

文章编号:1002-1124(2004)10-0018-03

# 极性溶剂中分子烙印聚合物 制备条件研究\*

王俊涛, 苏立强, 孙晶

(齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

**摘要:** 本文对极性溶剂中非共价型分子烙印聚合物的制备条件进行了研究。制备了赖氨酸、苯丙氨酸的分子烙印聚合物。以此讨论了功能单体、交联剂、溶剂及其用量、引发方式等因素对分子烙印聚合物制备的影响。

**关键词:** 分子烙印; 极性溶剂; 高效液相色谱

**中图分类号:** TQ657.7+2 **文献标识码:** A

**Study on preparing molecular imprinting polymer in polar solvent\***

WANG Jun-tao, SU Li-qiang, SUN Jing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

**Abstract:** The paper studied a method of preparing noncovalent molecular imprinting polymer (MIP) in polar solvent. The MIP based lysine and phenylalanine were prepared following method and factors. Which influenced on the preparation of the MIP, such as different functional monomer, cross-linker, solvent, volume of solvent and initiation method were discussed. condition of reaction, they will have different natural capacity.

**Key words:** molecular imprinting; polar solvent; high performance liquid chromatography.

分子烙印聚合物(MIP)是一种具有分子识别功能的新型仿生分析试剂,具有专一性高、制备简单、稳定性好、可重复使用等优点,是近年来仿生化学等研究的热点,在分离提纯,免疫分析,模拟酶以及生物传感器等方面具有广阔的应用前景。到目前为止绝大多数分子烙印局限于非(弱)极性环境中,在极性溶剂中制备分子烙印聚合物虽然已有报道<sup>[1-4]</sup>,但仅限于很少的几种样品,并且烙印条件尚不成熟。因此,本文对极性溶剂中分子烙印聚合物的制备进行了较全面的研究,找出了水相中分子烙印的必要条件。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

UV200 紫外可变波长检测器, P200 高压恒流泵, Echrom98 色谱工作站(大连依利特分析仪器有限公司); SHB-3 循环水多用真空泵(郑州杜甫仪器厂); UV-5 手提式紫外观测灯(北京智源通生物技术研究); 不锈钢柱(150 × 4.6mm)。

L-赖氨酸、L-苯丙氨酸(L-Lys, L-Phe 层析纯); 甲基丙烯酸、偶氮二异丁腈(MAA, AIBN 分析纯); 2-乙烯基吡啶(2-VP 美国 Acors 有机试剂); 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA 东京化成工业株式会社)。

### 1.2 分子印迹聚合物的制备

将烙印分子 L-赖氨酸和功能单体混合至烙印分子溶解完全。加入溶剂、交联剂和引发剂, 超声脱气 15min。抽真空, 充氮气反复多次后封管, 引发聚合, P7, P8, P 为热引发, 其余为光引发, 引发剂 0.03g, 详见 1~2 表。

表 1 赖氨酸 MIP 的制备(以甲醇/水为溶剂)

烙印分子	功能单体	交联剂	溶剂	机械性能	保留时间
L-Lys/g	MAA/g	EDMA/g	甲醇/水/mL		/min
P <sub>1</sub> 0.07	0.26	2.97	6(90:10)	差	-
P <sub>2</sub> 0.07	0.26	2.97	6(85:15)	差	-
P <sub>3</sub> 0.07	0.26	2.97	4(90:10)	较差	-
P <sub>4</sub> 0.07	0.26	2.97	4(85:15)	较差	-
P <sub>5</sub> 0.07	0.26	2.97	3(90:10)	较差	-
P <sub>6</sub> 0.07	0.26	2.97	3(85:15)	较差	-
P <sub>7</sub> 0.07	0.26	2.97	3(85:15)	一般	6.90
P <sub>8</sub> 0.007	0.26	2.97	3(90:10)	一般	-

将得到的聚合物用索式提取器提取 24h, 以除去烙印分子, 提取液分别为甲醇/乙酸(9:1), 乙腈/

收稿日期: 2004-07-20

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(B01-02)

作者简介: 王俊涛(1979-), 男, 在读硕士研究生。

乙酸(9:1)。粉碎、研磨、过325目标准筛,得到的颗粒用丙酮反复沉降,除去细末。待丙酮挥发完全后,用制备时所用的溶剂为匀浆液,采用低压湿法装柱。

表2 赖氨酸MIP的制备(以乙腈/水为溶剂)

烙印分子	功能单体	交联剂	溶剂	机械	保留时间	
L - Lys/g	MAA/g	EDMA/g	乙腈/水/mL	性能	/min	
P	0.07	0.26	1.19	2(85:15)	差	-
P	0.07	0.26	2.97	3(85:15)	好	7.25
P	0.07	0.26	4.76	5(85:15)	好	-
P	0.07	0.26	2.97	3(75:25)	差	-
P	0.07	0.26	2.97	3(80:20)	较差	-
P	0.07	0.26	2.97	3(85:15)	差	-

L - 苯丙氨酸分子印迹聚合物的制备同L - 赖氨酸, Pd为光引发,其余为热引发,引发剂0.06g,详见表3。

表3 苯丙氨酸MIP的制备[甲醇/水(85:15)]

烙印分子	功能单体	交联剂	溶剂	机械	保留时间	
L - Phe/g	MAA/2 - VP/g	EDMA/g	水/mL	性能	/min	
P <sub>a</sub>	0.17	0.26/0.32	5.94	10	差	-
P <sub>b</sub>	0.17	0.26/0.32	5.94	8	较差	-
P <sub>c</sub>	0.17	0.26/0.32	5.94	6	一般	6.95
P <sub>d</sub>	0.17	0.26/0.32	5.94	6	差	-

### 1.3 高效液相色谱评价

将预评价的MIP颗粒以制备时所用的溶剂为匀浆液,采用低压湿法装柱(150 × 4.6mm色谱柱),装柱真空度约为80kPa;检测波长:赖氨酸为215nm;苯丙氨酸为254nm;流动相:乙腈/水(85:15);甲醇/水(85:15);流速:0.7mL min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烙印分子、功能单体及交联剂的比例

烙印分子与功能单体的比例对分子烙印固定相中识别空穴的产生有很大影响。应根据模板分子所具有的功能基团的种类,以及分子烙印聚合物制备过程溶剂体系的性质,适当的选择功能单体及其与烙印分子的比例。另外,功能单体和交联剂的比例对MIP的性能的影响也很大。当交联剂的浓度偏低时,分子烙印聚合物就达不到足够的交联度,无法保持空穴的稳定的构型,也就不能表现出应有的识别能力,但过高又会使单位重量聚合物含有功能单体的数目降低。在分子烙印聚合物制备中,一般使用模板分子与功能单体及交联剂的比例为1:4:20,在此除考虑一般作用力外,还需特别注意其溶解性。实验结果表明,前二者的最低比例为1:6。对于功能单体与二元交联剂比例我们考查了1:2、1:5和1:

8三种比例(表2中P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>)对MIP制备的影响。结果表明:相应的MIP中P<sub>1</sub>的质地很软,而后两者则硬度较好且差别不大,所以二者比例以1:5为宜。按烙印分子:功能单体:交联剂=1:6:30比例合成的MIP的机械强度比较理想(P<sub>7</sub>, P<sub>8</sub>, P<sub>9</sub>)。从色谱图中色谱峰较长的保留时间和明显的拖尾可以看出,这些MIP对烙印分子的保留能力较强。

### 2.2 溶剂的影响

实验结果表明:其它条件相同情况下,以乙腈水为溶剂制备的聚合物P<sub>1</sub>比甲醇水的P<sub>7</sub>、P<sub>8</sub>更坚硬,后两者更利于聚合物内三维空穴的稳定。P<sub>1</sub>~P<sub>6</sub>, P<sub>a</sub>~P<sub>c</sub>机械强度依次增加,这恰好与溶剂用量相反。水含量较高的P<sub>1</sub>和P<sub>2</sub>很松软,而水含量为15%和10%的则较坚硬,并且无明显差别。高效液相色谱初步评价结果表明,这些分子烙印聚合物对烙印分子具有较强的保留作用,保留时间较长。

溶剂的极性、质子化等性质对烙印反应的发生有很大的影响。溶剂还起到致孔剂的作用,影响着聚合物的形态和结构。同样,溶剂的用量也影响MIP中三维空穴的结构变化。溶剂量过大时聚合物结构疏松,硬度低,影响识别效果;过少时,MIP中的三维空穴减少。水含量对聚合物性质有显著影响,分子印迹聚合反应属于自由基共聚合反应,在此水是阻聚剂,水含量很大程度上影响高聚物的聚合度,进而影响分子烙印聚合物的硬度。

### 2.3 引发方式的影响

一般认为在非(弱)极性溶剂中进行的分子烙印,与热引发相比光引发的优点在于它可以使MIP中的空穴分布均匀,并且空穴形状更规整,与烙印分子更加匹配。本实验结果表明,所有光引发方式制备的聚合物(P<sub>1</sub>~P<sub>6</sub>, P<sub>a</sub>, P<sub>d</sub>)硬度均较差,远不如热引发。采用热引发方式可以使引发剂产生更多的自由基,有利于提高聚合度,同时使聚合物内三维空穴具有较好的刚性。高效液相色谱初步评价结果表明,合成的MIP对烙印分子具有较强的保留作用。

## 3 结论

通过大量实验证明,水相中制备MIP的必要条件:(1)模板分子与功能单体的比例为1:6较为合适(不低于1:4);功能单体与交联剂的比例不低于1:5。(2)溶剂种类以非质子化溶剂为宜;作为致孔剂与交联剂相对用量要低于非极性环境中的比例;溶剂中水含量不高于20%。(3)高温(一般为60℃)热引发方式有利于分子印迹聚合物的形成。

文章编号:1002-1124(2004)10-0020-02

# 二元连续精馏的直接蒸汽加热与间接蒸汽加热

毛磊

(武汉科技大学 化工与资源环境学院,湖北 武汉 430081)

**摘要:**对二元连续精馏过程分别采用直接蒸汽加热与间接蒸汽加热时操作线、理论板数以及塔顶产品流率进行了讨论和比较。

**关键词:**精馏;直接蒸汽加热;间接蒸汽加热

**中图分类号:**O28.1<sup>+</sup>3 **文献标识码:**A

## Discussion on the direct stream injection and indirect steam heating for the two-component continuous rectification

MAO Lei

(Chemical Engineering and Environmental College, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** This paper discussed the operating lines, number of idea plates and the flow rate of the overhead product of rectification tower with direct steam injection and indirect steam heating respectively.

**Key words:** rectification; direct steam injection; indirect steam heating

当待分离物系为某种轻组分与水的混合物时,往往可将加热蒸汽直接通入塔釜,即直接水蒸汽加热,可省去再沸器并提高加热蒸汽利用程度<sup>[1~3]</sup>。对于直接蒸汽加热与间接蒸汽加热两种方式,在不同条件下操作线方程、理论板数、回流比、回收率有可能发生变化,在设计或操作时应权衡利弊,选择适合的加热方式或操作条件。本文就几种不同情况分析采用了直接蒸汽加热与间接蒸汽加热时二元连续精馏中某些参数的变化。

## 1 操作线方程与理论板数

### 1.1 $x_F, q, R, x_D, x_W$ 相同

在  $x_F, q, R, x_D, x_W$  相同的条件下,直接蒸汽加

收稿日期:2004-08-03

作者简介:毛磊(1972-),女,讲师,主要从事化学工程专业教学及科研工作。

热时的精馏段操作线方程与间接加热时完全相同,但提馏段不同<sup>[2]</sup>。对图1所示的直接蒸汽加热的二元连续精馏过程的提馏段作物料衡算:

$$L + S = V + W \quad (1)$$

$$L x_n = V y_{n+1} + W x_W \quad (2)$$

$$\text{则 } y_{n+1} = \frac{L}{V} x_n - \frac{W x_W}{V} \quad (3)$$

基于恒摩尔流假设,直接蒸汽加热时  $V = S$ ,  
 $L = W$

$$y_{n+1} = \frac{W}{S} x_n - \frac{W}{S} x_W \quad (4)$$

该方程通过点  $(x_W, y=0)$ ,见图2(a),对提馏段而言,采用直接蒸汽加热时操作线(图中虚线)的斜率比采用间接蒸汽加热时操作线(图中实线)的斜率大。在操作线与平衡线之间作梯级,可得出直接蒸汽加热时所需理论板数小于间接蒸汽加热时所需理论板数。

该结论对极性溶剂中制备分子印迹聚合物具有一定的指导意义。

### 参 考 文 献

- [1] 郭洪声,何锡文. 药物头孢氨苄分子模板聚合物水中结合特性的研究[J]. 分析化学, 2000, 28(10): 1214-1219.
- [2] 赖家平,卢春阳,何锡文. 水溶液微悬浮聚合法制备酸性药物印

味美辛分子印迹微球及其色谱表征[J]. 高等学校化学学报, 2003, 27(7): 1175.

- [3] 赖家平,何锡文. 水溶液中制备分子印迹聚合物微球及其分子识别特性研究[J]. 化学学报, 2002, 60(2): 322-327.
- [4] Haupt K. Assay system for the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acide using a Mblecularly imprinted polymer as an Artificial RecognitionElement. Anal. chem. 1998, 70: 628-631.