

功能材料

P(NVP-DVB)的改性及其检测水中双酚 A 的应用

张金颐, 崔 阳, 何 柳, 张有来, 孟祥太, 张舜光*

(天津理工大学 化学化工学院, 天津 300384)

摘要: 为提高水中双酚 A (BPA) 检测的准确性, 采用两步法制备胺功能化聚(*N*-乙烯吡咯烷酮-二乙烯苯) [P(NVP-DVB)] 吸附剂。采用 SEM、FTIR、BET、TGA 和水接触角测试对两步反应中的样品进行表征, 并将胺功能化 P(NVP-DVB) 用于水中 BPA 检测。通过优化实验得到氯甲基化反应的最佳条件为: 以多聚甲醛 [(CH₂O)_n] 和盐酸为氯化试剂, ZnCl₂ 为催化剂, $n(\text{HCl}) : n[(\text{CH}_2\text{O})_n] : n(\text{ZnCl}_2) = 1 : 1 : 1$, 反应温度为 80 °C, 氯化时间为 3 h, 在该条件下制得中间体 [P(NVP-DVB-CH₂Cl)] 氯含量可达 11.14%; 以苯胺为胺化试剂对 P(NVP-DVB-CH₂Cl) 进行接枝改性制得的 P(NVP-DVB-苯胺), 其平均孔径为 8.59 nm, 比表面积为 590.36 m²/g, 热失重率为 70.66%, 其对水中 BPA 的回收效果最好, 回收率为 99.65%, 相对标准偏差为 1.96%, 其在模拟水样和实际水样中应用效果均较好, 且回收率比商业吸附剂提高了近 32%。

关键词: P(NVP-DVB); 氯甲基化; 胺功能化; 双酚 A; 固相萃取; 回收率; 功能材料

中图分类号: TQ424; O625.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 01-0075-12

Modification of P(NVP-DVB) and its application in the detection of BPA in aqueous solution

ZHANG Jinyi, CUI Yang, HE Liu, ZHANG Youlai, MENG Xiangtai, ZHANG Shunguang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: To improve the accuracy of bisphenol A (BPA) detection in aqueous solution, a two-step method was used to prepare amine functionalized poly(*N*-vinylpyrrolidone-divinylbenzene)[P(NVP-DVB)] adsorbent. The samples were characterized by SEM, FTIR, BET, TGA and water contact angle test in the two-step reaction and the amine functionalized P(NVP-DVB) was applied to the detection of BPA in aqueous solution. The optimal conditions for the chloromethylation reaction were obtained through optimization experiments: paraformaldehyde [(CH₂O)_n] and hydrochloric acid as chlorination reagents and ZnCl₂ as catalyst, intermediate P(NVP-DVB-CH₂Cl) had a chlorine content up to 11.14% under the condition of $n(\text{HCl}) : n[(\text{CH}_2\text{O})_n] : n(\text{ZnCl}_2) = 1 : 1 : 1$, reaction temperature of 80 °C, chlorination time of 3 h. Aniline as amination reagent was grafted to P(NVP-DVB-CH₂Cl) intermediate to obtain P(NVP-DVB-aniline). The average pore size of P(NVP-DVB-aniline) was 8.59 nm, the specific surface area was 590.36 m²/g, and the thermal mass loss rate was 70.66%. The recovery effect of BPA in aqueous solution was highest for the P(NVP-DVB-aniline), and the recovery rate was 99.65%, and the relative standard deviation was 1.96%, and the apply effect was better in both simulated and actual aqueous samples, and the recovery rate was nearly 32% higher than that of commercial adsorbent.

Key words: P(NVP-DVB); chloromethylation; amine functionalization; bisphenol A; solid phase extraction; recovery rate; functional materials

双酚 A (BPA) 广泛存在于工业废水、供水管
内层涂料及垃圾填埋场渗透液中, 使生活用水受到

严重污染^[1]。从当前研究现状来看, 过量的 BPA 会
给人体带来癌症与肥胖等相关的疾病^[2]。目前, 色

收稿日期: 2022-05-07; 定用日期: 2022-08-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220443

基金项目: 天津市自然科学基金项目 (18JCYBJC28500); 天津市教委科研计划项目 (2018KJ138)

作者简介: 张金颐 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: zhangjinyi@stud.tjut.edu.cn. 联系人: 张舜光 (1981—), 男, 讲师, E-mail: zsg@tjut.edu.cn.

谱法是检测 BPA 最简单、高效的方法,其中固相萃取(SPE)-高效液相色谱法(HPLC)是一种适用于不同基质的高灵敏度检测双酚类化合物的主流方法^[3],其促进了 SPE 吸附剂的不断开发和优化。聚 *N*-乙烯吡咯烷酮-二乙烯苯 [P(NVP-DVB)] 作为吸附剂是由二乙烯苯(DVB)和 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)为共聚单体^[4],其具有比表面积大、pH 使用范围广、通用性强、吸附容量大且具有亲脂和亲水双重特性等优点,当前已有许多报道将其作为吸附剂应用到 SPE 中^[5-8];胺基是极性基团,在 P(NVP-DVB)中引入胺基后,会增强其与极性基团发生相互作用,引入胺基后的 P(NVP-DVB)带有可阳离子化基团,能与在水中电离显负电性的 BPA 发生离子相互作用,从而提高对 BPA 的吸附效果^[9-11]。

目前,常用的 P(NVP-DVB)功能化方法多为两步改性法。由于 P(NVP-DVB)骨架结构中存在着苯环,可通过 Blanc 氯甲基化反应生成氯甲基芳香化合物中间体,引入氯甲基后,可以简单高效地转化出一系列衍生物,从而实现物质间的转化以及产品性能的改善^[12]。因此,氯甲基化 P(NVP-DVB) [P(NVP-DVB-CH₂Cl)] 作为后续功能化中间体,其氯含量的高低直接影响接枝率的高低,因此,提高中间体的氯含量成为功能化 P(NVP-DVB)制备中的关键问题。有机物的氯甲基化反应通常选用甲醛和盐酸或氯甲醚作为氯化试剂来进行。WIGHTMAN 等^[13]用甲醛和盐酸作为氯化试剂对四氢化萘进行氯甲基化,可得到氯甲基化反应产物;张灿利等^[14]以聚乙烯-二乙烯基苯微球为基体,以氯甲醚作为氯甲基化试剂进行氯甲基化反应,但氯甲醚的强致癌性使此法的使用受到限制。

本文设计了两步法制备胺功能化 P(NVP-DVB)。第 1 步为氯甲基化反应,即以多聚甲醛和盐酸作为氯化试剂,考察了不同催化剂、氯化时间及温度,对制备中间体 P(NVP-DVB-CH₂Cl)的影响,优化了反应条件,提高中间体氯含量,从而提高后续引入胺基的效果;第 2 步为胺功能化反应,即对中间体 P(NVP-DVB-CH₂Cl)接枝不同的胺类化合物(苯胺、二乙胺、三乙胺、吗啉和哌嗪)得到阴离子交换反相吸附剂,在离子和极性的双重作用下,极大地提高了胺功能化 P(NVP-DVB)对 BPA 的选择性,并建立了相应的 SPE-HPLC 检测方法,将胺功能化 P(NVP-DVB)应用于 BPA 的检测中,以期为酚类化合物的检测开拓了一条新的途径。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

P(NVP-DVB), 粒径 40~60 μm, 山东科厚新材料科技有限公司; PXA 固相萃取柱, 宁波鸿谱仪器

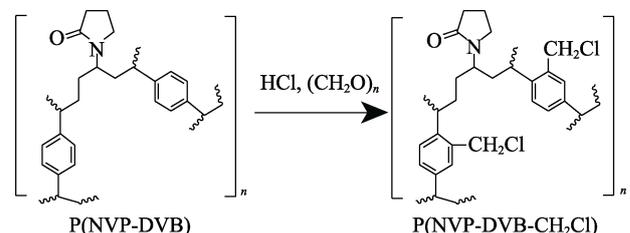
科技有限公司。丙酮(分析纯)、HCl(质量分数为 36.5%), 天津市风帆化学试剂科技有限公司; 多聚甲醛 [(CH₂O)_n]、三乙胺、苯胺, 分析纯, 天津希恩思生化科技有限公司; ZnCl₂、FeCl₃、二乙胺、哌嗪(分析纯)、双酚 A(色谱纯), 上海麦克林生化科技有限公司; 无水乙醇(质量分数为 99.7%)、HNO₃(质量分数 69%), 天津市致远化学试剂有限公司; NaOH、KNO₃, 分析纯, 天津市大茂化学试剂有限公司; AgNO₃, 分析纯, 天津市杭化工科技有限公司; 酚酞, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 吗啉, 分析纯, 上海阿拉丁生化股份有限公司; 甲醇, 色谱纯, 德国 Merck 公司; 氮气, 高纯氮, 天津环宇气体有限公司; 纯净水, 杭州娃哈哈集团有限公司。

VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; ZEISS MERLIN Compact 型高分辨率场发射扫描电子显微镜, 德国卡尔蔡司公司; ASAP 型比表面积和孔隙度分析仪, 美国 Micromeritic 公司; OCA15EC 型接触角测量仪, 德国 Dataphysics 公司; 1260 型高效液相色谱仪, 美国 Agilent 公司; LC-CQ-12F 型固相萃取仪和 LC-CQ-12Y 型氮吹仪, 上海力辰邦西仪器有限公司。

1.2 实验方法

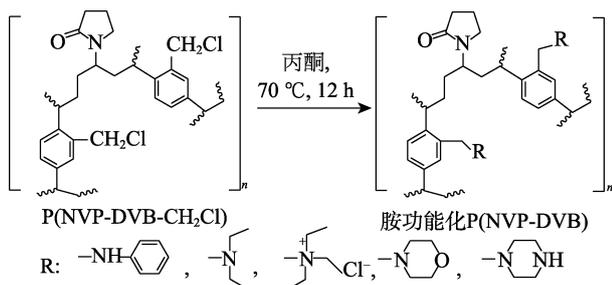
1.2.1 氯甲基化反应

在 250 mL 三口烧瓶中加入 2.00 g P(NVP-DVB)、9.71 mL (0.11 mol) 盐酸、3.45 g (0.11 mol) (CH₂O)_n、15.50 g (0.11 mol) ZnCl₂, 在 N₂ 保护下, 升温至 80 °C, 回流反应 3 h。反应结束后, 得到的样品用蒸馏水洗滌至中性, 再用无水乙醇洗滌 2 次, 最后放入烘箱中在 80 °C 干燥 12 h, 得到淡黄色固体即为 P(NVP-DVB-CH₂Cl)。氯甲基化反应路线如下所示。



1.2.2 胺功能化反应

在 250 mL 三口烧瓶中加入 2 g P(NVP-DVB-CH₂Cl), 80 mL (1.26 mol) 丙酮, 超声分散 3 min, 按 $n(\text{丙酮}) : n(\text{胺类化合物}) = 27 : 1$ 称取胺类化合物(苯胺、二乙胺、三乙胺、吗啉、哌嗪)加入到烧瓶中, 在 100 r/min 搅拌下, 于 70 °C 下反应 12 h, 得到的样品用无水乙醇冲洗 5 次, 放入烘箱中在 80 °C 干燥 18 h, 得到微黄色固体, 即胺功能化 P(NVP-DVB), 记为 P(NVP-DVB)-x (x 分别为苯胺、二乙胺、三乙胺、吗啉、哌嗪), 胺功能化反应路线如下所示。



1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

FTIR: 用溴化钾压片法对样品进行分析, 波数范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。SEM: 操作电压为 3 kV , 电流 10 nA , 二次电子信号成像。BET: 用比表面积和孔隙度分析仪对样品进行 N_2 吸附-脱附表征; 将样品在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下抽真空并保持 2 h , 然后以液氮为冷媒, 将反应温度保持在 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 进行 N_2 吸附-脱附实验, 分别采用 BET 法计算样品的比表面积, BJH 法计算样品的孔径分布。接触角: 用接触角测量仪通过静态水接触角来评估样品表面的亲水和疏水性能。HPLC 色谱条件: 色谱柱为 TE C_{18} ($100\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}\times 4\text{ }\mu\text{m}$); 检测器为 VWD; 检测波长: 278 nm ; 流动相为 $V(\text{甲醇}): V(\text{水})=70:30$; 流速为 1 mL/min ; 进样量为 $10\text{ }\mu\text{L}$; 柱温为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.2 P(NVP-DVB-CH₂Cl)中氯含量的测定

称取 1.0 g KNO_3 铺于镍坩埚底部, 再称取 $0.2\text{ g P(NVP-DVB-CH}_2\text{Cl)}$ 置于上方, 依次铺上 2.5 g NaOH , 1.5 g KNO_3 , 放入马弗炉中煅烧。以 $3\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的加热速率从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 程序升温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 30 min 后经 2 h 升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 30 min 。冷却后, 用蒸馏水溶解燃烧物。向溶液中加入 3 滴酚酞, 用 HNO_3 调节溶液至无色, 用标准 AgNO_3 溶液进行莫尔法滴定, 按公式 (1) 计算氯含量^[15]。

$$W_{\text{Cl}}/\% = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \times V \times 35.5}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: W_{Cl} 为氯含量, %; m 为 $\text{P(NVP-DVB-CH}_2\text{Cl)}$ 的质量, g; C_{AgNO_3} 为标准 AgNO_3 溶液的浓度, mol/L; V 为消耗标准 AgNO_3 溶液的体积, L。

1.3.3 胺功能化 P(NVP-DVB)性能评价

1.3.3.1 标准溶液的配制

称取 0.01 g BPA 用甲醇溶解并定容至 100 mL , 配成质量浓度为 100 mg/L 的 BPA 标准储备液。移取 1 mL BPA 标准储备液于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释定容, 配成质量浓度为 10 mg/L 的 BPA 标准中间液。分别移取适量的 BPA 标准中间液于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释定容, 配成质量浓度为 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 2.5 、 3.0 mg/L 的 BPA 标准工作液, 从低到高的质量浓度, 每 1 个质量浓度进 3 针, 制得标准曲线, 见图 1。BPA 的峰面积与其对应的质量浓

度呈良好的线性关系, 线性范围为 $0.5\sim 3.0\text{ mg/L}$, 以 3 倍信噪比对应的 BPA 含量作为检出限 (LOD), 为 $0.5\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

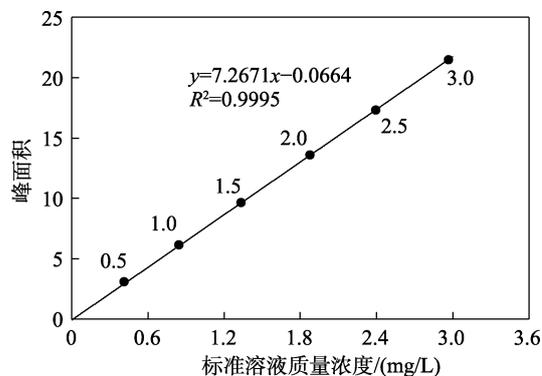


图 1 BPA 标准曲线

Fig.1 Standard curve of BPA

1.3.3.2 加标水样的配制

取 0.2 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 BPA 标准储备液, 置于 1 L 容量瓶中, 分别用纯净水和实验室自来水定容, 配成水中添加 BPA 质量浓度为 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ 的加标水样。

1.3.3.3 样品前处理

取 200 mg 胺功能化 P(NVP-DVB) 样品组装成固相萃取柱 (6 mL)。然后用固相萃取装置按如下步骤分别对纯净水、自来水和加标水样中的 BPA 进行提取净化: (1) 依次用 6 mL 甲醇和 6 mL 超纯水对固相萃取柱进行活化; (2) 将 100 mL 水样加入柱中, 上样完成后继续抽滤 $2\sim 3\text{ min}$; (3) 用 6 mL 体积分数为 5% 的甲醇溶液对柱子淋洗; (4) 用 6 mL 甲醇进行洗脱, 并收集洗脱液; (5) 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下将洗脱液用氮吹仪吹至近干, 用甲醇定容至 1 mL 重新溶解。取上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后, 进行 HPLC 测定, 得到 BPA 质量浓度, 按公式 (2) 计算加标回收率。每个样品检测 3 次, 回收率为加标回收率平均值。

$$P/\% = \frac{(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_3} \times 100 \quad (2)$$

式中: P 为加标回收率, %; ρ_1 为实际 BPA 质量浓度, 即纯净水或自来水中 BPA 测定值, $\mu\text{g/L}$; ρ_2 为加标 BPA 质量浓度, 即加标水样中 BPA 测定值, $\mu\text{g/L}$; ρ_3 为 BPA 加标量, 即水中添加 BPA 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

2 结果与讨论

采用两步法制备胺功能化 P(NVP-DVB) 。第 1 步为氯甲基化反应, 制备中间体 $\text{P(NVP-DVB-CH}_2\text{Cl)}$, 并对其制备条件进行优化, 得到具有最大氯含量的 $\text{P(NVP-DVB-CH}_2\text{Cl)}$ 中间体, 以确保下一步胺功能化

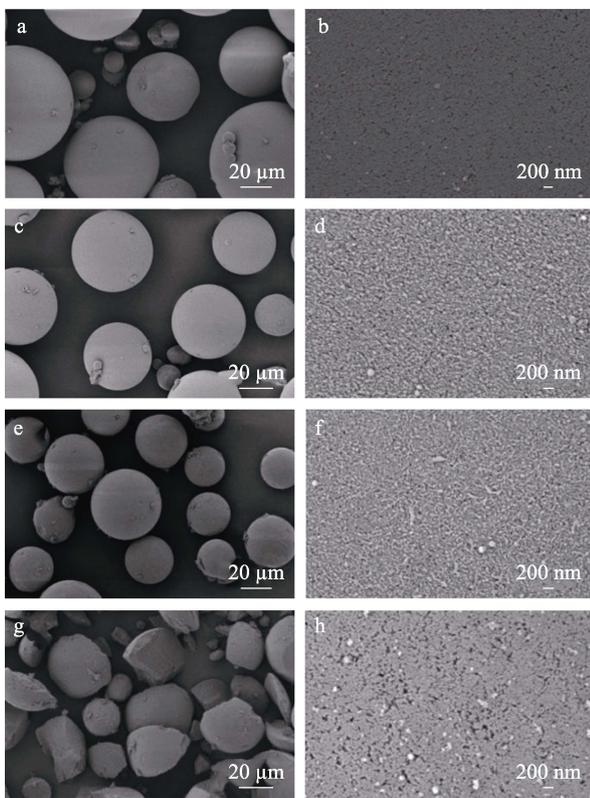
效果最佳；第 2 步为胺功能化反应，即对中间体 P(NVP-DVB-CH₂Cl)接枝不同的胺类化合物（苯胺、三乙胺、二乙胺、吗啉和哌嗪），得到胺功能化 P(NVP-DVB)，并应用于 BPA 检测中，为检测酚类化合物开拓思路。

2.1 胺功能化 P(NVP-DVB)制备条件的考察

2.1.1 中间体 P(NVP-DVB-CH₂Cl)制备条件的优化

2.1.1.1 不同催化剂的影响

按 1.2.1 节方法，氯甲基化试剂按 $n(\text{HCl}) : n[(\text{CH}_2\text{O})_n] : n(\text{催化剂}) = 1 : 1 : 1$ 添加，在保持温度、氯化时间不变的条件下，考察了不加催化剂、ZnCl₂ [15.50 g (0.11 mol)] 为催化剂、FeCl₃ [18.50 g (0.11 mol)] 为催化剂的氯甲基化效果，并对样品形貌进行 SEM 表征，结果见图 2。



a、b—原料；c、d—无催化剂；e、f—ZnCl₂；g、h—FeCl₃

图 2 不同催化剂合成的 P(NVP-DVB-CH₂Cl)的 SEM 图 (a、c、e、g) 及其局部放大图 (b、d、f、h)

Fig.2 SEM images of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized by different catalysts (a, c, e, g) and their partial enlarged images (b, d, f, h)

从图 2 可以看出，与原料相比，氯甲基化后微球表面更为粗糙，这说明氯甲基的引入对微球表面造成了轻微的破坏。添加 ZnCl₂、FeCl₃ 引入氯甲基的微球表面更粗糙、松散，这主要是因为催化剂的加入使 Blanc 氯甲基化反应更容易发生，从而导致微球表面变得疏松；使用 FeCl₃ 为催化剂的微球表面发生破碎，是由于 FeCl₃ 的活性比 ZnCl₂ 高，使

FeCl₃ 氯甲基化反应得到的微球表面更加疏松，部分发生凹陷，微球更易破碎。

为考察不同催化剂对氯甲基化微球结构的影响，进行了 N₂ 吸附-脱附表征，得到孔道参数见表 1。

表 1 不同催化剂合成的 P(NVP-DVB-CH₂Cl)孔道参数
Table 1 Pore parameters of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized by different catalysts

催化剂	平均孔径/nm	比表面积/(m ² /g)
原料	8.67	722.61
无催化剂	8.25	610.73
ZnCl ₂	8.58	536.51
FeCl ₃	8.26	522.11

由表 1 可见，氯甲基化前后样品的平均孔径变化并不明显，说明氯甲基的引入对平均孔径的影响不大，这是因为氯甲基的分子尺寸比微球孔径小得多；与原料相比，氯甲基化后样品的比表面积降低，说明在氯甲基化处理过程中，对原料的结构或强度产生影响，结合图 2 分析，孔道的坍塌、微球的破碎均在一定程度上导致微球比表面积变小。

图 3 和图 4 分别为不同催化剂合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl)的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。

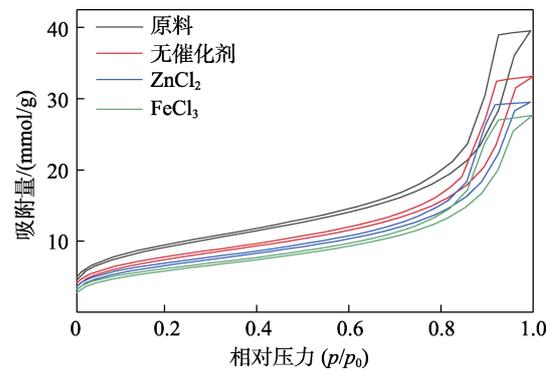


图 3 不同催化剂合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl)的 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig.3 N₂ adsorption-desorption curves of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized by different catalysts

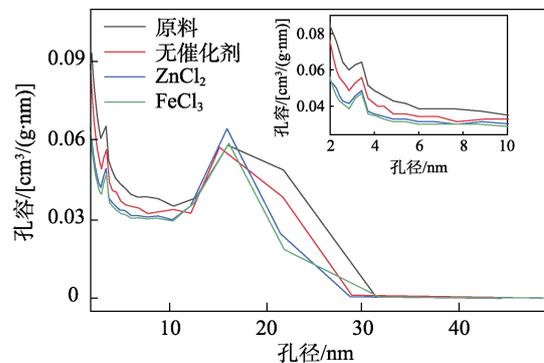


图 4 不同催化剂合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl)的孔径分布图及局部放大图

Fig. 4 Pore size distribution and partial enlargement of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized by different catalysts

从图 3 可以看出, 样品的 N_2 吸附-脱附曲线均为典型的 IV 型等温曲线, 当相对压力在 0.7~0.9 时, 出现了 H1 型滞后环, 这是由于发生了毛细凝聚现象, 证明样品中存在着丰富的介孔孔道结构。结合图 3 和表 1 可以看出, N_2 吸附量随着比表面积的减小呈降低的趋势。

从图 4 可以看出, 4 个样品的孔径主要分布在介孔范围内。在 2~10 nm 的较小介孔范围内和 10~50 nm 的较大介孔范围内分别存在孔径分布区。在较小的介孔范围, 其孔径分布在 3~4 nm, 且随着氯含量的增加 (表 2), 其较小介孔的孔容呈降低的趋势, 这是由于氯甲基分子直径较小, 更容易对较小的介孔产生影响, 而对 10~50 nm 的较大介孔范围内的曲线分布影响不大。

按 1.3.2 节方法测定氯甲基化后样品的氯含量, 结果见表 2。

表 2 不同催化剂对 P(NVP-DVB-CH₂Cl) 氯含量的影响
Table 2 Effects of different catalysts on chlorine content of P(NVP-DVB-CH₂Cl)

催化剂名称	氯含量/%
无催化剂	8.21
ZnCl ₂	10.88
FeCl ₃	10.74

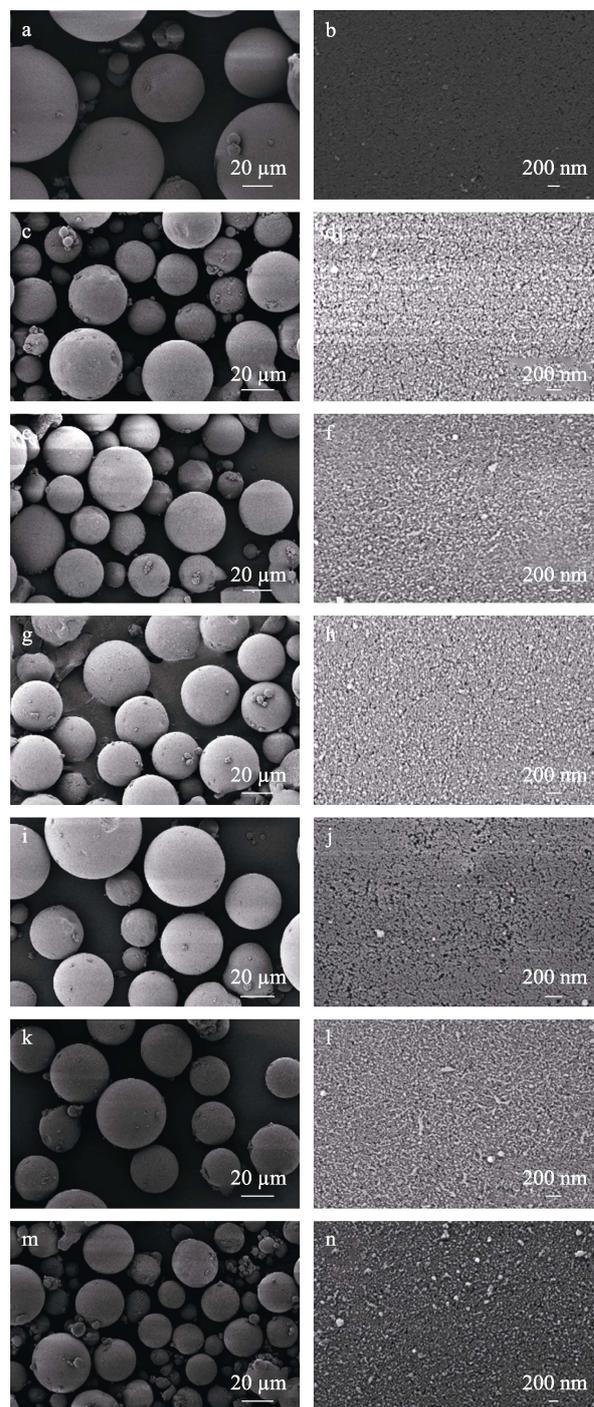
由表 2 可以看出, 与不加催化剂样品相比, 加入催化剂后, 氯甲基化程度增加较明显, 氯含量从 8.21% 增加到 10.88%, 这说明催化剂的加入促使反应体系中烷基正碳离子的生成速率增大, 从而提高体系内烷基正碳离子的浓度, 利于在苯环结构中发生亲电取代反应, 生成苯醇类中间体, 进而促进与 HCl 作用生成氯甲基化合物^[16] (即 Blanc 氯甲基化反应)。对于催化剂为 ZnCl₂ 和 FeCl₃ 的样品, 其氯含量基本一致, 结合图 2, FeCl₃ 为催化剂的微球表面变得疏松易裂, 故选择 ZnCl₂ 为催化剂较为适宜。

2.1.1.2 不同氯化温度的影响

按 1.2.1 节方法, 以 ZnCl₂ 为催化剂, 在 $n(\text{HCl}) : n[(\text{CH}_2\text{O})_n] : n(\text{催化剂}) = 1 : 1 : 1$, 氯化时间 7 h 条件下, 考察不同反应温度下氯甲基化效果, 对样品的形貌进行 SEM 表征, 结果见图 5。

从图 5 可以看出, 样品都是较为完整的球形, 说明以 ZnCl₂ 为催化剂, 40~90 °C 的反应条件较为温和, 不会使微球破碎, 较为适宜。氯甲基化后的样品表面要比原料粗糙, 这是因为氯甲基的引入导致微球表面发生变化。在反应温度 40~90 °C 内, 随着反应温度的升高, 微球表面变得越来越粗糙, 说明温度的升高加快了 Blanc 氯甲基化反应的发生,

反应速率和反应程度的加剧使微球表面氯甲基化程度变高, 同时使表面更为粗糙。



a、b—原料; c、d—40 °C; e、f—50 °C; g、h—60 °C; i、j—70 °C; k、l—80 °C; m、n—90 °C

图 5 不同温度合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl) 的 SEM 图 (a、c、e、g、i、k、m) 及其局部放大图 (b、d、f、h、j、l、n)
Fig. 5 SEM images of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized at different temperatures (a, c, e, g, i, k, m) and their partial enlarged images (b, d, f, h, j, l, n)

为考察不同氯化温度对氯甲基化微球结构的影响, 进行了 N_2 吸附-脱附表征, 得到孔道参数见表 3。

表 3 不同反应温度合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl)孔道参数
Table 3 Pore parameters of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized at different reaction temperatures

反应温度/℃	平均孔径/nm	比表面积/(m ² /g)
40	7.98	567.65
50	7.95	560.06
60	7.99	560.02
70	8.61	542.34
80	8.58	536.51
90	8.38	555.84

由表 3 可以看出,随着反应温度的增加,样品比表面积大致呈减小趋势,平均孔径大致呈增大趋势,但总体变化均不大,亦可说明本研究所考察的温度范围内,氯甲基化反应相对温和,不会对 P(NVP-DVB-CH₂Cl)的结构产生较大的影响。

图 6 和图 7 分别为不同温度合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl)的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。

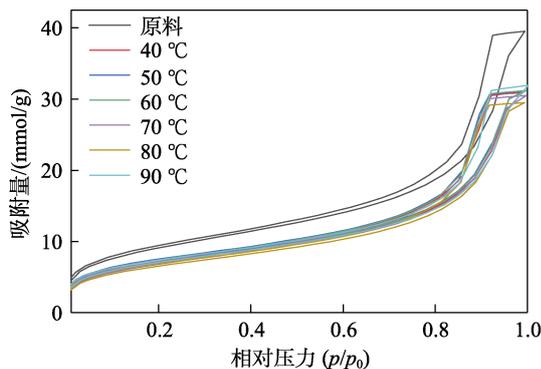


图 6 不同温度合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl)的 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig. 6 N₂ adsorption-desorption curves of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized at different temperatures

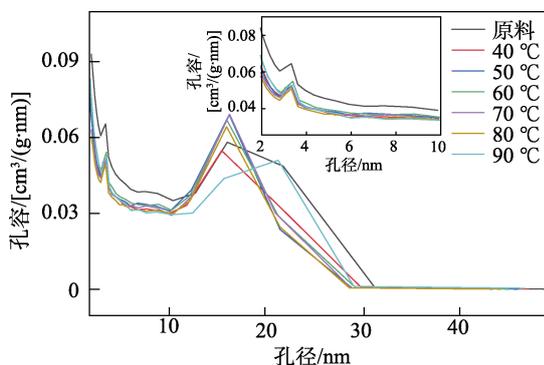


图 7 不同温度合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl)的孔径分布图及其局部放大图

Fig. 7 Pore size distribution and partial enlargement of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized at different temperatures

从图 6 可以看出,当相对压力在 0.7~0.9 附近时,样品均出现了明显的 H1 型滞后环,亦说明样品存

在着丰富的介孔孔道结构,与原料相比,氯甲基化后样品的吸附量均有所降低,但差别不大,这与表 3 中比表面积相差不大结论相符。

从图 7 可以看出,与原料相比,氯甲基后的样品在 <10 nm 的较小介孔孔容均有一定程度的降低,且其孔径分布差别不大,结合图 5,亦说明 40~90 °C 内反应温和,没有对原料的微球结构产生较大的破坏。

按 1.3.2 节方法测定氯甲基化后样品的氯含量,结果见图 8。从图 8 可以看出,随着反应温度的增加,样品氯含量逐渐增加,但反应温度超过 80 °C 后,氯含量不再随之增加。这说明随着反应温度的升高,催化剂的活性增大,有利于 Blanc 氯甲基化反应的进行,但是反应温度升到一定程度后,不再是影响 Blanc 氯甲基化反应的主要因素。综合来看,80 °C 是较为适宜的反应温度。

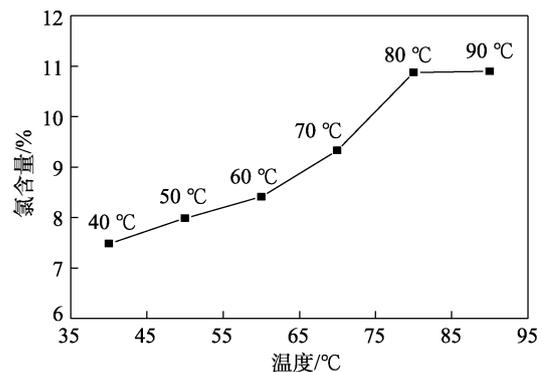
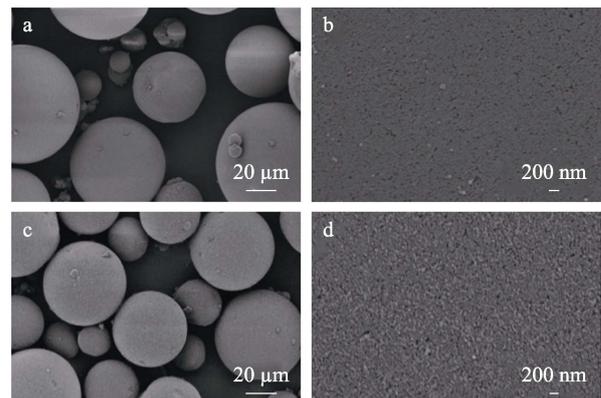


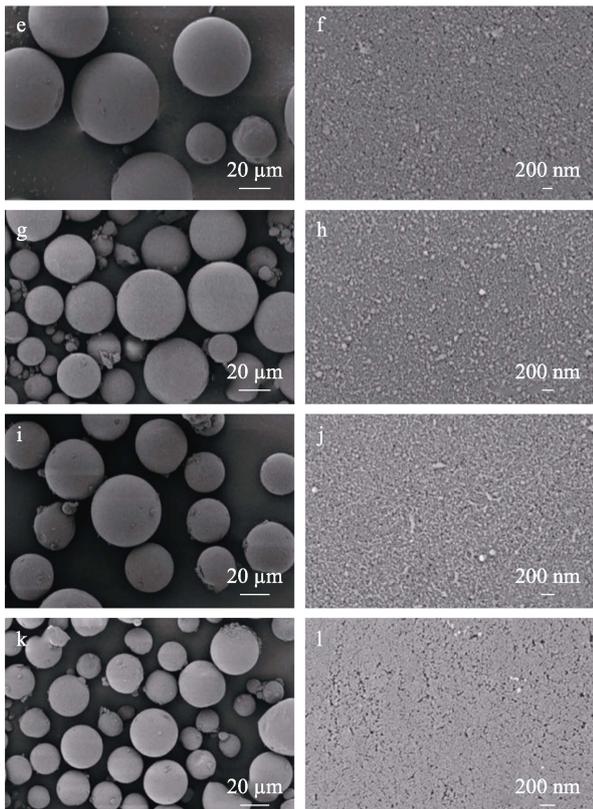
图 8 温度对 P(NVP-DVB-CH₂Cl)氯含量的影响

Fig. 8 Effect of temperature on chlorine content of P(NVP-DVB-CH₂Cl)

2.1.1.3 不同氯化时间的影响

按 1.2.1 节方法,以 ZnCl₂ 为催化剂,在反应温度 80 °C, n(HCl) : n[(CH₂O)_n] : n(催化剂)=1 : 1 : 1 条件下,考察了不同氯化时间下氯甲基化效果,对样品形貌进行 SEM 表征,结果见图 9。





a, b—原料; c, d—2 h; e, f—3 h; g, h—5 h; i, j—7 h; k, l—11 h
 图 9 不同氯化时间合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl) 的 SEM 图 (a、c、e、g、i、k) 及其局部放大图 (b、d、f、h、j、l)
 Fig. 9 SEM images of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized with different chlorination time (a, c, e, g, i, k) and their partial enlarged images (b, d, f, h, j, l)

从图 9 可以看出, 氯化时间为 2~11 h 都是比较完整的微球, 说明以 ZnCl₂ 为催化剂, 反应温度 80 °C, 反应 2~11 h 较为温和, 不会对微球整体结构造成破坏, 但随着氯化时间延长, 微球表面粗糙度变得越来越明显, 这是因为氯化时间的延长会使材料处在酸性环境的时间变长, 较长的氯化时间会对材料造成一定的腐蚀, 从而导致了微球表面变粗糙。

为考察不同氯化时间对氯甲基化微球结构的影响, 进行了 N₂ 吸附-脱附表征, 得到孔道参数见表 4。

表 4 不同氯化时间合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl) 孔道参数
 Table 4 Pore parameters of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized with different chlorination time

氯化时间/h	平均孔径/nm	比表面积/(m ² /g)
2	8.36	581.64
3	8.26	542.36
5	8.06	538.65
7	8.58	536.51
11	8.08	521.63

图 10 和图 11 分别为不同氯化时间合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl) 的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。

结合表 4、图 10 和图 11 可以看出, 氯甲基化前后的样品变化趋势与前面类似。表 4 数据显示, 氯甲基化后样品的比表面积总体呈减小趋势, 结合图 10, 其比表面积减小是导致吸附量降低的主要原因。结合图 11 可知, 4 种样品主要存在的仍是介孔的孔径分布峰, 氯甲基化后样品在 10~50 nm 较大的介孔范围内孔径分布变化不大, 而对 2~10 nm 较小的介孔范围影响较大, 这亦是由于氯甲基的分子尺寸相对较小造成的。总体来看, 氯化时间 2~11 h 对孔结构影响不大。

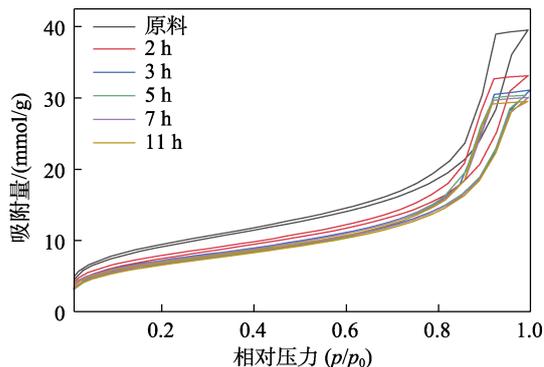


图 10 不同氯化时间合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl) 的 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig.10 N₂ adsorption-desorption curves of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized with different chlorination time

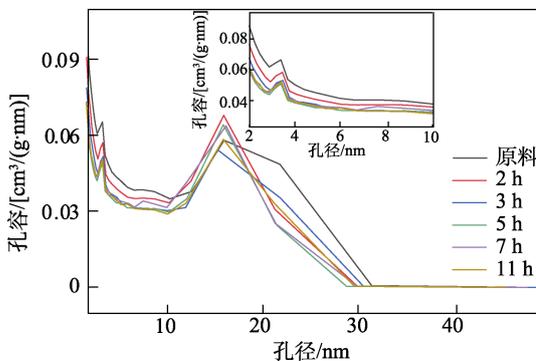


图 11 不同氯化时间合成 P(NVP-DVB-CH₂Cl) 的孔径分布图及其局部放大图

Fig. 11 Pore size distribution of P(NVP-DVB-CH₂Cl) synthesized with different chlorination time and their partial enlargement

按 1.3.2 节方法测定对氯甲基化后样品的氯含量, 结果见图 12。

从图 12 可以看出, 氯化时间为 2 h 氯含量较低, 没有反应完全; 随着氯化时间延长至 3 h 后, 发现样品氯含量与 3 h 相比并没有明显变化, 这是因为 Blanc 氯甲基化受可逆反应影响, 在反应 3 h 时已基本达到平衡, 继续延长氯化时间, 对氯化反应影响不大, 故氯含量没有明显变化。综合来看, 选择 3 h 作为氯甲基化反应时间较为适宜。

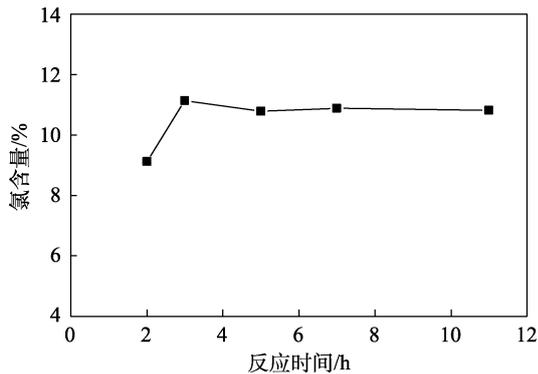


图 12 氯化时间对 P(NVP-DVB-CH₂Cl)氯含量的影响
Fig. 12 Effect of chlorination time on chlorine content of P(NVP-DVB-CH₂Cl)

综上所述，得到氯甲基化反应的最优实验条件为：以 ZnCl₂ 为催化剂， $n(\text{HCl}) : n[(\text{CH}_2\text{O})_n] : n(\text{催化剂}) = 1 : 1 : 1$ ，反应温度 80 °C，氯化时间 3 h，制得 P(NVP-DVB-CH₂Cl) 中间体氯含量较高，为 11.14%，可将其用于后续胺功能化反应。

2.1.2 胺功能化 P(NVP-DVB) 的制备及表征

以最佳实验条件制备的 P(NVP-DVB-CH₂Cl) 作为中间体，用不同的胺类化合物——苯胺、二乙胺、三乙胺、吗啉和哌嗪对其进行胺功能化制得胺功能化 P(NVP-DVB)，胺功能前后的 P(NVP-DVB) 红外谱图见图 13。

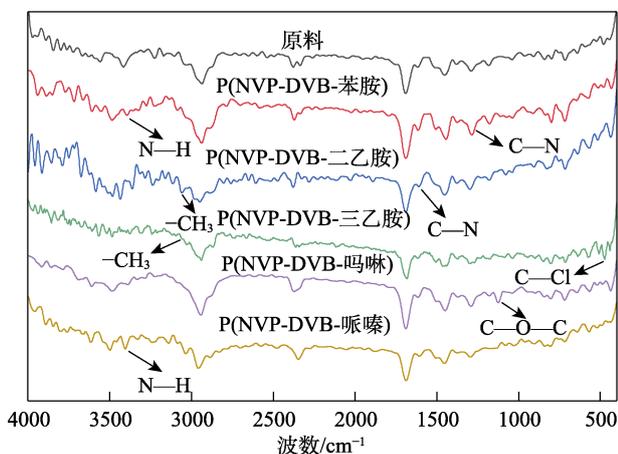
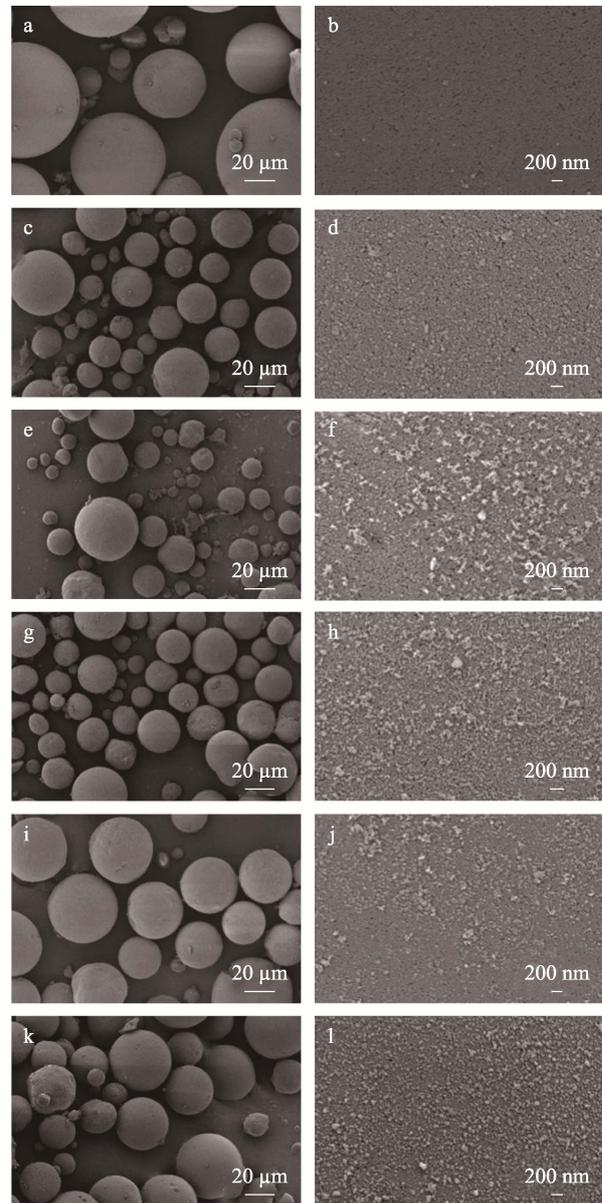


图 13 P(NVP-DVB) 胺功能化前后的 FTIR 谱图
Fig. 13 FTIR spectra of P(NVP-DVB) before and after amine functionalization

从图 13 可以看出，1600 和 2950 cm⁻¹ 处分别对应 6 种样品脂肪族上 C—N 键伸缩振动吸收峰和 C—H 键伸缩振动吸收峰；3050 cm⁻¹ 处为引入二乙胺和三乙胺的—CH₃ 伸缩振动吸收峰^[17]；480 cm⁻¹ 处为 P(NVP-DVB-三乙胺) 的 C—Cl 键伸缩振动吸收峰^[18]；3400 cm⁻¹ 处对应引入的苯胺和哌嗪的 N—H 键伸缩振动吸收峰^[19]；1124 cm⁻¹ 处为引入吗啉的 C—O—C 键伸缩振动吸收峰^[20]；1287 cm⁻¹ 处为引入

苯胺中与苯环相连的 C—N 键伸缩振动吸收峰^[21]。通过不同官能团的红外吸收峰对比，表明苯胺、二乙胺、三乙胺、吗啉和哌嗪已成功接枝到 P(NVP-DVB) 上。

对胺功能化 P(NVP-DVB) 样品的形貌进行 SEM 表征，结果见图 14。



a、b—原料；c、d—苯胺；e、f—二乙胺；g、h—三乙胺；i、j—吗啉；k、l—哌嗪
图 14 P(NVP-DVB) 胺功能化前后的 SEM 图 (a、c、e、g、i、k) 及其局部放大图 (b、d、f、h、j、l)
Fig. 14 SEM images before and after P(NVP-DVB) amine functionalization (a, c, e, g, i, k) and their enlarged images (b, d, f, h, j, l)

由图 14 可以看出，所有微球的外形完整，均未有明显破碎，而引入胺类化合物后样品表面与原料相比更加粗糙，这主要是由于修饰基团的引入使样品表面出现了许多凝聚物，但凝聚物过多会使孔道

堵塞, 与引入二乙胺、三乙胺、吗啉和哌嗪的样品相比, 引入苯胺样品的表面较为光滑, 在不堵塞情况下更容易对目标化合物产生吸附作用^[22]。

对胺功能化 P(NVP-DVB)样品进行 N₂ 吸附-脱附表征, 其孔道参数见表 5。

表 5 P(NVP-DVB)胺功能化前后的孔道参数

Table 5 Pore parameters before and after P(NVP-DVB) amine functionalization

名称	平均孔径/ nm	比表面积/ (m ² /g)	孔容/ (cm ³ /g)
原料	8.67	722.61	1.35
P(NVP-DVB-苯胺)	8.59	590.36	1.21
P(NVP-DVB-二乙胺)	9.05	505.51	1.06
P(NVP-DVB-三乙胺)	8.70	500.46	1.01
P(NVP-DVB-吗啉)	8.57	501.81	1.02
P(NVP-DVB-哌嗪)	9.51	335.18	0.84

从表 5 可以看出, 与原料相比, 胺功能化后样品的平均孔径均有变化, 但总体变化不大, 而比表面积总体呈降低趋势。其中, 引入哌嗪的样品平均孔径比原料略高, 这是因为其经充分溶胀后, 自由体积增加, 由于引入功能基团的排斥作用, 导致与其相邻的聚合物链段向与引入功能基链相反的方向移动和分布并达到新的平衡, 造成了材料的平均孔径增加, 从而导致比表面积降低^[23]。5 种胺功能化样品中, P(NVP-DVB-苯胺)的比表面积 (590.36 m²/g) 最大, 且其平均孔径 (8.59 nm) 没降太多, 这说明引入苯胺的处理过程, 对原料的结构破坏较少, 比表面积较大能够尽量多地保留样品表面的吸附活性位点, 从而更好地与目标物产生吸附作用, 提高吸附效率 (回收率)。

图 15 和图 16 分别为 P(NVP-DVB)胺功能化前后的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布。

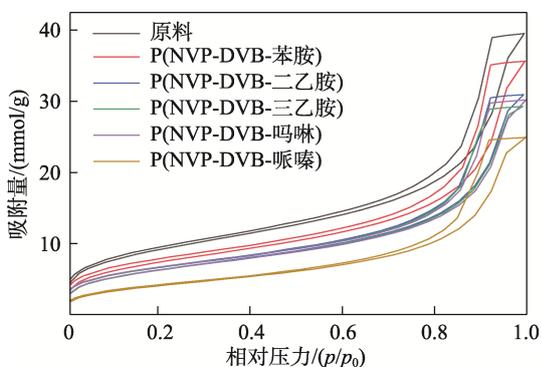


图 15 P(NVP-DVB)胺功能化前后的 N₂ 吸附-脱附曲线
Fig. 15 N₂ adsorption-desorption curves before and after P(NVP-DVB) amine functionalization

从图 15 可以看出, 6 种样品的 N₂ 吸附-脱附曲

线在相对压力较低时, N₂ 吸附量增加较为缓慢, 在相对压力 0.7~0.9 附近, 出现了 H1 型滞后环, 这是因为样品中发生了毛细凝聚现象, 证明样品中存在着均匀分布的介孔孔径。结合图 15 和表 5 可以看出, N₂ 吸附量随着比表面积的减小而降低。引入不同胺类化合物中, P(NVP-DVB-苯胺)的 N₂ 吸附量最高。

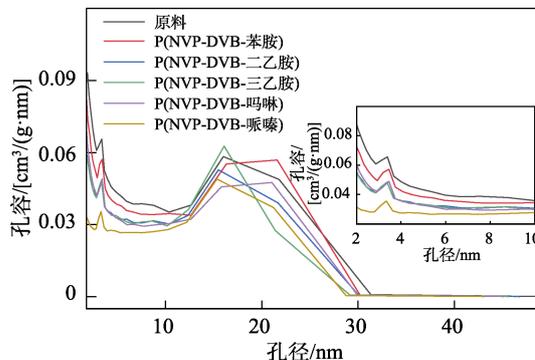


图 16 P(NVP-DVB)胺功能化前后的孔径分布曲线及其局部放大图

Fig. 16 Pore size distribution curves and their partial magnification before and after P(NVP-DVB) amine functionalization

从图 16 可以看出, 6 种样品的孔径分布主要在 2~10 nm 较小介孔和 10~50 nm 较大介孔范围内。结合表 5, 引入二乙胺、三乙胺和哌嗪样品的孔容和比表面积均有所下降, 但平均孔径增加, 是因为微球之间形成了一定的堆积孔, 导致平均孔径增大^[24]。引入哌嗪样品孔径在较小介孔和较大介孔范围内, N₂ 吸附量都相对较低, 这是因为哌嗪有 2 个 N 原子, 极性较强会使 P(NVP-DVB)发生堵塞, 从而导致了 P(NVP-DVB-哌嗪)在较小介孔和较大介孔范围内 N₂ 吸附量偏低。引入苯胺的样品在 10~30 nm 的较大介孔范围内, 曲线分布最宽、面积最大, 说明其较大介孔量较多, 结合表 5、图 16 可以看出, 胺化后的样品中, P(NVP-DVB-苯胺)的孔径变化不大、比表面积最大、吸附容量最高, 且其在较大的介孔范围内分布最宽, 结合相关吸附机理^[25], 较大的比表面积、较宽的介孔分布, 能让被检测物更好地进入吸附剂的内部孔道, 从而与吸附剂表面的活性位点更好地接触, 以提高吸附剂的吸附能力, 提高检测效率。

图 17 为胺功能化前后 P(NVP-DVB)的热失重分析曲线。从图 17 可以看出, 在 200~700 °C 过程中, 原料、引入苯胺、二乙胺、三乙胺、吗啉和哌嗪的样品热失重率依次为 81.11%、70.66%、72.61%、77.58%、74.58%和 70.04%。350~550 °C 样品出现明显失重, 是由于有机聚合物的键断裂或官能团分解造成的, 胺功能化样品的热稳定性较好。引入苯胺、二乙胺、三乙胺、吗啉和哌嗪的胺功能化样品热失

重率与原料相比,分别降低 10.45%、8.50%、3.53%、6.53%和 11.07%,可以看出引入苯胺和哌嗪的量较多,亦可辅证成功引入胺基且键能较稳定^[26]。

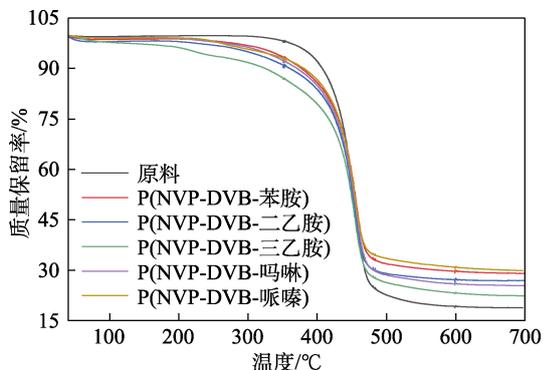
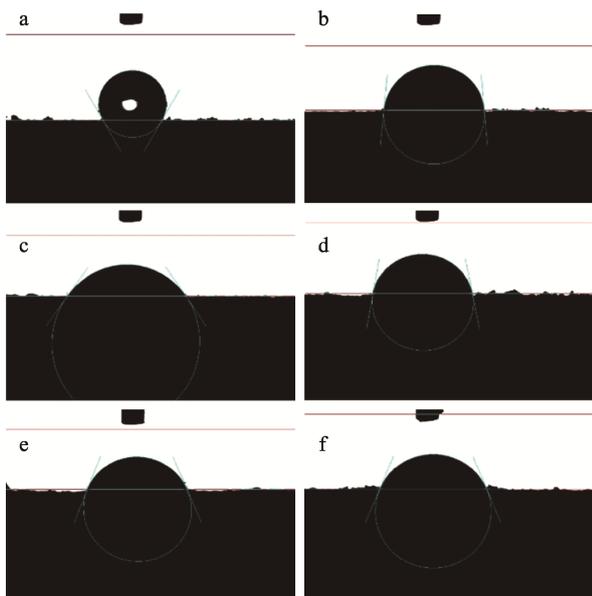


图 17 P(NVP-DVB)胺功能化前后的热失重曲线
Fig. 17 Thermogravimetric curves of P(NVP-DVB) before and after amine functionalization

对 P(NVP-DVB)胺功能化样品的亲水/疏水性能进行分析,结果见图 18。



a—原料; b—苯胺; c—二乙胺; d—三乙胺; e—吗啉; f—哌嗪
图 18 P(NVP-DVB)胺功能化前后的水接触角
Fig. 18 Water contact angle before and after P(NVP-DVB) amine functionalization

由图 18 可见,原料与水的接触角为 119.55°,胺功能化样品与水的接触角依次为 84.70°、55.35°、79.25°、67.65°、67.00°。可以看出,胺功能化样品明显改善原料的疏水性^[27],这主要是因为胺基的引入提供了更多的极性键,增加了其亲水性。

由于 BPA 为极性化合物,而胺功能化样品可使吸附剂的极性增加,能更好地对水中的极性 BPA 产生吸附作用和离子相互作用,但吸附剂的极性并非越高越好,极性太高,对目标物的洗脱就更为困难,

因此,需要平衡目标物的吸附和洗脱两个环节,从而使胺功能化后样品有一个均衡的极性和离子相互作用,以达到最佳的应用效果^[28-29]。

综上所述,P(NVP-DVB-苯胺)具有适宜的孔径、较大的比表面积、较宽的介孔分布、适宜的极性,且胺功能化后的表面具有疏松的孔隙结构,进一步提高了材料的渗透性,降低了传质阻力,从相关吸附机理可知^[30],这些结构性能的提高,对提高吸附剂的处理能力和吸附效率,具有较好的促进作用。

2.2 胺功能化 P(NVP-DVB)性能评价

按 1.3.3 节方法,将胺功能化 P(NVP-DVB)样品应用于检测纯净水中 BPA 的含量,计算回收率和相对标准偏差 (RSD),结果见表 6。

表 6 BPA 的回收率和相对标准偏差(n=3)

Table 6 Recovery rate and relative standard deviation of BPA (n=3)

名称	实际 BPA 质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	BPA 加标量/ ($\mu\text{g/L}$)	加标 BPA 质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	回收率/%	RSD/%
原料	0	20	15.37	76.85	6.20
P(NVP-DVB-苯胺)	0	20	19.93	99.65	1.96
P(NVP-DVB-二乙胺)	0	20	16.87	84.35	12.11
P(NVP-DVB-三乙胺)	0	20	13.57	67.85	5.48
P(NVP-DVB-吗啉)	0	20	14.59	72.95	3.61
P(NVP-DVB-哌嗪)	0	20	16.29	81.45	11.05

从表 6 可以看出,引入三乙胺和吗啉的样品对 BPA 的加标回收率,与原料相比有所降低,而引入苯胺、二乙胺和哌嗪的样品对 BPA 的加标回收率均提高,且 RSD 均在误差范围内。其中,引入苯胺的效果最佳,回收率比原料提高了近 30.0%,且 RSD 为 1.96%,而引入二乙胺和哌嗪的样品,其 RSD 较高。从图 17 可知,引入苯胺、二乙胺、三乙胺和吗啉的样品的热失重率分别比原料高约 10.45%、8.50%、3.53%和 6.53%,其回收率分别为 99.65%、84.35%、67.85%、72.95%,说明热失重率越高,其回收效果越好;而引入哌嗪的样品虽然热失重率较大,但其 BPA 回收率没有提高很多,结合表 5、图 15 和图 16 结构表征分析可知,P(NVP-DVB-哌嗪)的比表面积与原料相比降低较大,部分孔径可能发生堵塞,从而导致与 BPA 有效接触面积变少,使得回收率提高不明显。在 5 种胺功能化样品中,引入苯胺的比表面积最大,亦说明其吸附位点最多,有利于增加样品吸附量。从实验结果来看,P(NVP-DVB-苯胺)应用于固相萃取中有很好的效果,这是因为原料引入苯胺后 C—N 键增多同时引入了 N—H 键,可与 BPA 中的一 OH 发挥偶极-偶极作用力;一方面胺基为强供电子基团,则苯胺中的

苯环可被认为是 π -受体; 另一方面, $-OH$ 作为给电子基团使 BPA 中的苯环富电子, 因此, BPA 可通过 π - π 电子给体-受体作用机制吸附到 P(NVP-DVB-苯胺)上, 在两种综合作用下增强了吸附剂发挥极性相互作用从而吸附 BPA, 同时, P(NVP-DVB-苯胺)表面可产生阴离子交换位, 与在水溶液中 BPA 解离的阴离子产生静电力, 促进了对 BPA 的吸附^[31]。综上, P(NVP-DVB-苯胺)对 BPA 发挥极性和离子相互作用效果最佳, 使目标化合物更容易被吸附。

2.3 实际样品分析

为进一步验证所建立方法的可行性, 对生活用水进行检测。以实验室的自来水为实际水样, P(NVP-DVB-苯胺)为吸附剂, 按 1.3.3 节方法评价胺功能化 P(NVP-DVB)样品的检测效果, 结果见表 7。

由表 7 可以看出, 样品测试 3 次的加标回收率为 89.25%~96.20%, RSD 为 3.76%, 表明此法准确度较高, 可用于实际水样 BPA 的分析。与 2.2 节中的模拟水样相比, 加标回收率有一定程度的降低, 表明自来水中存在的离子或化合物会对 BPA 的检测产生影响, 但与标准溶液的色谱图比, 实际样品测得的 BPA 目标峰不受其他峰干扰, 且经过本法处理后的 BPA 得到有效富集。

表 7 实际水样中 BPA 的回收率和相对标准偏差 ($n=3$)
Table 7 Recovery rate and relative standard deviation of BPA in actual water samples ($n=3$)

样品	实际 BPA 质量浓度/ $(\mu\text{g/L})$	BPA 加标量/ $(\mu\text{g/L})$	加标 BPA 质量浓度/ $(\mu\text{g/L})$	回收率/%	RSD/%
1	0	20	17.85	89.25	3.76
2	0	20	18.67	93.35	
3	0	20	19.24	96.20	

2.4 与商用吸附剂性能对比

为进一步评价 P(NVP-DVB-苯胺)的吸附性能, 将其和商用 P(NVP-DVB)(原料)、PXA 的吸附能力进行对比, 按 1.3.3 节评价实验进行测试, 结果见表 8。

表 8 胺功能化吸附剂与商业吸附剂的性能对比 ($n=3$)
Table 8 Performance comparison of amine functionalized adsorbents and commercial adsorbents ($n=3$)

名称	实际 BPA 质量浓度/ $(\mu\text{g/L})$	BPA 加标量/ $(\mu\text{g/L})$	加标 BPA 质量浓度/ $(\mu\text{g/L})$	回收率/%	RSD/%
P(NVP-DVB-苯胺)	0	20	19.93	99.65	1.96
原料	0	20	15.37	76.85	6.20
PXA	0	20	15.12	75.60	3.20

从表 8 可以看出, 商用 PXA 和 P(NVP-DVB)的回收率均低于 80%, 回收效果并不好, 而 P(NVP-DVB-苯胺)的回收率为 99.65%, 比商用吸附

剂提高了近 32%, 且重现性优异, 有良好的应用前景。

3 结论

采用两步法制备胺功能化 P(NVP-DVB)。第 1 步氯甲基化反应中, 以盐酸和多聚甲醛为氯甲基化试剂, 通过考察不同催化剂、时间及温度对制备中间体 P(NVP-DVB- CH_2Cl)的影响, 得到最优反应条件: ZnCl_2 为催化剂、 $n(\text{HCl}) : n[(\text{CH}_2\text{O})_n] : n(\text{催化剂})=1 : 1 : 1$, 反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、氯化时间 3 h, 制得的中间体为完整球形, 氯含量可达 11.14%; 第 2 步胺功能化反应中, 对中间体 P(NVP-DVB- CH_2Cl)接枝了苯胺、三乙胺、二乙胺、吗啉和哌嗪, 制得胺功能化 P(NVP-DVB), 并将其用于 SPE-HPLC 方法中检测水中 BPA, 结果表明, P(NVP-DVB-苯胺)形貌和内部结构均较好, 平均孔径为 8.59 nm, 比表面积为 $590.36\text{ m}^2/\text{g}$, 检测纯净水中 BPA 的回收率为 99.65%, 与原料 P(NVP-DVB)相比有了很大的提高, 且实验重复性较好, 其在实际水样测试中也表现较好, 并且其回收率比商业吸附剂 PXA 提高了近 32%, 极大地提高了对 BPA 的选择性。

该胺功能化方法成本低、功能化程度好、选择性吸附能力强, 对环境的污染相对较小, 为水中 BPA 的检测提供了新的解决方案。

参考文献:

- [1] DU P R (杜鹏瑞), DU R (杜睿), REN W S (任伟珊). Research progress on toxic effects and mechanisms of urban atmospheric particulate matter[J]. Chinese Environmental Science (中国环境科学), 2016, 36(9): 2815-2827.
- [2] ZHANG Y (张莹), YU E Q (余恩其), YU Z M (俞朱敏), et al. Determination of bisphenol A in food contact materials by HPLC[J]. Chemical Management (化工管理), 2021, (20): 58-59.
- [3] SUN Z (孙震), GUO Z L (郭铮雷), LIU L (刘莉), et al. Research progress of domestic and foreign control regulations and detection methods for bisphenol A[J]. China Port Science and Technology (中国口岸科学技术), 2022, 4(2): 38-44.
- [4] ZHOU L (周丽), LI H T (李海涛). Preparation and application of poly-NVP-DVB monodisperse copolymer microspheres[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2016, 43(20): 80-82.
- [5] BAO J M (包建民), XIE D (谢丹), SUN C H (孙超慧), et al. Preparation of a hydrophilic-lipophilic composite solid phase extraction filler and its application in food safety testing[J]. Chromatography (色谱), 2013, 31(9): 825-830.
- [6] CHEN Z (陈占), XIONG J C (熊俊超), ZHU G D (朱广东). Preparation of ultra-low molecular weight and ultra-low residue monomeric *N*-vinyl pyrrolidone[J]. Fine and Specialty Chemicals (精细与专用化学品), 2017, 25(8): 41-46.
- [7] DU X (杜昕), XU L (徐林), XIE X M (解希铭), et al. Seed-soluble polymerization preparation single dispersed polystyrene magnetic microspheres[J]. Petrochemicals (石油化工), 2014, 43(1): 87-90.
- [8] LIU X G (刘旭光), XIN M H (辛梅华), LI M C (李明春), et al. Preparation and properties of chitosan/*N*-vinylpyrrolidone graft copolymer[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2020, 39(9): 3535-3542.
- [9] KARKI I, LI P, VIK E C, et al. Absorption properties of monolithic poly(divinylbenzene-co-*N*-vinylpyrrolidone) over a wide range of monomer ratios[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 163: 104887.
- [10] LI G R (李根容), YU W Q (余文琴), XIAO Z J (肖昭竟), et al. Determination of 6 kinds of phenolic compounds residues in vegetables by SPE-GC/MS[J]. Food Industry (食品工业), 2021,

- 42(6): 425-428.
- [11] WANG J Q (王嘉琦), CAO Y H (曹英华), ZHU L N (朱琳娜), *et al.* Determination of 9 phenolic compounds in surface water by HLB solid phase extraction technique by HPLC[J]. Analytical Instruments (分析仪器), 2020, (4): 38-41.
- [12] TANG J (唐健). Research on novel chloromethylation reaction and its application in drug synthesis[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology (浙江工业大学), 2020.
- [13] WIGHTMAN R H, LAYCOCK D E. Chloromethylation of ortho-disubstituted benzenes a simple preparation of some useful alpha isomers of indan, tetralin, and benzosuberane[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1978, 43(11): 2167-2170.
- [14] ZHANG C L (张灿利), ZHANG C J (张晨骏), WANG Y G (王永刚). Modification of P(ST-DVB) microspheres and its application in the treatment of water with Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺[J]. Yunnan Chemical Industry (云南化工), 2019, 46(6): 46-47.
- [15] LIU S Y (刘韶音). Preparation of standard titration solution of silver nitrate and determination of chlorine ion content in water[J]. Chemical Management (化工管理), 2014, (8): 67-68.
- [16] WEI W (韦唯). Chloromethylation of aromatic hydrocarbons and oxidation of benzyl chloride[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2009.
- [17] SUN X X (孙小欣), LI Y L (李毓陵), WANG H (王洪). Functional modification of polyethersulfone and its properties[J]. Chemical Reaction Engineering and Processes (化学反应工程与工艺), 2018, 34(3): 276-281, 288.
- [18] DU J (杜鹃), WANG J Y (王建友), LIU Y (刘颖). Optimization design and preparation of polysulfone-based anion exchange membrane by response surface methodology[J]. CIESC Journal (化工学报), 2017, 68(4): 1667-1675.
- [19] QI W J (齐维君), WU F F (吴飞飞), FU B (付博), *et al.* Efficient synthesis of bis(alkyl polyoxyethylene) secondary amines at atmospheric pressure[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(8): 1716-1721.
- [20] ZHANG W (张伟). Adsorption of Co(II) by aminated modified magnetic *O*-carboxymethyl chitosan[J]. Industrial Water Treatment (工业水处理), 2022, 42(6): 180-186.
- [21] LIU J (刘佳), DUAN Y P (段玉平), PANG H F (庞慧芳), *et al.* Influence of negative ions on the electromagnetic properties of graphene oxide/polyaniline[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(9): 1779-1784, 1790.
- [22] ZONG Y, ZHANG Y, LIN X, *et al.* Facile synthesis of potassium copper ferrocyanide composite particles for selective cesium removal from wastewater in the batch and continuous processes[J]. RSC Advances, 2017, 7(50): 31352-31364.
- [23] DONG F (董方). Chloromethylation and functional modification of macroporous adsorption resin D101[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology (兰州理工大学), 2011.
- [24] WANG Q (王茜), GUI X G (桂晓光), ZHOU X (周祥), *et al.* Preparation and selective adsorption of rare earths of phosphorylacetate acid modified fly ash-based SBA-15[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(11): 2359-2367.
- [25] LI B W (李博文), WANG R H (汪若衡), LI L (黎丽), *et al.* Alkali activated porous carbon for separation of toluene and activation/adsorption mechanism[J]. Journal of Chemistry in Colleges and Universities (高等学校化学学报), 2020, 41(2): 284-292.
- [26] MA Y X (马郁欣). Modification of PS-DVB polymer and its separation and purification of carbendazim and flavonoids in apple[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology (天津理工大学), 2019.
- [27] CHEN H Y (陈虹雨), YU Q Q (于倩倩), YANG J J (杨建军), *et al.* Preparation of aminated graphene oxide/sulfonated polyaniline and its application in waterborne epoxy anticorrosion coatings[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(4): 837-843, 852.
- [28] ZHANG X S (张祥盛). Solid phase extraction technology and its application in environmental monitoring[J]. Journal of Green Science and Technol (绿色科技), 2017, (18): 133-136.
- [29] HUANG Y K (黄一可). Solid-phase extraction and nano-drug delivery based on multiple interactions[D]. Chongqing: Chongqing University (重庆大学), 2020.
- [30] ZHANG Y D (张永德), ZHANG S Y (张思月), YI F C (易发成), *et al.* Functional preparation of pectin-PDA microspheres and their adsorption properties for Th⁴⁺[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(6): 1217-1227, 1248.
- [31] SUN Z Q, ZHAO L, LIU C H, *et al.* Fast adsorption of BPA with high capacity based on π - π electron donor-acceptor and hydrophobicity mechanism using an *in-situ* sp² C dominant N-doped carbon, chemical[J]. Engineering Journal, 2020, 381: 122510.

(上接第 74 页)

- [4] SAMI P, JENNIKA K, VIRPI T, *et al.* Control of swelling properties of polyvinyl alcohol/hyaluronic acid hydrogels for the encapsulation of chondrocyte cells[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132: 42272.
- [5] SAMADDAR P, SEN K. Anion induced gelation in polyvinyl alcohol: A probe for metal ion speciation studies[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 73: 389-395.
- [6] SARKAR K, SEN K. Polyvinyl alcohol based hydrogels for urea release and Fe³⁺ uptake from soil medium[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6: 736-744.
- [7] SUN Y, XIANG N, JIANG X, *et al.* Preparation of high tough poly(vinyl alcohol) hydrogel by soaking in NaCl aqueous solution[J]. Materials Letters, 2017, 194(1): 34-37.
- [8] AGUDELO J I D, RAMIREZ M R, HENQUIN E R, *et al.* Modelling of swelling of PVA hydrogels considering non-ideal mixing behaviour of PVA and water[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7: 4049-4054.
- [9] MA S J, WANG S W, LI Q, *et al.* A novel method for preparing poly(vinyl alcohol) hydrogels: Preparation, characterization, and application[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56(28): 7971-7976.
- [10] SCHWEIZER S, MONTEIRO I, OLIVEIRA A S, *et al.* Physically crosslinked polyvinyl alcohol hydrogels as synthetic cartilage materials[J]. Annals of Medicine, 2021, 53: 25-26.
- [11] GHASSAN H M, MUBERRA A. Antibacterial efficiency of silver nanoparticles-loaded locust bean gum/polyvinyl alcohol hydrogels[J]. Polymer Bulletin, 2021, 78: 6095-6113.
- [12] SUN J Y, ZHAO X, ILLEPERUMA W R, *et al.* Highly stretchable and tough hydrogels[J]. Nature, 2012, 489: 133-136.
- [13] YANG C, WANG M, HAIDER H, *et al.* Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2013, 5: 10418-10422.
- [14] KIEW S F, KIEW L V, LEE H B, *et al.* Assessing biocompatibility of graphene oxide-based nanocarriers: A review[J]. Elsevier, 2016, 217-228.
- [15] FU X L, ZHAN Y H, MENG Y Y, *et al.* Graphene oxide/poly(vinyl alcohol) hydrogels with good tensile properties and reusable adsorption properties[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2017, 46(2): 53-59.
- [16] CHEN M W (陈美婉), WU H M (吴红梅), LIU C X (刘长秀), *et al.* Study on the bacteriostatic effect of different dosage forms of silver nanoparticles[J]. Chinese Journal of Disinfection (中国消毒学杂志), 2009, 26(2): 132-134.
- [17] WANG T T (王婷婷), WANG J Q (王金清), YUE M Q (岳铭强), *et al.* Preparation and application of sodium alginate hydrogel film loaded with nano-silver/graphene composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2021, 38(9): 3008-3017.
- [18] KUMAR A, MISHRA R, REINWALD Y, *et al.* Cryogels: Freezing unveiled by thawing[J]. Materials Today, 2010, 13(11): 42-44.
- [19] HASSAN C M, PEPPAS N A. Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels[J]. Macromolecules, 2000, 33(7): 2472-2479.
- [20] DIAO L Q (刁立琴), GAO B S (高保栓), HAN T (韩婷), *et al.* Application of MTT method and agar diffusion method in cytotoxicity test of chitosan wound dressing[J]. Medical Equipment (医疗装备), 2021, 34(11): 40-41.
- [21] ZHANG Y B, SYED F A, ENKELED A D, *et al.* Cytotoxicity effects of graphene and single-wall carbon nanotubes in neural pheochromocytoma-derived PC12 cells[J]. ACS Nano, 2010, 4 (6): 3181-3186.
- [22] KRIS N J, OLGA C B, EDITH E M, *et al.* The relationship between the antimicrobial effect of catheter coatings containing silver nano-particles and the coagulation of contacting blood[J]. Biomaterials, 2009, 30: 3682-3690.