2)成膜物

质功能化法,即将具有外界刺激响应特征材料与成膜物质相连接,随后通过该种新成膜物质制备聚合物膜,例如 Ying 等<sup>[71]</sup>将聚偏氟乙烯与丙烯酸和 4-乙烯基吡啶共聚,随后制备合成 pH 响应性智能膜,该法制备聚合物膜平均孔径分布均匀,能够有效避免共混法所带来的缺陷。然而现阶段,整体型智能 IcMs 处于开发设计阶段,相关报道处于空白,并且智能支撑膜与印迹聚合分离层之间作用关系尚不明确,因此,急需开发整体型智能 IcMs,并探究其内在作用机理。

## 5 结论及展望

综上所述,IcMs 的结构设计、制备方法及应用研究在近年来取得了一定的进展,呈现良好的发展势头。通过对 IcMs 进行不同的结构设计可以满足不同的应用需求,例如,单层 IcMs 由于设计方式简便、操作方便、成本低廉和需考虑的影响因素少,能够满足应用环境较为单一的领域;双层 IcMs 由于复合层的单一性,使得其在某一方面较为突出,能够针对性地满足特殊的应用环境;多层 IcMs 由于多种改性层的协同作用,表现出优异的综合性能,能够满足相对复杂的应用环境;基于三维大孔基底的 IcMs 具有更高的工作效率,可小规模批量化应用。但是就目前而言,IcMs 的发展仍处于一个初始阶段,我们认为,IcMs 的发展应从几个方面考虑:(1)从研究的深入度来看,IcMs 中印迹位点的识别机理、选择性的提升、动力学、热力学以及传递机制上仍不完善。例如,印迹位点的孔穴对于模板构象的识别机理不够明确,无法准确描述印迹位点对于模板的识别过程;对于选择性,不同的单体、单体与模板物质之间作用力以及单体与膜之间的协同/制约关系对于 IcMs 选择性关系仍不明了;动力学研究无法对于提高结合能力与解吸速度做出评价;热力学虽有一定的发展,但是实验中人为因素的影响使得对于理解印迹位点的识别机理复杂化,其中包括非选择性吸附以及在环境条件下不适宜的情况下采集数据;对于现阶段传递机制的研究,无法根据实际需求对某一种传递机制定制化设计 IcMs,并且印迹聚合分离层与支撑膜之间作用机制对于模板的传递影响仍不清楚。(2)从产业化应用方面来看,IcMs 虽能够胜任一些领域的应用,但吸附容量小、选择性差以及生产成本偏高的问题仍然存在,无法满足工业化批量处理的需求,需要进一步从工业化应用角度出发,综合考虑实际应用需求与应用环境,探究 IcMs 的工业

化应用路径。(3) 从应用领域来看, 现阶段大部分 ICMS 仍是以小分子为模板的研究为主, 对于生物大分子为模板的研究虽有一定进展, 但仍存在选择性较差的缺点, 需继续探究以生物大分子为模板的印迹方法, 提高 ICMS 的综合性能, 为生物大分子的分离纯化提供新方法。

ICMS 在基础研究、产业化及应用领域中虽然仍存在不足, 发展过程中的诸多问题也亟待解决。但是其优越的性能, 例如, 具有特异选择性、稳定性、构效预定性、操作简便、绿色环保、能耗低等吸引了更多研究人员的关注。可以预见到, ICMS 必将在未来展现出更加优越的综合性能与广阔的应用领域。

### 参 考 文 献

- [1] Chen A, Zeng G, Chen G, Hu X, Yan M, Guan S, Shang C, Lu L, Zou Z, Xie G. *Chem. Eng. J.*, 2012, 191: 85.
- [2] Fu J, Chen L, Li J, Zhang Z. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3: 13598.
- [3] Yoshikawa M, Tharpa K, Dima S. *Chem. Rev.*, 2016, 116, 11500.
- [4] Chen L, Xu S, Li J. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40: 2922.
- [5] Qiu X, Xu X, Liang Y, Hua Y, Guo H. *J. Chromatogr. A*, 2016, 1429: 79.
- [6] Shi C, Liu X, Song L, Qiao X, Xu Z. *Food Anal. Method.*, 2015, 8: 2496.
- [7] Zhang R, Guo X, Shi X, Sun A, Wang L, Xiao T, Tang Z, Pan D, Li D, Chen J. *Anal. Chem.*, 2014, 86: 11705.
- [8] Wu Y, Zhang Y, Zhang M, Liu F, Wan Y, Huang Z, Ye L, Zhou Q, Shi Y, Lu B. *Food Chem.*, 2014, 164: 527.
- [9] Díaz-Álvarez M, Barahona F, Turiel E, Martín-Esteban A. *J. Chromatogr. A*, 2014, 1357: 158.
- [10] Zhou Z, He L, Mao Y, Chai W, Ren Z. *Chem. Eng. J.*, 2017, 310: 63.
- [11] Sánchez-González J, García-Carballal S, Cabarcos P, Tabernero M J, Bermejo-Barrera P, Moreda-Piñeiro A. *J. Chromatogr. A*, 2016, 1451: 15.
- [12] Liu Q, Zhao Y, Pan J, Bruggen B V, Shen J. *Sep. Purif. Technol.*, 2016, 164: 70.
- [13] Wang Z, Kong D, Qiao N, Wang N, Wang Q, Liu H, Zhou Z, Ren Z. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 457: 981.
- [14] Zhang J, Wang C, Niu Y, Li S, Luo R. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2017, 249: 747.
- [15] Yu J, Hu X, Li D, Jiao C. *Front. Earth Sci. China*, 2009, 3 (4): 480.
- [16] Liu Z, Lv Y, Gao J, Li X, Zhai X, Zhao J, Xu X. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 126: 1247.
- [17] Chen J H, Li G P, Liu Q L, Ni J C, Wu W B, Lin J M. *Chem. Eng. J.*, 2010, 165: 465.
- [18] Du X, Zhang H, Hao X, Guan G, Abudula A. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, 6: 9543.
- [19] Chen X, Wang Z, Bi S, Li K, Du R, Wu C, Chen L. *Chem. Eng. J.*, 2016, 295: 518.
- [20] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, Kravets V G, Su Y, Grigorieva I V, Wu H A, Geim A K, Nair R R. *Science*, 2014, 343: 752.
- [21] Yang H, Waldman R, Wu M, Hou J, Chen L, Darling S B, Xu Z. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28: 1705327.
- [22] Wu Y, Yan M, Liu X, Lv P, Cui J, Meng M, Dai J, Yan Y, Li C. *Green Chem.*, 2015, 17, 3338.
- [23] Wu Y, Yan M, Lu J, Wang C, Zhao J, Cui J, Li C, Yan Y. *Chem. Eng. J.*, 2017, 309, 98.
- [24] Pauling L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62: 2643.
- [25] Dickey F H. *J. Phys. Chem.*, 1955, 59: 695.
- [26] Michaels A S, Baddour R F, Bixler H J; Choo C Y. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1962, 1: 14.
- [27] Dzgoev A, Haupt K. *Chirality*, 1999, 11: 465.
- [28] Hong J, Anderson P E, Qian J, Martin C R. *Chem. Mater.*, 1998, 10: 1029.
- [29] Ulbricht M. *J. Chromatogr. B*, 2004, 804: 113.
- [30] Piletsky S A, Panasyuk T L, Piletskaya E V, Nicholls I A, Ulbricht M. *J. Membrane Sci.*, 1999, 157: 263.
- [31] Ent E M, Riet K, Keurentjes J T F, Padt A. *J. Membrane Sci.*, 2001, 185: 207.
- [32] Sellergren B, Shea K J. *J. Chromatogr. A*, 1993, 635: 31.
- [33] Piletsky S A, Alcock S, Turner A P F. *Trends Biotechnol.*, 2001, 19: 9.
- [34] 杨座国 (Yang Z G). 华东理工大学博士论文 (Doctorial Dissertation of East China University of Science and Technology), 2005
- [35] Xu G, Wang J, Li C. *Chem. Eng. J.*, 2012, 198: 310.
- [36] Shawky H A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 114: 2608.
- [37] Huang K, Chen Y, Zhou F, Zhao X, Liu J, Mei S, Zhou Y, Jing T. *J. Hazard. Mater.*, 2017, 333: 137.
- [38] Li F, Jiang H, Zhang S. *Talanta*, 2007, 71: 1487.
- [39] Du W, Sun M, Guo P, Chang C, Fu Q. *Food Chem.*, 2018, 259: 73.
- [40] Liu Y, Meng M, Yao J, Da Z, Feng Y, Yan Y, Li C. *Chem. Eng. J.*, 2016, 286: 622.
- [41] Reis R, Zydney A. *Curr. Opin. Biotech.*, 2001, 12: 208.
- [42] Oh J K, Min K, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2006, 39: 3161.
- [43] Wu Y, Yan Y, Pan J, Dai X, Shi W, Meng M. *Chinese Chem. Lett*, 2014, 252: 273.
- [44] Wang C, Hu X, Guan P, Wu D, Yang L, Du C. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2015, 33: 411.
- [45] Cui J, Xie A, Zhou S, Liu S, Wang Q, Wu Y, Meng M, Lang J, Zhou Z, Yan Y. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2019, 533: 278.
- [46] Wu Y, Meng M, Liu X, Li C, Zhang M, Ji Y, Sun F, He Z, Yan Y. *Sep. Purif. Technol.*, 2014, 131: 117.
- [47] Wu X, Wu Y, Dong H, Zhao J, Wang C, Zhou S, Lu J, Yan Y, Li H. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 428: 555.
- [48] Wang M, Wang Y, Qiao Y, Wei M, Gao L, Wang L, Yan Y,

- Li H. *Spectrochim. Acta. A* ,2019 222: 117116.
- [49] 韦美华( Wei M H) , 王 枢( Wang S) , 蒋婉莹( Jiang W Y) , 陈洪岩( Chen H Y) , 王毅( Wang Y) . 高分子材料科学与工程( *Polymer Materials Science and Engineering* ) , 2017 , 33: 126.
- [50] Liu Y , Ai K , Lu L. *Chem. Rev.* 2014 , 114 , 5057.
- [51] Cui J , Wu Y , Meng M , Lu J , Wang C , Zhao J , Yan Y. *J. Appl. Polym. Sci.* , 2016 , 113: 43405.
- [52] Zeng J , Dong Z , Zhang Z , Liu Y. *J. Hazard. Mater.* , 2017 , 333: 128.
- [53] Zhao J , Wu Y , Wang C , Huang H , Lu J , Wu X , Cui J , Li C , Yan Y , Dong H. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* , 2018 , 89: 198.
- [54] Zhao J , Wu Y , Zhou S , Yan L , Dong H , Chen L , Meng M , Li C , Yan Y. *New J. Chem.* , 2017 , 41: 14966.
- [55] Wu X , Wu Y , Chen L , Yan L , Zhou S , Zhang Q , Li C , Yan Y , Li H. *J. Membrane Sci.* , 2018 , 553: 151.
- [56] Gao J , Zhou S , Hou Z , Zhang Q , Meng M , Li C , Wu Y , Yan Y. *Sep. Purif. Technol.* , 2019 , 218: 59.
- [57] Wu Y , Liu X , Meng M , Lv P , Yan M , Wei X , Li H , Yan Y , Li C. *J. Membrane Sci.* , 2015 , 490: 169.
- [58] Lu J , Qin Y , Zhang Q , Wu Y , Cui J , Li C , Wang L , Yan Y. *Appl. Surf. Sci.* , 2018 , 427: 931.
- [59] Wu Y , Yan M , Cui J , Yan Y , Li C. *Adv. Funct. Mater.* , 2015 , 25: 5823.
- [60] Zhang Y , Tan X , Liu X , Li C , Zeng S , Wang H , Zhang S. *ACS Sustain. Chem. Eng.* , 2019 , 7: 3127.
- [61] Cui J , Zhou Z , Xie A , Liu S , Wang Q , Wu Y , Yan Y , Li C. *Carbohydr. Polym.* , 2019 , 205: 492.
- [62] Lu J , Qin Y , Yu C , Lin X , Meng M , Yan Y , Fan H , Wu Y , Li C. *Sep. Purif. Technol.* , 2020 , 235: 116220.
- [63] Lu J , Qin Y , Zhang Q , Yu C , Wu Y , Yan Y , Fan H , Meng M , Li C. *Chem. Eng. J.* , 2019 , 360 , 483.
- [64] Liu E , Xu X , Zheng X , Zhang F , Liu E , Li C. *Sep. Purif. Technol.* , 2017 , 189: 288.
- [65] Tanaka T , Fillmore D J. *J. Chem. Phys.* , 1979 , 70: 1214.
- [66] Lu J , Wu Y , Lin X , Dong H , Chen L , Qin Y , Wang L , Yan Y. *J. Hazard. Mater.* , 2018 , 353: 244.
- [67] Cheng H , Zhu X , Yang S , Wu Y , Cao Q , Ding Z. *J. Appl. Polym. Sci.* , 2013 , 128: 363.
- [68] Tomicki F , Krix D , Nienhaus H , Ulbricht M. *J. Membrane Sci.* , 2011 , 377: 124.
- [69] Aoki T , Yamagiwa K , Yoshino E , Oikawa E. *Polymer* , 1993 , 34: 1538.
- [70] Hester J F , Olugebefola S C , Mayes A M. *J. Membrane Sci.* , 2002 , 208: 375.
- [71] Ying L , Zhai G Q , Winata A , Kang E T , Neoh K G. *J. Colloid Interf. Sci.* , 2003 , 265: 396.