

# 香草醛分子印迹聚合物微球的合成及表征

孙智纯, 王兵, 单娟娟, 司汇通

(天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地, 天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387)

**摘要:** 香草醛作为食品中一种重要的调味剂, 可以从热带兰花香荚兰的种子中找到。本文以香草醛(VAN)为模板分子,  $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)为功能单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂, 二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 分别采用沉淀聚合、悬浮聚合、本体聚合制备了香草醛分子印迹聚合物(微球)(MIPs)。通过紫外光谱(UV)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)研究了模板分子与功能单体之间的相互作用和最佳配比, 利用透射电子显微镜考察了分子印迹聚合物的微观形貌。采用平衡和等温吸附实验对印迹聚合物的吸附性能进行了研究。实验表明, MAA与VAN之间通过氢键相互作用, 沉淀聚合制备的MIPs具有均匀规则的球状结构, 且表现出对VAN更好的结合能力, 具有较高的特异识别性。

**关键词:** 香草醛; 沉淀聚合; 分子印迹聚合物微球; 特异性识别

文章编号: 1673-9078(2015)9-132-137

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.9.022

## Preparation and Characterization of Vanillin Molecularly Imprinted Polymer Microspheres

SUN Zhi-chun, WANG Bing, SHAN Juan-juan, SI Hui-tong

(State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China.)

**Abstract:** Vanillin is an important flavoring agent that is mainly obtained from the seedpods of the tropical orchid, *Vanilla planifolia*. Molecularly imprinted polymer microspheres (MIPs) were synthesized by precipitation polymerization, suspension polymerization, and bulk polymerization using vanillin as the template molecule, methacrylic acid (MAA) as the functional monomer, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as the cross-linker, and dimethyl sulfoxide as the solvent. The interaction between vanillin and MAA of vanillin in MIPs and the best molar ratios were studied using UV spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). In addition, their microstructure was observed by transmission electron microscopy (TEM). Equilibrium adsorption and isothermal adsorption experiments were carried out to investigate the vanillin-binding capacities of the polymers. The results indicated that MAA and vanillin interacted via hydrogen bonding. Furthermore, the MIPs synthesized by precipitation polymerization were regularly shaped and had relatively high specificity for the recognition of vanillin.

**Key words:** vanillin, precipitation polymerization, molecularly imprinted polymer microspheres, specific recognition

分子印迹思想源于抗原抗体特异性结合<sup>[1]</sup>, 通过该技术制备出的分子印迹聚合物(MIP)是一种以印迹分子为模板制备的对印迹分子具有特殊记忆功能和独特识别能力的新型仿生高分子材料<sup>[2]</sup>, 具有构效预定性、特异识别性和广泛适用性等优点, 在众多领域受到广泛关注<sup>[3-5]</sup>。通常, MIP的制备过程主要包括以下三个步骤<sup>[6-8]</sup>: ①通过非共价键或共价键的相互作用, 模板分子与带有特殊功能基团的功能单体结合, 调整

收稿日期: 2014-11-12

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(13JJCQNJ C02600)

作者简介: 孙智纯(1990-), 男, 研究生, 从事分子印迹方向研究

通讯作者: 王兵(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事分子识别膜材料研究

空间取向, 形成模板-单体主客体配合物; ②在引发剂、光或热的引发下, 加入交联剂与功能单体进行共聚, 在高度交联的高分子母体中固定该配合物; ③聚合物网络固定形成后, 反应结束, 通过化学或物理方法将模板分子洗脱出来, 所得的刚性聚合物结构中便印迹下了与模板分子完全匹配的三维空穴, 即识别位点。印迹空穴中排列着精确的单体功能基团, 对模板分子表现出特异的结合和识别能力。

香草醛(3-甲氧基-4-羟基苯甲醛, Vanillin)又名香兰醛、香茅醛或香兰素, 是香子兰花荚中的典型香味物质, 在食品、香料和医药等领域得到广泛的应用, 如香草醛可用于化妆品的香精和定香剂, 也可作为食

品香料和调味剂,也为抗癫痫药。目前,香草醛的工业化生产主要采用化学合成法,其中愈创木酚法(乙醛酸法)是最常用的方法之一,但我国目前只有少数厂家采用这种方法,原因是国内生产的乙醛酸价格相对较高,生产过程繁琐,且有一些关键技术如废水回用(1t香草醛约产生20t的废水)等问题尚未得到较好的解决<sup>[9]</sup>,对于后期香草醛的分离和提纯,国内外现常采用的方法主要有:超临界CO<sub>2</sub>萃取法、树脂吸附分离法<sup>[10]</sup>、有机溶剂抽提<sup>[11]</sup>等方法,上述分离提纯法的效果均不是很好,若要得到纯度更高的香草醛,还需多次结晶、蒸馏,无机盐使用过多,这就难免会产生大量难处理的无机废液。随着人们环保意识的日益提高,生产中排放的大量废液已成为阻碍香兰素生产的重要因素之一。因此,为了便于香草醛的提取和使用,有必要研制一种既环保又高效的且对香草醛具有专一性吸附的固相萃取材料。

本文以香草醛(VAN)为模板分子, $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,二甲基亚砷(DMSO)为溶剂,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,分别采用沉淀聚合法、悬浮聚合法和本体聚合法合成了香草醛分子印迹聚合物(微球)。实验中考察了功能单体用量、印迹机理以及印迹聚合物的微观形貌,确定了最佳的制备方法。采用紫外光谱、红外光谱、透射电镜对印迹聚合物进行表征,并研究了印迹聚合物的吸附性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

香草醛(VAN),纯度99%,成都贝斯特试剂有限公司; $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA),使用前需减压蒸馏除去阻聚剂,天津市化学试剂研究所;乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA),广州谛科复合材料技术有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN);二甲基亚砷(DMSO)、乙酸、聚乙烯醇(PVA),天津市北方天医化学试剂厂;甲醇,天津市风船化学试剂科技有限公司。

UV-1200型紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司);Tensor-37型傅里叶变换红外光谱仪(德国Bruker公司);H-7650型透射电子显微镜(日本日立公司);HY-8回旋式大容量振荡器(金坛市金南仪器制造有限公司);TG16-WS(1650D)高速离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司);KH5200DB型数控超声波清洗器;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器;真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

### 1.2 紫外光谱研究

以DMSO为溶剂,固定VAN的浓度为5 mmol/L,逐渐增加MAA的量,配制VAN和MAA配比为1:0、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7的混合溶液,将以上溶液在室温下振荡4h,使其充分作用,取下静置一段时间后,在200~400 nm的波长范围内,以相应浓度的MAA溶液做参比,检测VAN紫外光谱变化。

### 1.3 分子印迹聚合物的合成

#### 1.3.1 沉淀聚合法

准确称取0.1522 g (1 mmol)模板分子VAN,溶于80 mL DMSO中,加入0.34 mL (4 mmol)功能单体MAA,于室温下振荡1h,使功能单体和模板分子充分作用,再加入一定量的交联剂EGDMA和适量的引发剂AIBN,通入氮气30 min后密封,在氮气保护下置于集热式恒温加热磁力搅拌器中,于50℃恒温恒速搅拌,热引发聚合24h,离心得到白色分子印迹聚合物微球。将得到的聚合物微球放在索氏提取器中用甲醇/乙酸(V/V=9:1)的溶液抽提,洗脱模板分子,直至回流溶液中用紫外光谱检测不到VAN为止,然后再用甲醇重复洗涤数次,以除去残留的乙酸,最后放入真空干燥箱中干燥待用。空白分子印迹聚合物的制备除不加模板分子VAN外,其余步骤同上。

#### 1.3.2 悬浮聚合法

称取2 g PVA溶于80 mL去离子水中,将0.1522 g (1 mmol)模板分子VAN和0.34 mL (4 mmol)功能单体MAA超声溶于7 mL DMSO后加入到PVA溶液中,加入一定量的交联剂EGDMA和适量的引发剂AIBN,通入氮气30 min后密封,在氮气保护下置于集热式恒温加热磁力搅拌器中,于60℃恒温恒速搅拌,热引发聚合24h,离心得到白色分子印迹聚合物微球。将得到的聚合物微球放在索氏提取器中用甲醇/乙酸(V/V=9:1)的溶液抽提,洗脱模板分子,直至回流溶液中用紫外光谱检测不到VAN为止,然后再用甲醇重复洗涤数次,以除去残留的乙酸,最后放入真空干燥箱中干燥待用。空白分子印迹聚合物的制备除不加模板分子VAN外,其余步骤同上。

#### 1.3.3 本体聚合法

将0.1522 g (1 mmol)模板分子VAN和0.34 mL (4 mmol)功能单体MAA溶于60 mL DMSO中,待混合均与后加入一定量的交联剂EGDMA和适量的引发剂AIBN,通入氮气密封,于50℃恒温水浴锅中,恒温热引发聚合24h,得白色块状聚合物。将其烘干

后研磨粉碎过 200 目筛,得到的聚合物放在索氏提取器中用甲醇/乙酸 (V/V=9:1) 的溶液抽提,洗脱模板分子,直至回流溶液用紫外光谱检测不到 VAN 为止,然后再用甲醇重复洗涤数次,以除去残留的乙酸,最后放入真空干燥箱中干燥待用。空白分子印迹聚合物的制备除不加模板分子 VAN 外,其余步骤同上。

#### 1.4 红外光谱研究

将洗脱前后的印迹聚合物 MIP、空白印迹聚合物 NIP 及模板分子 VAN 用 KBr 压片法制样,在 Tensor-37 型傅里叶变换红外光谱仪上扫描各聚合物的红外谱图。

#### 1.5 透射电镜分析

将聚合物加入到无水乙醇中,配制成一定浓度的悬浮液,于超声振荡器中超声分散 30 min,然后用捞样法和点样法,迅速地将粉末样品挂到透射样品专用铜网上,放置 24 h,待乙醇完全挥发后利用透射电镜进行观察。

#### 1.6 分子印迹聚合物的吸附行为研究

##### 1.6.1 分子印迹聚合物的吸附动力学实验

分别称取 10 份等量的 MIP 和 NIP 各 10 mg,每份各加入 5 mL 浓度均为 2 mmol/L 的 VAN-DMSO 溶液,于室温下分别振荡一定时间 (15、30、45、60、75、90、120、150、180、240 min) 后,将各时刻混合液转移到离心机中离心 15 min,取 1 mL 的上清液用 DMSO 稀释到 5 mL,使用紫外分光光度计以 DMSO 为参比在最大吸收波长处测定溶液的吸光度。按照标准曲线法定量确定 VAN 的平衡浓度,平行测定 3 次取平均值,根据结合前后溶液中 VAN 浓度的变化,由公式 (1) 计算聚合物在不同时间内对 VAN 的结合量  $Q$ ,绘制结合量  $Q$  与吸附时间  $t$  为关系的吸附动力学曲线。吸附底物后的 MIP 和 NIP,按照除去印迹分子的方法洗去底物,干燥后可重复使用。

$$Q = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m} \quad (1)$$

其中  $Q$  为分子印迹聚合物对 VAN 的结合量 ( $\mu\text{mol/g}$ );  $c_0$  为 VAN-DMSO 溶液的初始浓度 ( $\text{mmol/L}$ );  $c_t$  为测试时 VAN-DMSO 溶液的平衡浓度 ( $\text{mmol/L}$ );  $V$  为所用的测试溶液的体积 ( $\text{mL}$ );  $m$  为分子印迹聚合物的质量 ( $\text{g}$ )。

##### 1.6.2 分子印迹聚合物的等温吸附实验

分别称取每份 10 mg 的 MIP 和 NIP 于 10 个 25 mL 具塞锥形瓶中,分别加入 (0.25、0.5、0.75、1、2、3、4、5、6、7 mmol/L) VAN-DMSO 标准溶液各 5 mL,

恒温振荡 12 h 后,均转移到离心试管中,在 4500 r/min,离心 15 min,静置后,取上清液同样使用紫外分光光度计以标准曲线法定量确定 VAN 的平衡浓度,根据结合前后溶液中 VAN 浓度的变化,计算聚合物对不同浓度 VAN 的吸附量,再根据  $Q$  值绘制 VAN 与聚合物的结合等温线。吸附底物后的 MIP 和 NIP,按照除去印迹分子的方法洗去底物,干燥后可重复使用。

#### 1.6.3 分子印迹聚合物微球的选择性吸附性能研究

称取每份 10 mg 印迹聚合物置于 25 mL 具塞锥形瓶中,分别加入 5 mL 2 mmol/L 的不同底物香草醛、阿魏酸和萘普生的 DMSO 溶液,放入恒温振荡器上于室温下振荡 5 h,按照上述方法测定印迹聚合物对底物的结合量,分别求出静态分配系数  $K$  及分离因子  $\alpha$ ,考察不同底物的吸附选择性。其计算公式 (2) 为:

$$\alpha = \frac{K_i}{K_j} \quad K = \frac{C_p}{C_s} \quad (2)$$

公式 (2) 式中:  $C_p$ -聚合物结合底物的浓度,  $\mu\text{mol/g}$ ;  $C_s$ -选择性吸附后底物的平衡浓度,  $\text{mmol/L}$ ;  $j$ -底物分子,并且规定  $i$  与  $j$  相同时,  $\alpha$  值为 1;  $i$ -模板分子

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外光谱分析

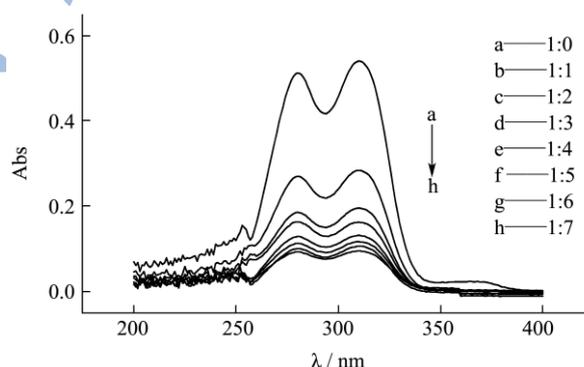


图 1 VAN 与 MAA 不同摩尔比的紫外光谱图

Fig.1 UV-Vis spectra of Vanillin and MAA with different ratios in DMSO

固定 VAN 的浓度不变, 渐增 MAA 的浓度, 得到一系列紫外吸收光谱图, 如图 1 所示。具体表现为, 加入功能单体的比例越大, 吸光度越低, 说明模板分子与功能单体间存在作用力, 且这种作用力越强, 剩余的 VAN 的含量就越少。通过在图 1 中比较最大吸收波长处的吸光度时发现, 当模板分子与功能单体的摩尔比大于 1:4 时, 继续增加功能单体的量, 吸收峰的强度变化不明显。这说明了在一定范围内, 增大功能单体的比例, 可有效促进模板分子与功能单体间自

组装过程的进行,但其比例不是越大越好。这是因为,一方面,功能单体浓度过大容易产生非组装的功能单体的残基,会造成印迹聚合物中出现增多的非选择性结合位点,而选择性识别位点反而降低的现象;另一方面,功能单体过量的话易发生自身缔合,导致无法准确固定并形成印迹位点,增大印迹聚合物内部吸附传质阻力。因此,为得到足够识别效率和稳定的印记聚合物,本实验中选用的模板分子与功能单体的摩尔比为 1:4。

## 2.2 合成聚合物的红外光谱分析

根据红外光谱图中各吸收峰的位置、强度、形状可以确定被检测化合物的官能团和化学键,因此利用各聚合物的红外光谱图,我们可以进一步研究模板分子与功能单体之间发生作用的官能团以及聚合物结构。图 2 是洗脱前印迹聚合物(a)、模板分子香草醛(b)、洗脱后印迹聚合物(c)、空白印迹聚合物(d)的红外光谱图。在 VAN 的红外光谱中(图 2b),  $3200\text{ cm}^{-1}$  左右是 -OH 的伸缩振动吸收峰,  $1670\text{ cm}^{-1}$  左右是醛基的伸缩振动吸收峰,  $1260\text{ cm}^{-1}$  左右是酚羟基的弯曲振动吸收峰。在未除去模板分子的 MIP 的红外光谱(图 2a)中可以看出,原模板分子 VAN 在  $1670\text{ cm}^{-1}$  处的 C=O 结构伸缩振动吸收峰谱带向高波数段移动至  $1730\text{ cm}^{-1}$  左右,表明 VAN 分子中的 C=O 基团可能与 MAA 中的 COOH 上的氢原子形成了氢键的一个结合位点;原模板分子 VAN 上  $3200\text{ cm}^{-1}$  处的 -OH 伸缩振动吸收峰蓝移到  $3400\text{ cm}^{-1}$  左右,这个变化说明 VAN 与 MAA 分子间产生了较强的分子间作用力,结果表明 VAN 结构中的 -OH 和 MAA 结构中的 C=O 可能发生了较强的氢键作用,这些结果与上述紫外光谱分析结果一致。另外,由图 2c 和图 2d 可知,洗脱后的 MIP 和 NIP 的红外光谱特征基本一样,说明 MIP 中的模板分子 VAN 被洗脱,留下了与其官能团相匹配的空穴结构。

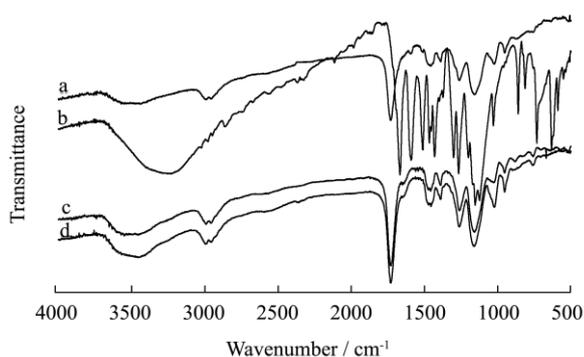


图 2 不同聚合物的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of polymers

注: (a)MIP before elution; (b) Template molecule; (c) MIP

after adsorption; (d) NIP 。

在溶剂 DMSO 中,印迹分子 VAN 与功能单体 MAA 通过氢键发生作用。氢键是超分子体系中最普遍的一种超分子弱相互作用力,也是超分子识别和自主装中最重要的一种分子间相互作用,强度介于化学键和范德华力之间。通过向体系中加入交联剂 EGDMA 和引发剂 AIBN 后脱氧,进行热聚合反应,便形成了高度交联的具有三维网络结构的高分子聚合物,之后进行索氏提取,将模板分子从高分子中移去,由于氢键具有高度的取向性、丰富的形式和可预见性,这样在聚合物内部便形成了大量的空腔结构,它们的形状以及空腔内各官能团的位置都与所使用的印迹分子互补,可以与印迹分子发生特异性识别作用。因此,由紫外光谱,红外光谱及其这几种物质的结构可以推断出香草醛分子印迹聚合物的印迹机理及合成路线如图 3 所示:

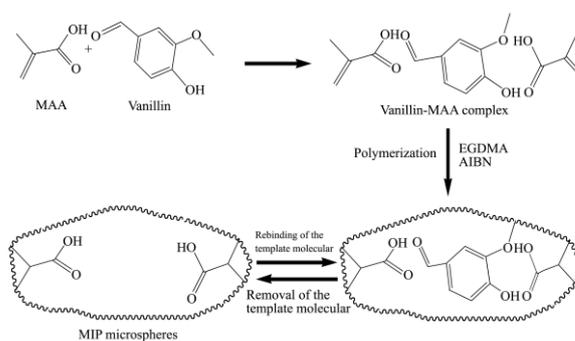


图 3 香草醛分子印迹聚合物印迹机理图

Fig.3 Schematic diagram of Vanillin molecular imprinting process

## 2.3 香草醛印迹聚合物的透射电镜分析

分子印迹聚合物合成过程中,溶剂和交联剂发挥着极其重要的作用,不同的合成方法中,溶剂和交联剂的用量也不尽相同,这在一定程度上影响着聚合物的微观结构。

图 4 为采用不同方法合成的印迹聚合物的电镜照片。其中,图 4a 和图 4b 为沉淀聚合合法合成,图 4c 和图 4d 为悬浮聚合合法合成,图 4e 和图 4f 为本体聚合合法合成。从图中可以看出,不同聚合方法合成的印迹聚合物具有不同的结构形态。本体聚合合法合成的印迹聚合物为外形不规整、大小不均匀的块状结构。聚合物经研磨后被破坏,且易发生粘连。同时,致密结构也造成模板分子在聚合物中被严重包裹,难以被洗脱,在结合过程中也会造成模板泄露的问题,影响结合效果。宏观上表现为聚合物坚硬且密实,研磨费力;利用悬浮聚合合法在一定条件下聚合可得到类似球状结构,但球形不整,分散不均一,且制备过程中通常要

加入分散剂, 组分复杂; 沉淀聚合法生成的印迹聚合物不溶而彼此分散, 且不需要向反应体系中添加分散剂, 组分简单, 制得的印迹聚合物粒径均匀呈球状结构, 是制备香草醛印迹聚合物较好的方法。实验过程表明, 沉淀聚合成球的过程主要途径三个阶段: 首先引发剂引发聚合, 生成可溶于连续相的线型和带支链的低聚物; 然后随着低聚物分子链的增长, 其在连续相中的溶解度降低, 当达到临界链长时, 发生相分离从连续相中沉淀出来, 形成聚合物核; 最后聚合物核之间通过相互碰撞、聚集, 并不断吸收单体、自由基和低聚物而长大, 最终在溶液中形成聚合物微球。

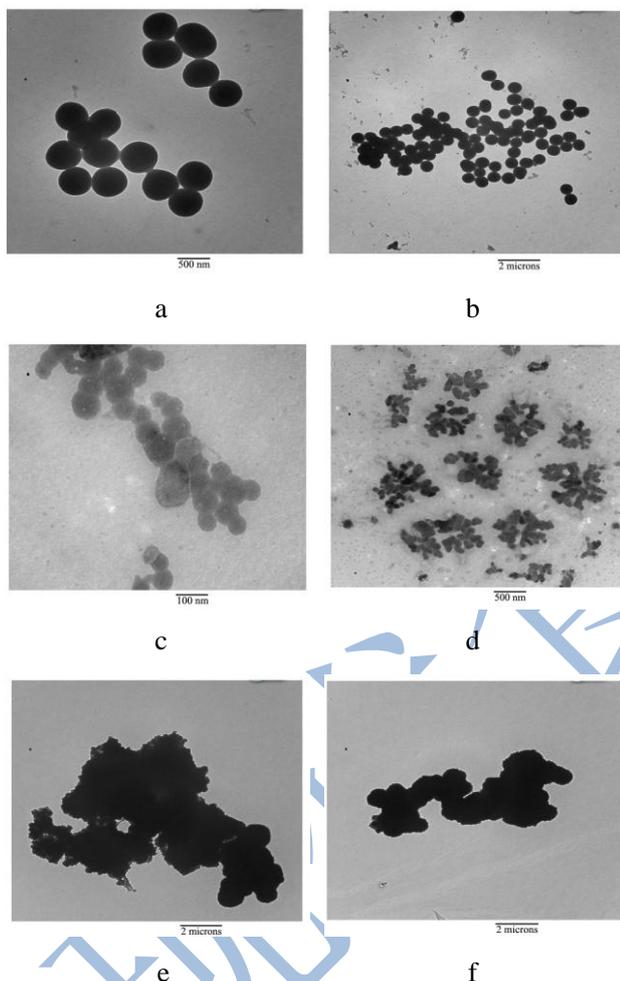


图4 分子印迹聚合物的电镜照片

Fig.4 Electron microscope images of polymers

## 2.4 香草醛印迹聚合物的吸附性能研究

### 2.4.1 印迹聚合物对香草醛的吸附动力学行为

测定分子印迹聚合物的动力学吸附曲线是研究吸附动力学的一个重要手段, 它反映了吸附量  $Q_t$  ( $Q_t$  定义为某一时刻的吸附量) 随着时间  $t$  而变化的关系。为了研究三种不同方法制备的印迹聚合物的结合动力学性质, 在聚合物质量和模板分子溶液初始浓度不变

的情况下, 测定了不同时刻聚合物对模板分子的吸附量。以吸附量对时间作图, 得吸附动力学曲线, 为了比较分子印迹聚合物的吸附性质, 实验也测定了非印迹聚合物的吸附等温线, 如图 5 所示。

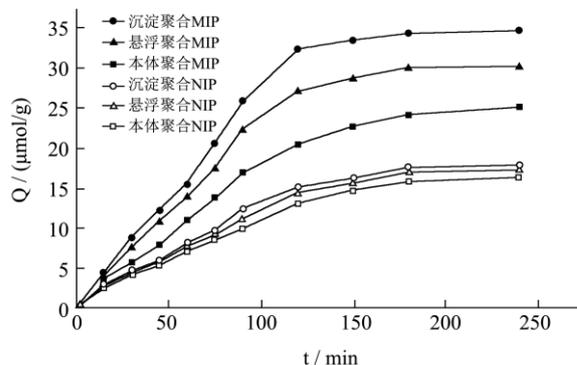


图5 聚合物吸附动力学曲线

Fig.5 Adsorption dynamic curves of polymers

由图 5 可以看出, 吸附动力学曲线的趋势是: 一开始, 吸附速率随着时间的进行明显加快, 到达一定时间后, 吸附速率增加减慢, 最终吸附趋于平衡。这是因为在吸附的初始阶段, 印迹聚合物表面存在大量与模板分子结构相匹配的孔穴与空腔, MIP 通过这些表面的孔穴与空腔吸附结合模板分子香草醛, 所以此阶段 MIP 对香草醛的吸附速率较大; 随着吸附过程的进行, 表面孔穴与空腔的有效结合位点逐渐减少, 吸附速率就会随之下降, 在这些表面孔穴与空腔吸附趋于饱和后, 香草醛向分子印迹聚合物内部的深孔扩散, 存在一定的传质阻力, 导致吸附速率减小, 吸附达到平衡。不难看出, 沉淀聚合法制备的印迹聚合物对模板分子香草醛的吸附能力要优于其它两种方法, 这是由于沉淀聚合法所制得的 MIP 呈球形且粒径分布均匀, 更加有利于对模板分子的吸附。另外在此过程中, MIP 对模板分子的吸附量明显高于相同时间下 NIP 的吸附量, 这说明 MIP 对模板分子具有较高的吸附性能。

### 2.4.2 合成聚合物对香草醛的吸附等温线

研究聚合物的等温吸附性能目的在于说明聚合物对底物的吸附能力。为进一步考察三种聚合方法制备的印迹聚合物对底物的吸附能力, 实验中, 选择 VAN-DMSO 溶液为吸附液, 在固定的温度下, 准确称取一组质量相同的分子印迹聚合物, 采用平衡结合试验的方法测定了 VAN 初始浓度为 0.25~7 mmol/L 的范围时印迹聚合物的平衡吸附量  $Q$  随着 VAN 初始浓度的变化, 即测定它们对不同浓度的 VAN 的吸附量, 由实验数据以吸附量对 VAN 浓度作图, 绘制吸附等温线。为了比较分子印迹聚合物的吸附性质, 实验同样测定了非印迹聚合物的吸附等温线, 如图 6。

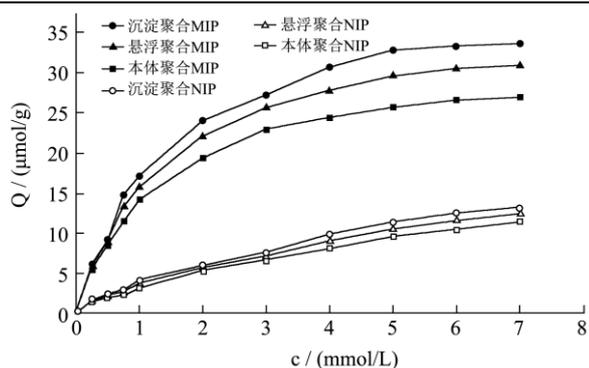


图6 印迹分子VAN在MIP和NIP上的吸附等温线

Fig.6 Adsorption isotherm of imprinting molecule on MIP and NIP

从图6中可以看出,在所研究的浓度范围内,MIP对VAN的结合等温线符合Langmuir单分子层吸附模型<sup>[12]</sup>,即MIP对底物的结合量随着平衡浓度的增大而增大,且在高浓度范围内,吸附趋于饱和,并且MIP对模板分子VAN的吸附量始终明显大于NIP的吸附量,MIP较NIP对VAN表现出更优异的吸附能力。这是因为模板分子通过印迹过程和洗脱过程在聚合物母体材料中留下了具有固定形态和大小的“印迹孔穴”,“印迹孔穴”中又带有与模板分子互补、空间上固定排列的官能团。当模板分子进入“孔穴”中时,便与其中的官能团产生对应的结合作用。而对于NIP,由于内部不含有“印迹孔穴”,尽管同样拥有大量可与底物产生结合作用的官能团,但官能团的排列是无规则的,因而对模板分子不具有特异识别性能。三种聚合方法相比,沉淀聚合法合成的印迹聚合物微球对模板分子香草醛的吸附量较大,这说明该MIP的识别位点与模板分子的结合作用更强,孔穴构型与模板分子更加匹配,吸附效果自然更好。

### 2.4.3 合成聚合物微球对不同底物的选择性吸附实验

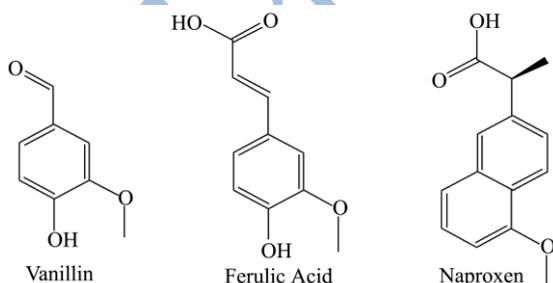


图7 香草醛及其结构类似物的结构式

Fig.7 Chemical structures of vanillin and its structural analogues

通过对上述三种聚合方法所合成的印迹聚合物的比较,发现采用沉淀聚合法合成的印迹聚合物粒径均匀且吸附效果更佳。为进一步研究沉淀聚合法制备的印迹聚合物微球对模板分子的选择性结合能力,选取与印迹分子香草醛(Vanillin)结构相似的阿魏酸

(Ferulic Acid)和结构不同的萘普生(Naproxen)(图7)作为对照,采用平衡结合实验考察MIPs和NIPs对这三种底物的选择性,实验结果见表1。

表1 MIPs和NIPs对不同底物的分配系数K及分离因子α

Table 1 Values of K and α of different substrates on MIPs and NIPs

Substrates	MIPs		NIPs	
	K	α	K	α
Vanillin	10.60	1.00	2.13	1.00
Ferulic Acid	3.30	3.21	1.89	1.13
Naproxen	2.68	3.96	2.17	0.98

从表1中可以看出,首先,MIPs对香草醛的分配系数K明显大于阿魏酸与萘普生,即MIPs对香草醛表现出的结合能力要优于阿魏酸与萘普生。这正是因为印迹聚合物在洗脱模板后,内部留下了能与模板分子产生稳定结合作用的功能基团和与模板分子立体构型相匹配的印迹空穴,出现了印迹效应;其次,MIPs对阿魏酸与萘普生的分离因子α均大于1,而NIPs对阿魏酸和萘普生的分离因子均接近于1,这说明空白非印迹聚合物对香草醛、阿魏酸与萘普生的吸附能力几乎相同,均表现为非特异性吸附,而MIPs对香草醛的吸附表现为特异性吸附,具有对模板分子的选择性识别作用。

### 3 结论

本文利用模板分子香草醛(VAN)和功能单体α-甲基丙烯酸(MAA)之间的氢键作用,运用三种方法合成了香草醛分子印迹聚合物(微球)。结果表明,通过沉淀聚合法制备的香草醛分子印迹聚合物呈微球状结构,粒径分布均匀,并且在适当条件下表现出对模板分子更好的吸附性能,为分离、富集和测定复杂样品中的VAN寻求出了一种便捷高效的方法。

### 参考文献

- [1] Lai Y F, Zhang G F, Yao Y J. Principle of molecular imprinting technique and its application of pharmaceutical analysis [J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2009, 21(6): 4-8
- [2] Wang Y, Li N. Molecular imprinting technology and its application [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(12): 2315-2323
- [3] Yang H H, Zhou W H, Guo X C, et al. Molecular imprinted polymer as SPE sorbent for selective extraction of melamine in dairy products [J]. Talanta, 2009, 80: 821-825
- [4] Dhana Lakshmi, Bhim Bali Prasad, Piyush Sindhu Sharma. Creatinine sensor based on a molecularly imprinted polymer-modified hanging mercury drop electrode [J]. Talanta,

- 2006, 70(2): 272-280
- [5] D Silvestri, N Barbani, C Cristallini, et al. Molecularly imprinted membranes for an improved recognition of biomolecules in aqueous medium [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 282: 284-295
- [6] Hwang C, Lee W. Chromatographic characteristics of cholesterol-imprinted polymers prepared by covalent and non-covalent imprinting methods [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 962: 69-78
- [7] Linden D B, James N C, Peter K. Molecularly imprinted polymers for tobacco mosaic virus recognition [J]. *Biomaterials*, 2006, 27: 4165-4168
- [8] Hawkins D M, Trache A, Ellis E A, et al. Quantification and confocal imaging of protein specific molecularly imprinted polymers [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(9): 2560
- [9] 吴方宁,丁兴梅,丁敏,等.香兰素的合成及技术展望[J].*化工技术与开发*,2006, 35(2): 6-11  
WU Fang-ning, DING Xing-mei, DING Min, et al. Synthesis methods of vanillin and its technology progress [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2006, 35(2): 6-11
- [10] 王昌禄,李士炼,周庆礼,等.大孔吸附树脂对发酵液中香兰素的吸附效果[J]. *精细化工*, 2005, 22(6): 458-460  
WANG Chang-lu, LI Shi-lian, ZHOU Qing-li, et al. Extraction of vanillin in fermented broth by macroporous adsorption resin [J]. *Fine Chemicals*, 2005, 22(6): 458-460
- [11] 张竞.香兰素的合成与分离[J].*化工技术与开发*,2002,31(3): 24-27  
ZHANG Jing. Synthesis and separation technology of vanillin [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2002, 31(3): 24-27
- [12] Zhang Z L, Wang B. Synthesis of highly D-naproxen imprinted polymer and investigation of their specific performance [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113: 1050-1062