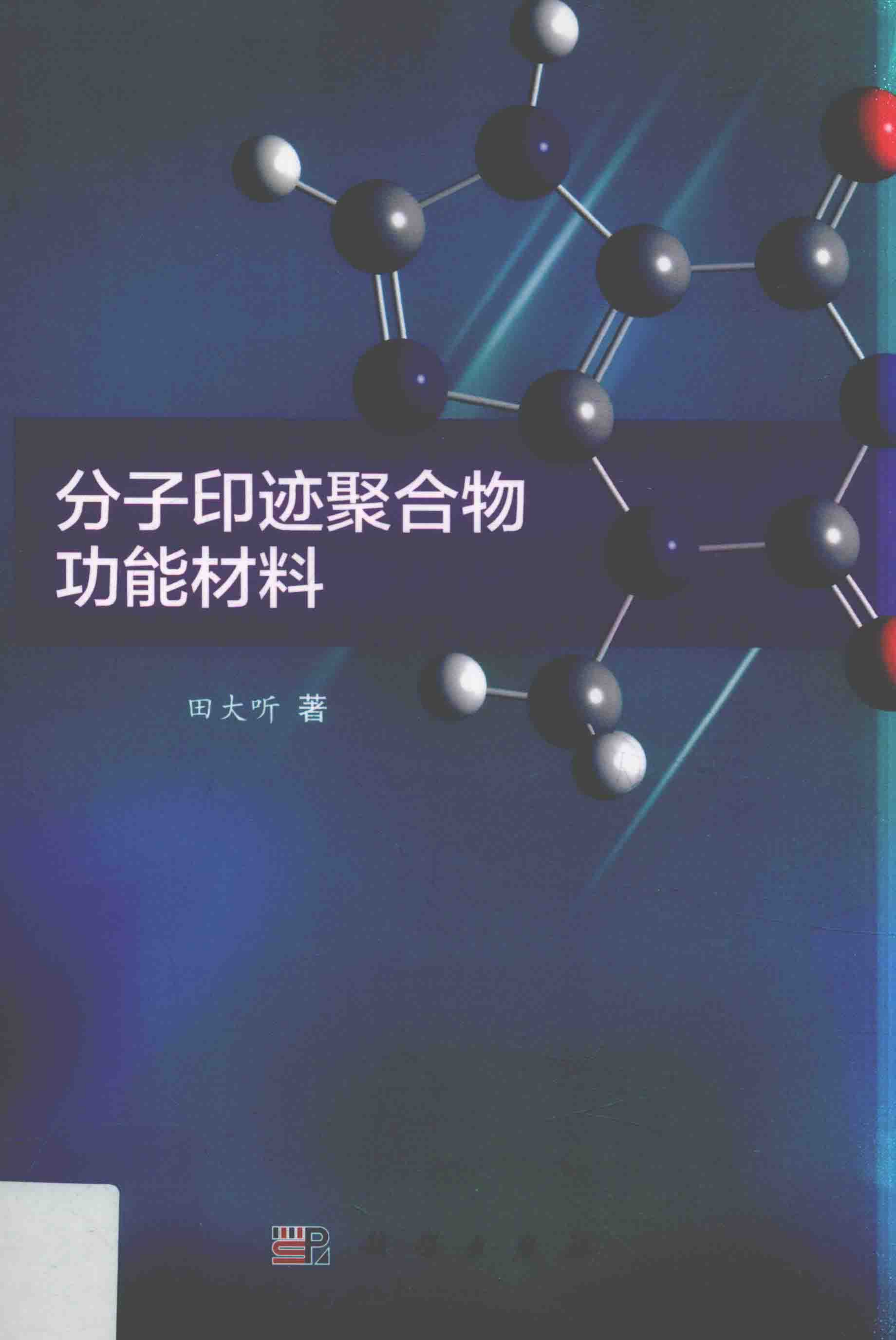




分子印迹聚合物 功能材料

田大昕 著



分子印迹聚合物功能材料

田大昕 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

分子印迹聚合物对某一特定目标具有特异选择性识别功能，它具有预定性、识别性和实用性等特点，在固相萃取、色谱分离、传感器、催化剂等领域有广阔的应用前景。本书从介绍分子印迹聚合物功能材料的原料和制备方法入手，探讨分子印迹技术所面临的挑战，介绍智能分子印迹聚合物的发展，详细论述分子印迹功能材料的应用前景。本书旨在全面阐述分子印迹技术的现状、挑战及应用，反映国内外有关研究成果和发展趋向。

本书可供从事分子印迹聚合物功能材料研究、开发和教学的科技人员及研究生、高年级大学生参考阅读。

图书在版编目（CIP）数据

分子印迹聚合物功能材料/田大昕著. —北京：科学出版社，2017.2

ISBN 978-7-03-051733-3

I. ①分… II. ①田… III. ①高聚物-功能材料 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2017）第 025617 号

责任编辑：贾 超 高 微/ 责任校对：杜子昂

责任印制：张 伟/ 封面设计：华路天然

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 2 月第 一 版 开本：720 × 1000 1/16

2017 年 2 月第一次印刷 印张：13 1/2

字数：260 000

定价：78.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

前 言

分子印迹技术 (molecular imprinting technology, MIT) 是将分子识别和专一性相结合, 制备对某一特定的目标分子或模板分子具有特异选择性识别能力的聚合物的过程。分子印迹聚合物 (molecular imprinted polymer, MIP) 同蛋白质和核酸等生物体系相比, 具有抗恶劣环境强、选择性高、稳定性好、机械强度高及储存稳定性好等优点, 且其制备简单, 合成成本低, 在化学传感器、色谱分离、药物手性分离、酶催化及环境检测、食品安全等方面具有广泛的应用前景, 因而受到众多研究者的青睐。本书将系统地探讨分子印迹聚合物功能材料的制备、机理及应用。

分子印迹技术具有预定性、识别性和实用性等特点, 并在相关领域得到广泛应用, 但是, 随着研究的不断深入和应用领域的不断扩展, 分子印迹技术在具有广阔的前景的同时仍然存在许多问题。首先, 分子印迹过程和分子识别过程的机理和表征问题还很模糊; 其次, 功能单体和交联剂的种类十分有限, 不能满足人们的需求; 再次, 如何将分子印迹和识别从有机相转向水相或极性溶剂仍是一大难题; 此外, 分子印迹技术对相对分子质量较高的大分子活性成分如核苷酸、糖类、蛋白质等生物大分子的分子印迹聚合物的制备比较困难。随着分子印迹技术方法和理论系统研究不断深入和完善, 相信分子印迹技术的应用范围还将不断扩大。这些都是研究者十分关注的热点, 当然也是本书重点讨论的内容。

本书作者参阅了最近十多年有关分子印迹聚合物的相关文献, 并结合本课题组的研究心得, 对分子印迹聚合物识别机理、表征方法和应用现状作了比较全面的评述, 并对该领域未来的发展方向作出展望, 旨在帮助研究者获得比较系统和全面的分子印迹聚合物功能材料的知识, 及时了解学科的发展动态, 以推动国内本领域的研究进程, 促进分子印迹聚合物的开发与利用。

本书共六章。第一章为绪论; 第二章为用于制备分子印迹聚合物的试剂; 第三章为分子印迹聚合物的制备方法; 第四章为分子印迹技术所面临的挑战; 第五章为智能分子印迹聚合物; 第六章为分子印迹聚合物功能材料的应用。另外, 附录为缩写词的中英文对照表, 以便读者查阅。

本书的研究工作先后获得国家自然科学基金项目 (51263009)、湖北省自然科学基金项目 (2010CDB00903) 和湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划资助项目 (T201006) 等的资助, 特此致谢! 对支持和关心作者研究工作的所

有单位和个人表示衷心的感谢！作者在撰写本书过程中，参考了大量文献，在此一并感谢！

由于作者学识有限，本书在内容和取材上难免存在不妥之处，恳请读者不吝指正。

田大昕

2017年1月

目 录

第一章 绪论	1
参考文献	3
第二章 用于制备分子印迹聚合物的试剂	4
第一节 模板分子	4
第二节 功能性单体	84
第三节 交联剂	100
第四节 引发剂	101
第五节 致孔剂	102
参考文献	105
第三章 分子印迹聚合物的制备方法	113
第一节 本体聚合	113
第二节 悬浮聚合及乳液聚合	116
第三节 沉淀聚合	120
第四节 分散聚合	123
第五节 表面印迹	124
第六节 活性/可控自由基聚合	127
参考文献	135
第四章 分子印迹技术所面临的挑战	138
第一节 蛋白质印迹	138
第二节 模板分子的泄漏	142
第三节 与水性介质不相容	146
第四节 其他挑战	150
参考文献	152
第五章 智能分子印迹聚合物	154
第一节 热响应型 MIP	154
第二节 磁场响应 MIP	158
第三节 光响应 MIP	161
第四节 其他智能 MIP	163

参考文献	165
第六章 分子印迹聚合物功能材料的应用	167
第一节 固相萃取	167
第二节 色谱固定相	173
第三节 传感器	180
第四节 催化剂	193
第五节 药物释放	196
参考文献	198
附录 缩写词的中英文对照表	201
索引	210

第一章 绪 论

分子印迹技术也称分子模板技术，它是一种能够定制结合位点的技术，通过该技术能够对模板分子的形状、尺寸及官能团产生具有记忆效应。该技术最初源于 20 世纪 40 年代的免疫学，当时鲍林(Pauling)首次提出抗体形成学说^[1]，要点是以抗原为模板来合成抗体。虽然后来“克隆选择”理论否定了这一学说，但科学家由此受到启示而发明了分子印迹技术。1972 年，Wulff 和 Sarhan^[2]首次成功制备出对糖类和氨基酸衍生物具有选择性吸附的分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymer, MIP)，之后该项技术逐渐引起人们关注。特别是 1993 年，Mosbach 等^[3]在 *Nature* 上发表有关茶碱 MIP 的报道后，分子印迹技术得到飞速发展。MIP 具有较强抗恶劣环境的能力，表现出高度的稳定性和较长的使用寿命等优点，因此，它在许多领域如分离、传感、催化、药物传输、抗体模拟等都具有广阔的应用前景。目前，分子印迹技术已成为材料、化学、生物等学科间的一个热点交叉研究领域^[4,5]。

MIP 一般是在有模板分子存在的条件下，由功能性单体和交联剂共聚反应而得。当模板分子被去除后，在高度交联的聚合物分子体系中，就会形成一个与模板分子在形状、尺寸及化学官能团互补的识别空腔，而这个空腔则可以从具有相似结构的混合物中选择性重新键合出模板分子，其选择性键合过程见图 1-1。

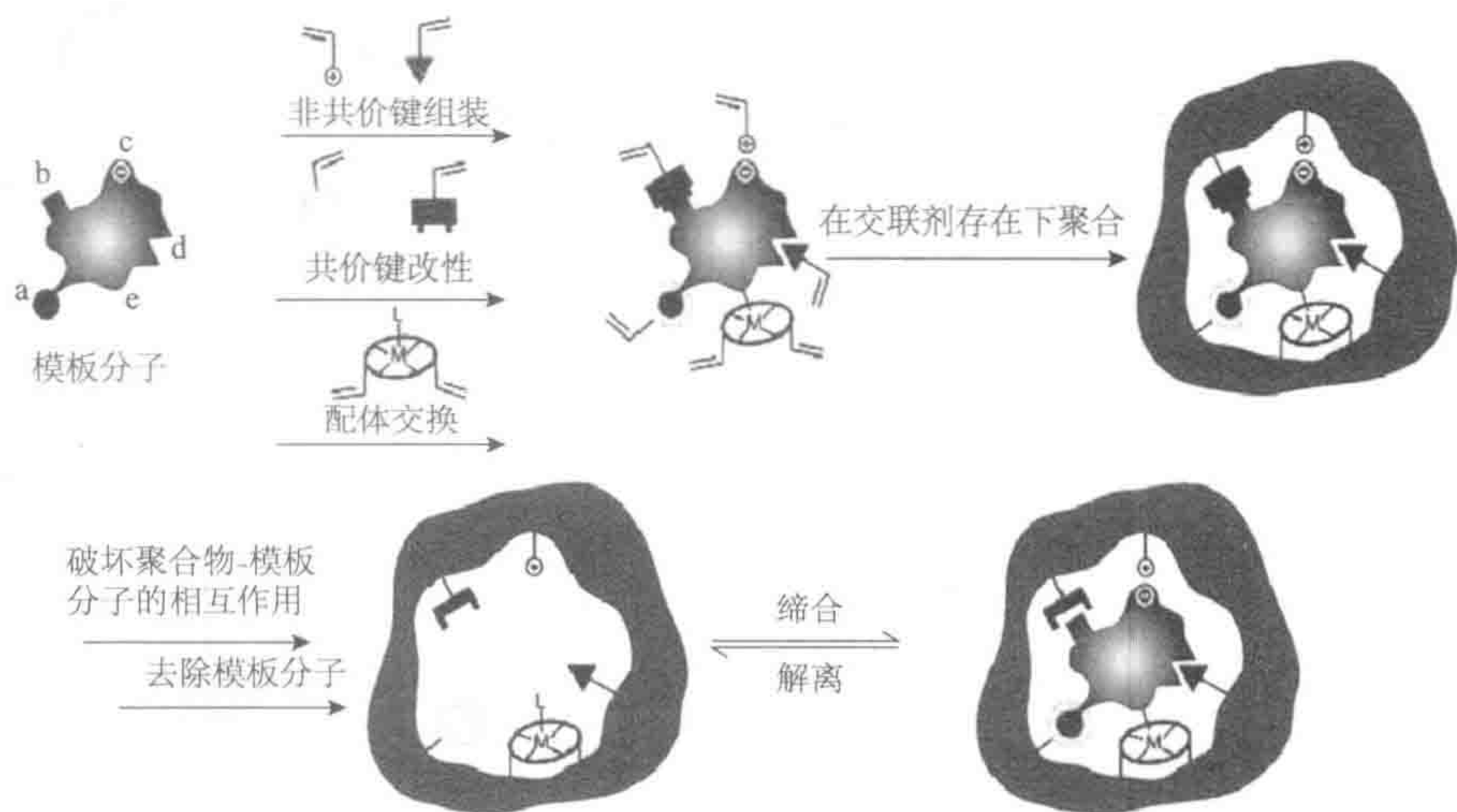


图 1-1 分子印迹过程示意图^[5]

在模板分子存在下,功能性单体与交联剂发生聚合反应形成 MIP 分子;模板分子与功能性单体的作用可以是共价键、非共价作用或配体交换;当模板分子去除后,所得到的 MIP 分子能够选择性重新结合模板分子或类似结构的化合物。

与其他识别体系相比, MIP 表现出很有前景的特性,如成本低,易合成,对复杂的化学与物理环境具有较高的稳定性,而且具有较好的可重复使用性能。因此, MIP 在很多领域如纯化与分离、手型识别、化学与生物传感以及催化等得到广泛应用。

模板与功能性单体之间的分子印迹的方式有两种:一种是基于可逆的共价键作用(发展于 Wulff^[6]),另一种是基于非共价键作用(由 Mosbach 提出^[7])。对于共价键印迹作用来说,模板分子与相应的单体(如 4-乙烯基苯基硼酸或 4-乙烯基苄胺)通过共价键键合在一起。聚合完成后,共价键被打断,然后将模板分子从聚合物中去除。通过 MIP 与客体分子的重新键合,在体系中重新形成相同的共价键。由于共价键有很强的稳定性,通过共价键印迹作用体系中键合位点分布更加均匀。但是,由于模板分子与功能单体之间必须有极快的可逆共价键作用才能重新形成相同的键合模式,因此共价键分子印迹法一般认为是一种灵活度较差的方法,故适合用于共价键印迹的模板分子非常有限。另外,由于共价键的强作用特性,体系要达到热力学平衡比较困难,因此键合与解离过程都很慢。与之相反,非共价键印迹则没有上述限制。在一个合适溶剂中,模板-单体通过多种相互作用(如氢键、离子作用、范德华力、 π - π 作用等)形成复合物。当聚合及模板去除后,功能化的聚合物基体可以通过相同的非共价键作用重新结合目标分子(模板),因此能够用于印迹的化合物种类大幅度得到拓宽。除了上述优势外,一个更重要的因素是这种方法比较简单,只需要将模板与单体放在合适的溶剂中即可。因此,目前非共价键印迹更加流行,已成为主流分子印迹技术。

有趣的是,当共价键合的模板分子去除后,也能得到非共价键合体系(这种方法被定义为半共价法,它是由 Whitcombe 等提出的^[8])。这种方法提供另外一种选择,特别是当模板分子与单体通过共价键结合,但是模板分子重新结合时是基于非共价键。其特征是最初共价键结合较紧密,而非共价键重新结合的操作条件则相对温和。

已经有很多化合物作为印迹模板来考察分子印迹技术实际应用的可行性。例如,药物、氨基酸、碳水化合物、蛋白质、核酸碱基、激素、杀虫剂、辅酶等成功地用作选择性识别的基体。目前分子印迹技术主要用于分离提纯(手性分离、底物选择性分离)、抗体/受体结合模拟物(竞争性配体结合分析、诊断性应用)、酶模拟/催化、生物传感器及位点诱导合成等,预期今后将在制备规模的分离、控制-释放基质以及平衡移动等领域得到广泛应用^[9]。

MIP 除了具有明显的识别性能外,它们的物理与化学特性也是很吸引人的。

这些材料对外部的降解因素都表现出明显的物理及化学惰性。因此, MIP 在机械应力、高温及高压下都表现出较高的稳定性, 而且耐酸、耐碱或耐金属离子, 另外, 它们能够在很多溶剂中表现出稳定性。聚合物的储存寿命也很长, 在环境温度下储存数年, 其性能不会明显下降。另外, 该类聚合物能够重复使用超过 100 次以上而不会散失其“记忆效应”(memory effect)。与自然界的生物识别体系(通常为蛋白质)相比, 这些性能都明显占优。

虽然分子印迹技术有很明显的优势和广泛的应用, 但是也伴随着许多问题, 如模板容易漏失、在水性介质中相容性差、结合效率较低以及传质速率较慢等。这些都是今后在研究中值得研究者逐步解决的问题。

参 考 文 献

- [1] Pauling L. A theory of the structure and process of formation of antibodies. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62: 2643-2657.
- [2] Wulff G, Sarhan A. The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates. *Angewandte Chemie International Edition*, 1972, 11: 341-342.
- [3] Vlatakis G, Andersson L I, Mueller R, et al. Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting. *Nature*, 1993, 361: 645-647.
- [4] Alexander C, Andersson H S, Andersson L I, et al. Molecular imprinting science and technology: A survey of the literature for the years up to and including 2003. *Journal of Molecular Recognition*, 2006, 19(2): 106-180.
- [5] Whitcombe M J, Kirsch N, Nicholls I A. Molecular imprinting science and technology: A survey of the literature for the years 2004-2011. *Journal of Molecular Recognition*, 2014, 27(6): 297-401.
- [6] Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates- A way towards artificial antibodies. *Angewandte Chemie International Edition*, 1995, 34(17): 1812-1832.
- [7] Mosbach K. Molecular Imprinting. *Trends in Biochemical Sciences*, 1994, 19(1): 9-14.
- [8] Whitcombe M J, Rodriguez M E, Villar P, et al. New method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: Synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117: 7105-7111.
- [9] Ramström O, Ansell R J. Molecular imprinting technology: Challenges and prospects for the future. *Chirality*, 1998, 10(3): 195-209.

第二章 用于制备分子印迹聚合物的试剂

一个典型的 MIP 分子的制备方案包括模板分子、功能性单体、引发剂、交联剂和溶剂(致孔剂)。由于聚合反应实际上会受到很多因素的影响如单体、交联剂、引发剂及溶剂种类及用量的影响,同时也会受到温度和聚合时间的影响,因此为了得到性能优越的 MIP,研究者尝试了很多方法对其聚合反应进行了优化。但是,选择合适的试剂仍然是分子印迹过程中最关键的一步。本节将对制备 MIP 的一些原料予以讨论。

第一节 模板分子

分子印迹的终极目标是制备出具有像生物受体一样亲和力和特异性的 MIP,以便它们能够在实际应用中替代那些生物受体。模板分子是分子印迹技术中最关键的因素,因为它在分子印迹过程中将其官能团通过组装并悬挂于功能单体上。一般来说,一个理想的模板分子应该满足以下三方面的要求^[1]:首先,它所含的官能团应该不会阻止聚合反应;其次,它应该在聚合反应时能够保持化学稳定;更为重要的是,它应该具有能够和单体分子形成复合物的官能团。目前,较小的有机分子(如药物、杀虫剂、氨基酸与多肽、核苷酸碱基、类固醇、碳水化合物)的印迹已经能够很好地实施。在聚合过程中,典型的活性模板分子都能够使用。而且在这些体系中,印迹结构(含结合位点的空腔)能够精准表征。

对于常规的分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)来说,一般选用较小的有机分子作为模板。但是对于较大的有机化合物如蛋白质、细胞,要实现其分子印迹仍然具有挑战性。最主要的原因是较大的模板分子的刚性较小,因此在印迹过程中很难形成一个明确或稳定的结合空腔。另外,对于类似于蛋白质的物质来说,当分子印迹聚合过程中受到热或光照处理时,它们二级或三级结构会受到影响或被破坏,结果会导致它们的重新结合很困难。到目前为止,MIT 已经能成功用于很多小的有机物的识别和检测。另外,一些离子-印迹聚合物(ion-imprinted polymer, IIP)也已经成功制备并且用于金属离子的选择性识别或富集。

一、有机分子

(一) 农药

能够用于识别和分离的农药主要有莠去津、2,4-二氯苯氧乙酸、苯并咪唑类杀菌剂等。

1. 莠去津

莠去津(atrazine)是一种三嗪类除草剂。其化学名称为 2-氯-4-乙氨基-6-异丙氨基-1,3,5-三嗪 (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine)，其结构见图 2-1。由于它能够降低作物损失和有效地去除杂草，因此，几十年来，它已广泛地应用于庄稼地、高尔夫球场及草坪中。经常能在井水、地下水和饮用水中检测出莠去津。短期或长期接触莠去津，会导致人的内分泌失调、神经病变以及癌变。因此，必须采取措施去控制这种除草剂，特别是要加强饮用水的监测。对于这类痕量除草剂的检测和分析，除了气/液相色谱外，MIT 是另外一种可供选择的手段，因为 MIT 具有耗时短及低成本的特点。

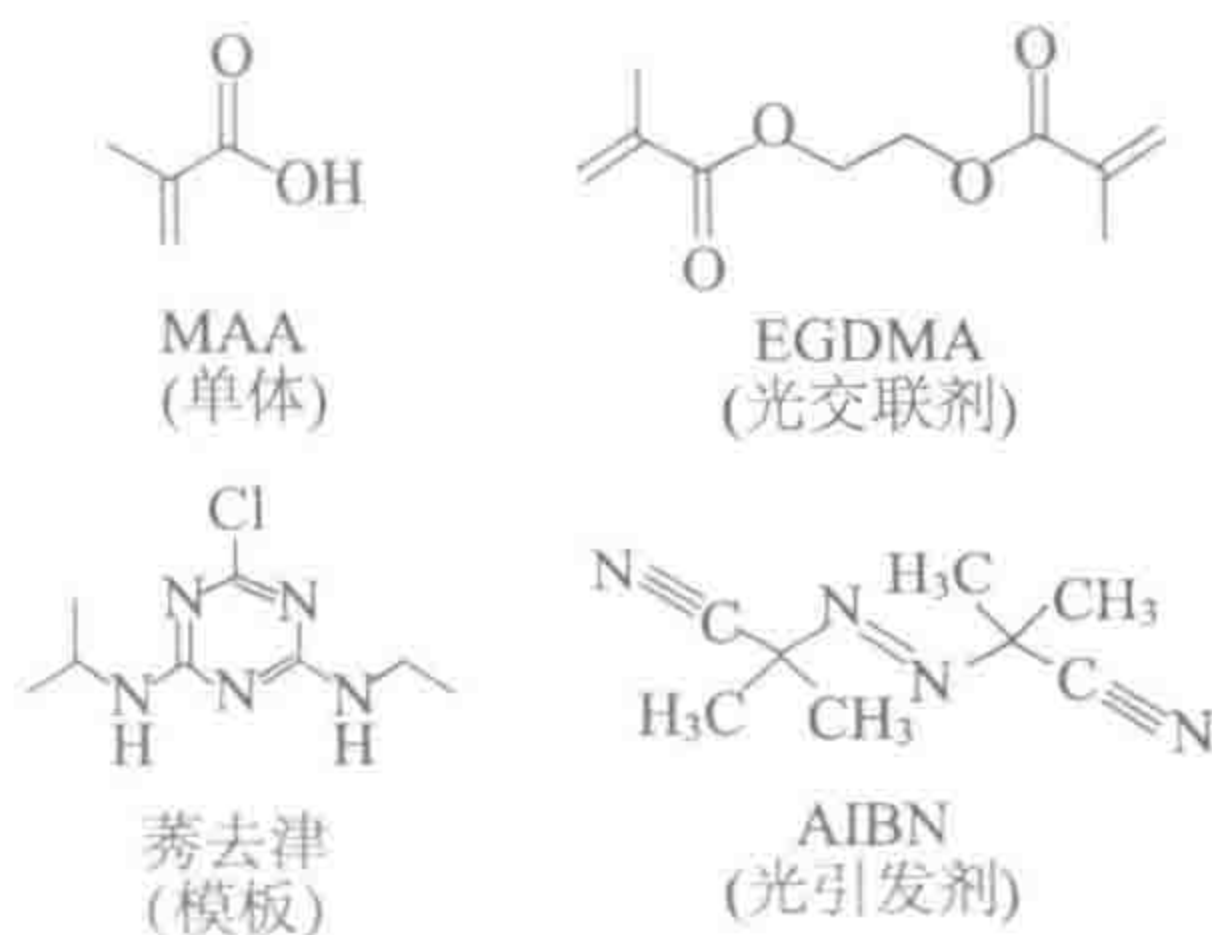


图 2-1 用于制备莠去津 MIP 的原料^[2]

为了制备适于莠去津检测的 MIP，研究者一般用甲基丙烯酸 (methacrylic acid, MAA) 或甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate, MMA)，二甲基丙烯酸乙二醇酯 (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA) 和偶氮二异丁腈 [2,2'-azobis (2-isobutyronitrile), AIBN] 作为原料，采用紫外或红外引发、热引发等手段制备 MIP。其中，紫外引发由于相对时间较短因而更广泛地采用。Yang 等^[2]采用软光刻 (soft lithography) 及紫外引发聚合的方法，成功地制备了含有聚 (MAA-EGDMA) 的 MIP 用于痕量莠去津的检测。

他们将 MAA (4 mmol/L)、莠去津 (1 mmol/L)、EGDMA (20 mmol/L) 溶解在 100 μ L 的 *N,N*-二甲基甲酰胺中，超声处理 15~20 min。加入 AIBN (1 mmol/L)，通 N_2 10 min，然后将混合物放在紫外灯 (370 nm, 36 W) 预固化一小段时间 (40~50 s)，得到合适黏度的印迹溶液，然后采用光刻工艺处理得到 MIP。同样不加模

板分子则得到非印迹聚合物(non-imprinted polymer, NIP)。其制备原料见图 2-1。

通过软光刻及紫外光引发的聚合过程可以用图 2-2 表示。从图 2-2 中可以看出,模板分子与单体通过氢键结合,当除去模板分子后,则在聚合物网络中形成相应的印迹空腔。

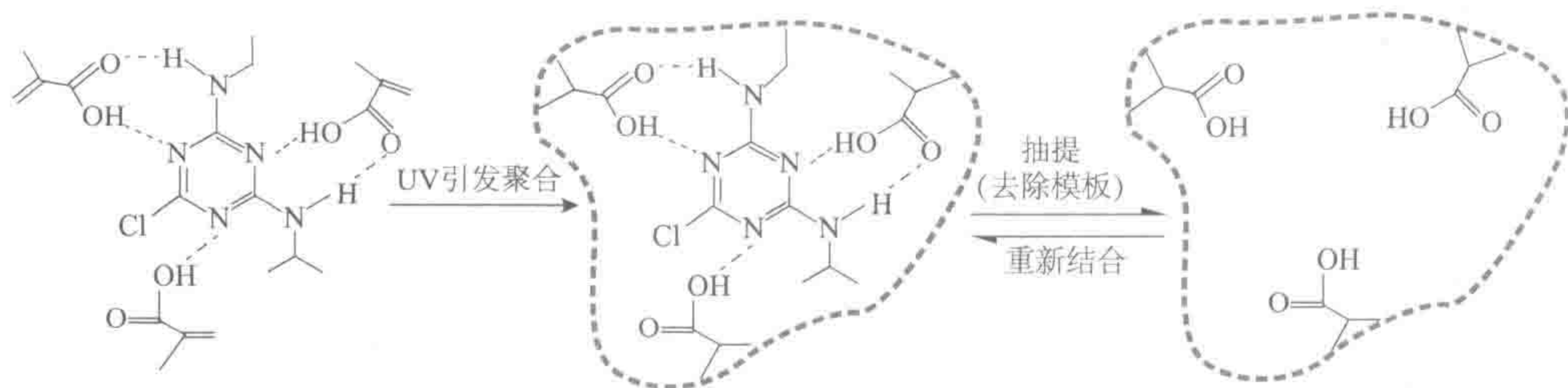


图 2-2 紫外引发制备的用于莠去津分离的 MIP 示意图^[2]

Djozan 和 Ebrahimi^[3]用类似的原料,采用热聚合的方式制备了一种用于莠去津分离 MIP,并将其制备成一种用于莠去津分离的固相微萃取(solid phase micro extraction, SPME)纤维。他们对其分离行为进行了研究,特别是考察了其 pH 效应。在 SPME 过程中,溶液的 pH、离子强度及萃取时间都会对目标分子的萃取效率有明显影响。他们特别考察了溶液的 pH 对莠去津萃取效率的影响。结果发现,对于 NIP 纤维来说,在所有 pH 条件下,其萃取效率都很低。但是,对于 MIP 纤维来说,随着 pH 的增加,其萃取效率则随之增加,当 pH 为 4~9 时,萃取效率达到一个平台。NIP 纤维与 MIP 纤维的萃取效率具有明显不同的 pH 效应,这表明模板与 MIP 纤维具有特殊的相互作用,而模板分子与 NIP 纤维则没有特殊的相互作用。

莠去津与 MAA 分子之间会形成一个双氢键,这被认为是形成结合位点结构的一个关键且必须的作用。MAA 分子的羧基既作为氢键的受体,也作为氢键的供体。羧基分别与莠去津分子上的氨基中的 H 和莠去津骨架上的 N 相互结合(图 2-3)。

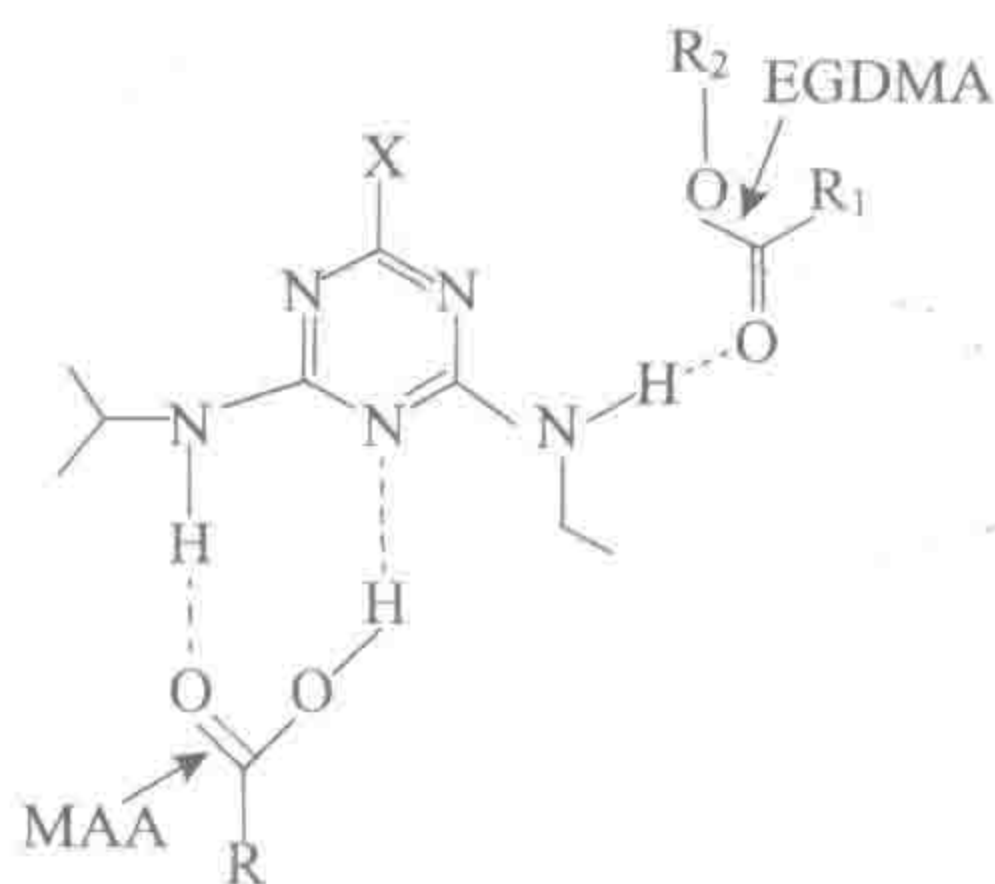


图 2-3 莠去津与 MAA 及 EGDMA 可能的分子间作用^[3]

MAA 的羧基同时是氢键的受体与供体

低 pH 时,其萃取效率较低,主要是因为此时聚合物的羧基和莠去津都处于质子化状态,也可解释为莠去津分子或 MAA 的羧基都直接与水合氢离子结合,而没有相互结合。高 pH 时,莠去津和 MAA 的羧基的离子状态更多,同样会导致其萃取效率较低。而 pH 在 4~9 时就会出现一个最优 pH 范围。

2. 2,4-二氯苯氧乙酸

2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D)是一种在世界范围内广泛使用的除草剂。由于在农业中大量的使用,而且没有适当的停用期,2,4-D 在粮食、蔬菜、水果、土壤及水源不断累积。正是由于持续过度使用,人们逐渐开始关注其对人类所产生的致癌和致畸作用。从健康角度考虑,农药残留联合专家会议(the Joint Meeting of Pesticide Residues, JMMR)批准了在食品中其残留的最大可接受值,如大米为 0.2 mg/kg、柑橘为 2 mg/kg、肉和鸡蛋为 0.05 mg/kg。因此,必须建立对 2,4-D 高灵敏度和高选择性的检测方法,从而保证食品安全。目前,主要检测手段有气相色谱、高效液相色谱、毛细管电泳和液相色谱-质谱联用技术。最近人们逐渐采用 MIT 对 2,4-D 实施检测与分离。

Liu 等^[4]以 2,4-D 作模板,用丙烯酰胺作功能单体、二甲基丙烯酸乙二醇酯作交联剂、甲醇作为致孔剂制备了一种检测 2,4-D 的 MIP。该法的线性动态范围为 167~4167 $\mu\text{g/kg}$,其相关系数为 0.9972,检出限($S/N=3$)为 50 $\mu\text{g/kg}$ 。该 MIP 的制备过程见图 2-4。

该体系采用单一无机-有机杂化前体作为水解溶液。与此同时,将 2,4-D 溶解在甲醇溶液中,而丙烯酰胺作为单体(便于与模板形成氢键)。首先,在引发剂和模板分子存在下,丙烯酰胺与二甲基丙烯酸乙二醇酯形成一个线型链状预聚物。然后,预聚物与无机-有机物杂化前体液混合,加热至 60℃,最终形成基于 2,4-D 印迹的无机-有机杂化整体柱。将模板分子洗脱后,该柱能够表现出对 2,4-D 具有特异性和亲和力,这是因为所形成的空腔与模板分子在空间上具有互补性,同时与其通过氢键能够形成多位点相互作用。

最近, Wang 等^[5]发展了一种可以通过可视化识别和检测 2,4-D 的分子印迹材料。该体系通过在二氧化硅纳米粒子中嵌入绿色硝基苯噁二唑(nitrobenzoxadiazole, NBD)荧光和红色的量子点(quantum dot, QD)作为信号源形成了比率荧光传感器。采用二氧化碳纳米粒子作为支撑材料主要基于以下两点:①它是透明的且有惰性,可以避免红色的 QD 与外界分析物直接接触,进而可以为比率检测提供可靠的参比信号;②其表面可以用烷氧基硅烷通过偶联反应对其表面改性。这样就可以用红色 QD 嵌入的纳米二氧化硅作为核,而印迹的壳则是用 2,4-D 作为模板、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyl

triethoxysilane, APTES) 作为功能单体、正硅酸乙酯 (tetraethoxysilane, TEOS) 作为交联剂、NBD 则作为信号单元, 通过溶胶-凝胶法制备而得, 其制备过程示意图见图 2-5。

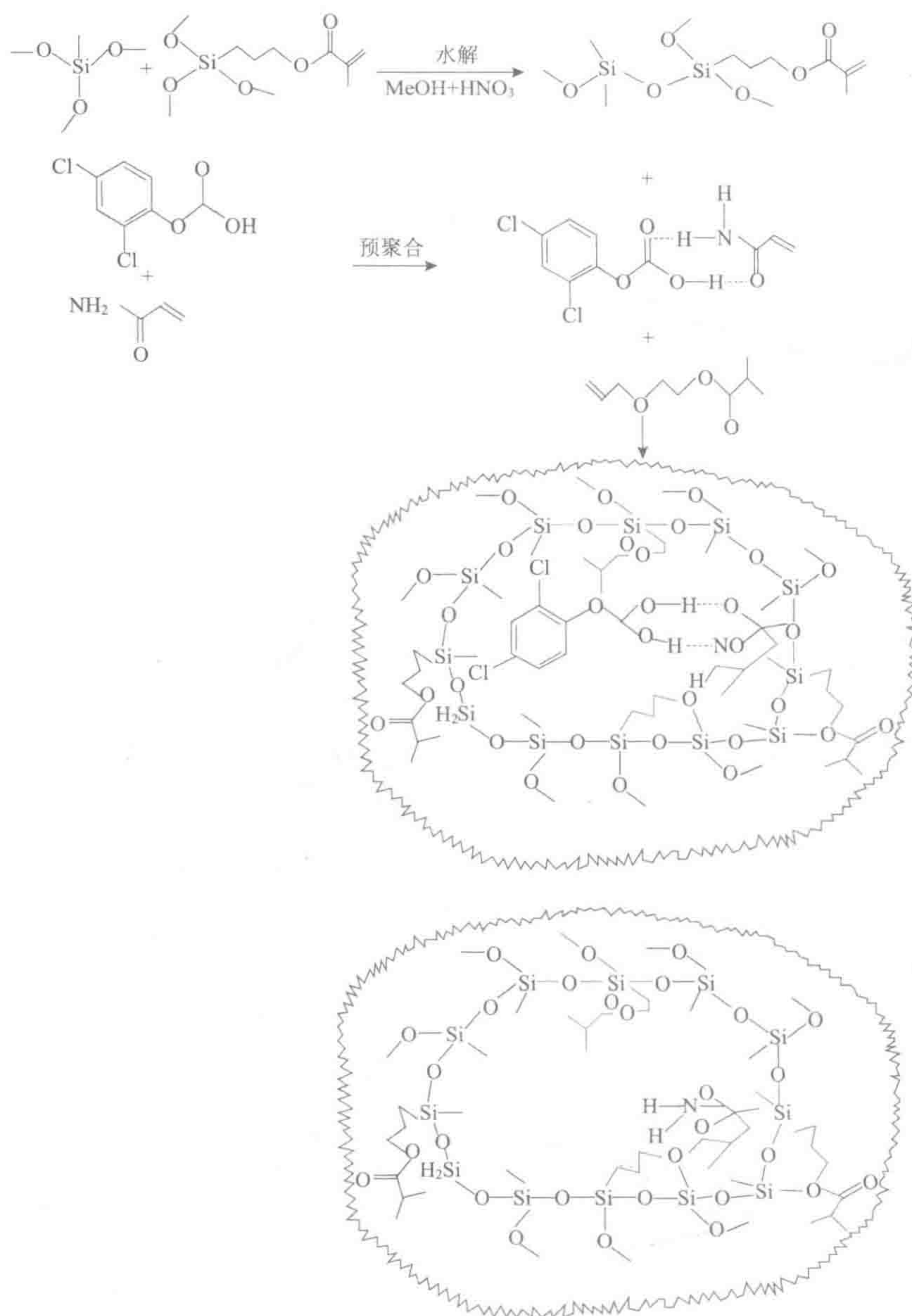


图 2-4 基于 2,4-D 印迹的无机-有机杂化整体柱制备过程^[4]

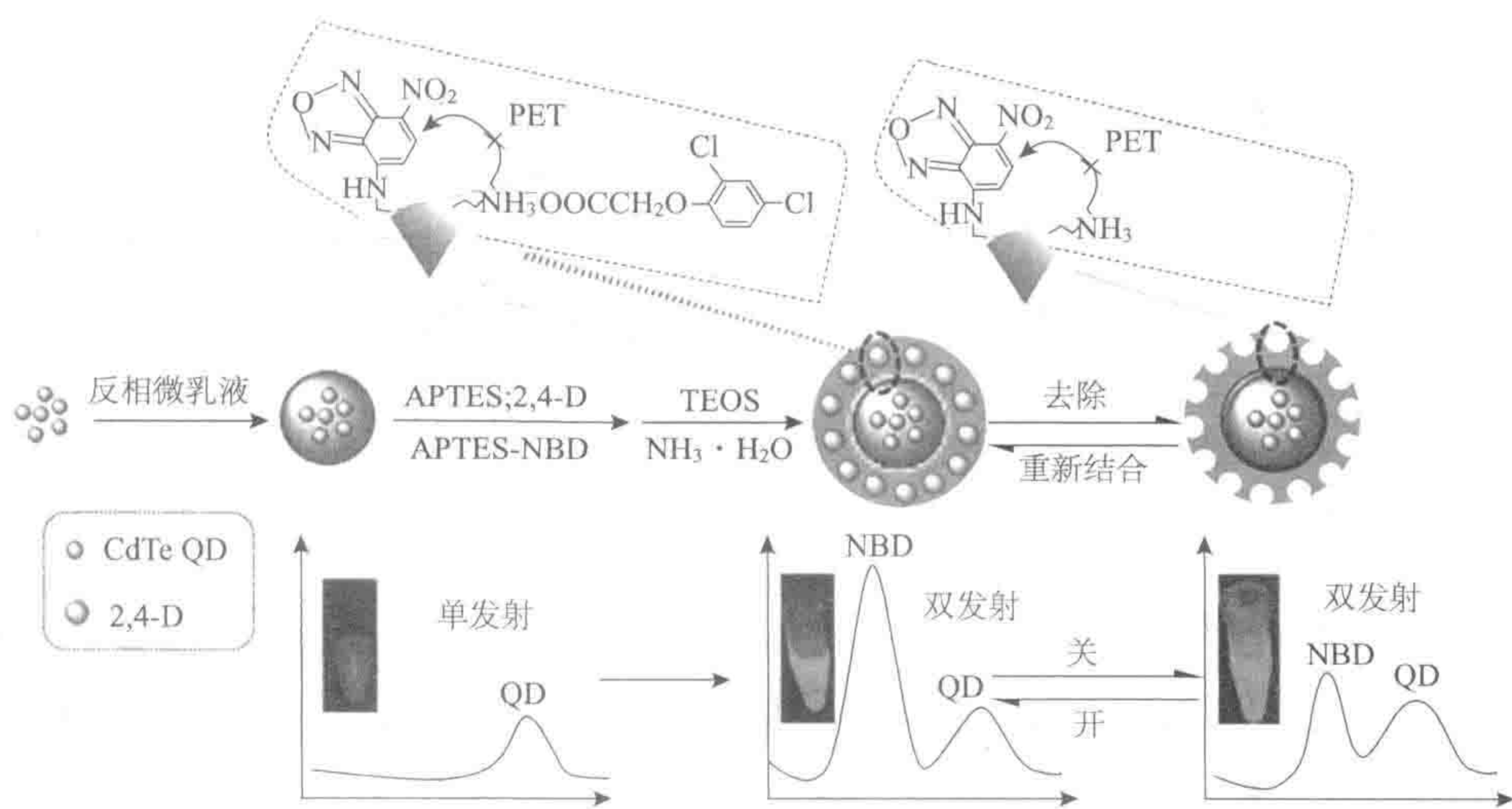


图 2-5 QD@SiO₂@NBD@MIP 的制备过程示意图及可能的检测原理^[5]

从图 2-5 可以看出，首先在水相制备了红色 CdTe 的 QD，然后通过反相乳液方法在室温制备了 QD@SiO₂ 纳米粒子。所得 QD@SiO₂ 纳米粒子在紫外灯下有强烈的荧光效应，而且在约 655 nm 处有一个最大值。红色的 QD 完全被嵌入 SiO₂ 纳米粒子中，这样可以避免与外面的 2,4-D 直接接触，从而为比率检测提供一个稳定的参比信号。然后，2,4-D 印迹壳则是通过简单的溶胶-凝胶聚合法制备而得（APTES 作为功能单体、TEOS 作为交联剂、APTES-NBD 共轭体作为信号识别单元）。当 APTES 和 NBD 同时固定在二氧化硅纳米粒子表面时，在 APTES 上富电子的氨基与 NBD 缺电子的芳香环产生电荷转移。通过光诱导电子转移过程，NBD 的荧光被初级胺上的 N 原子部分猝灭。在 2,4-D 存在的情况下，在氨基与羧基之间形成氢键，所形成的正电荷胺（—NH₃）⁺会有效地降低 N 原子的供电子能力，这样就会关闭光诱导电子转移的通道，从而导致荧光强度大幅度提高且在 535 nm 处观察到极大值（图 2-5）。

随着 2,4-D 的浓度增加，NBD 的绿色荧光增加，但是 OD 的红色荧光效应则不变（能够作为一个稳定的内参比）。因此，QD@SiO₂@NBD@MIP 双发射强度比（ I_{535}/I_{655} ）逐渐增加。这样，随着 2,4-D 的增加，QD@SiO₂@NBD@MIP 传感器的荧光强度比率表现出明显变化，从橘红向绿色呈现清晰而连续变化。因此可以在紫外灯激发下，用肉眼很方便地观察，从而方便用于 2,4-D 的检测。

3. 苯并咪唑类杀菌剂

苯并咪唑类化合物（图2-6）广泛用作驱虫药以防止寄生虫的感染，同时也大量用作杀菌剂防止庄稼在储存与运输中损坏。过去多年的大规模使用导致其在环境

中大量积累，进而污染水源。欧盟水框架指令 (European Water Framework Directive, EWFD) 提出了一个天然水中苯并咪唑类化合物的最大浓度为0.1 μg/L，所有农药的总浓度不超过0.5 μg/L。

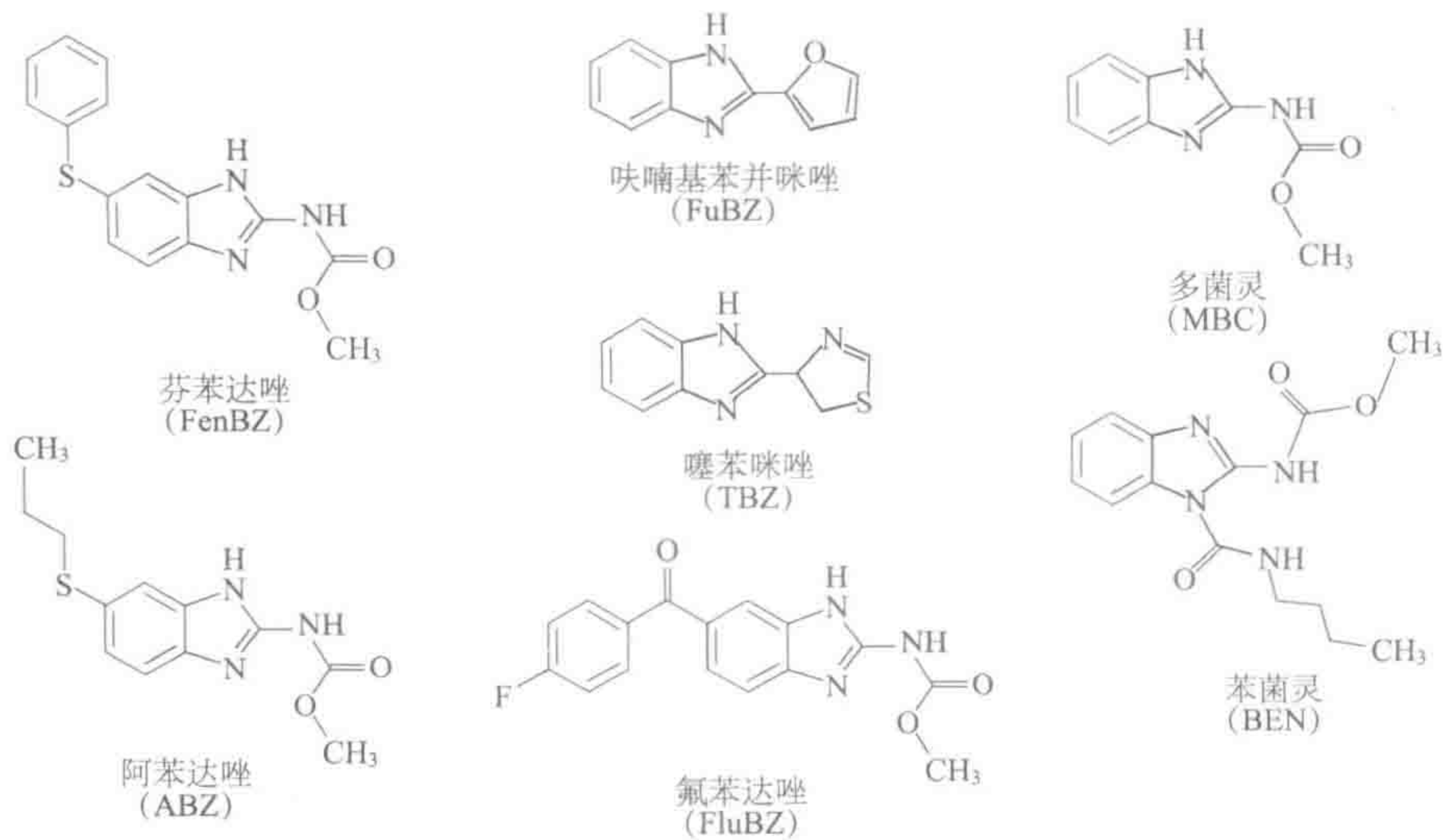


图 2-6 部分苯并咪唑类化合物的结构式

Turiel 等^[6]通过沉淀聚合的方法制备了噻苯咪唑分子印迹聚合物，他们采用噻苯咪唑为模板、甲基丙烯酸为功能单体、二乙烯基苯-80 为交联剂、丙烯腈/甲苯为共溶剂。研究表明，对于分子印迹聚合物来说，沉淀聚合是一种常规方法，而且如果要制备聚合物颗粒(聚合物微球)，沉淀聚合是一种不可多得的方法。早期

研究表明，可以得到直径约 1 μm 的聚合物微球。后来，通过控制条件可以得到直径 5 μm 的微球。对于要应用于固相萃取 (solid-phase extracton , SPE) 和 高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 分析来说，这种尺寸是令人心动的。通过调节致孔剂的极性可以得到合适的聚合物尺寸和聚合物网络的孔径尺寸。因此，他们通过使用丙烯腈/甲苯混合物溶剂，可以很方便地得到平均直径约为 5 μm 的微球。图 2-7 为所得 MIP 的扫描电子显微镜照片。可以看出，所得产物为球形，而且尺寸分布比较窄，适合用作 HPLC 的固定相。

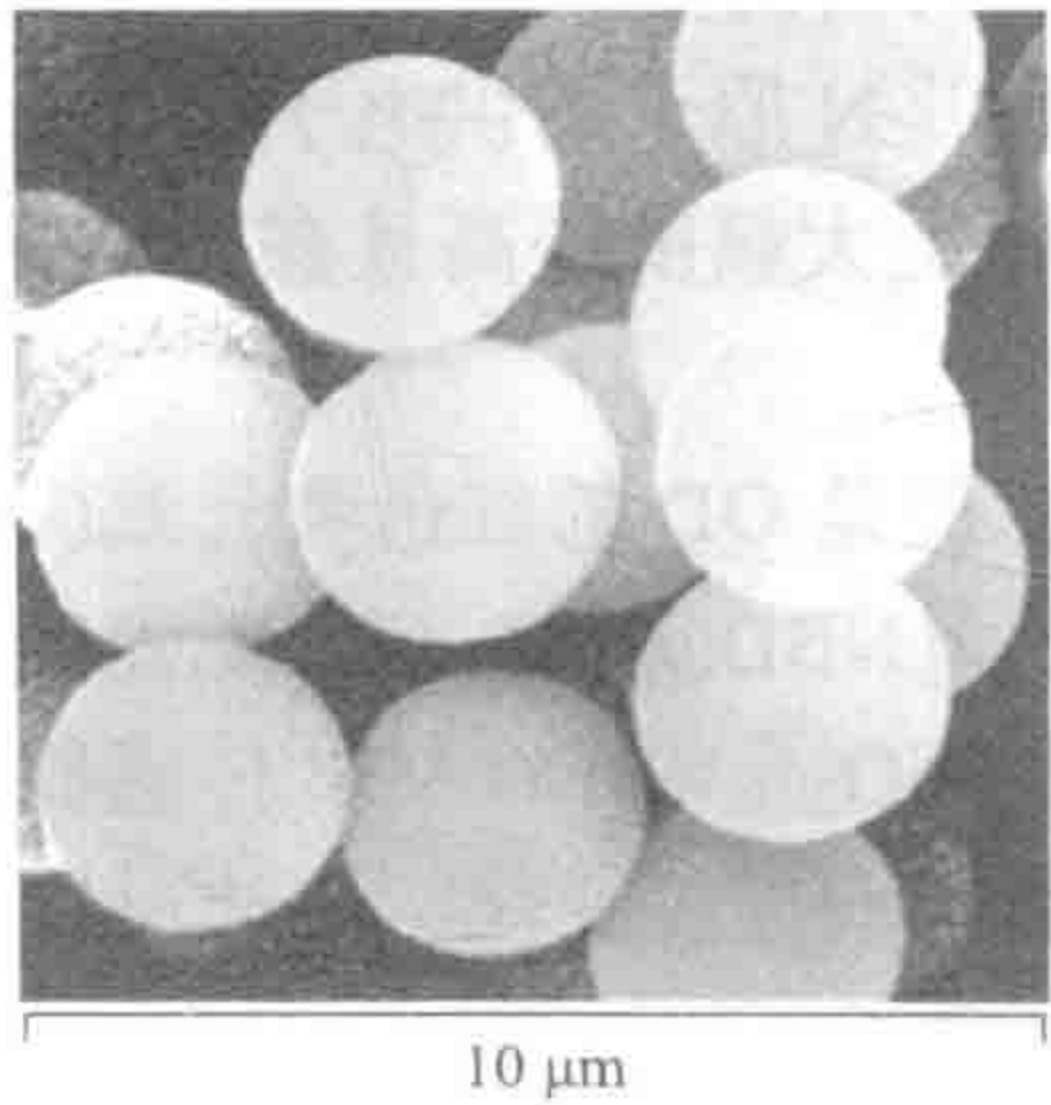


图 2-7 用沉淀聚合制备的噻苯咪唑 MIP 的扫描电子显微镜照片(放大 5000 倍)^[6]