

温敏性分子印迹技术及其应用研究进展

杜泽锋*, 郭兴梅, 宋毛宁, 孟欣欣, 邱丽, 李万捷, 刘旭光
(太原理工大学化学化工学院, 山西太原 030024)

摘要: 介绍了温敏性分子印迹聚合物的制备原理及其技术的应用研究进展, 并且展望了温敏性分子印迹技术的应用前景。

关键词: 分子印迹; 温度敏感; 聚合物; 应用

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0027-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.11.007

Technology and application progress of thermosensitive molecularly imprinted polymer

DU Ze-feng*, GUO Xing-mei, SONG Mao-ning, MENG Xin-xin, QIU Li,
LI Wan-jie, LIU Xu-guang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The preparation principle and application of thermosensitive molecularly imprinted polymer are introduced. The application prospects of thermosensitive molecularly imprinted polymer in the future are proposed as well.

Key words: molecularly imprinting; thermosensitive; polymer; application

分子印迹技术 (molecular imprinting technique, MIT) 是一项集目标特异识别性、目标结构预定性、实用性等多种功能为一体的分子模板技术。Polyakov 等在 1931 年首次提出了“分子印迹”的概念^[1], 是在某一特定的有机或无机溶剂中, 通过交联剂将模板分子 (目标分子)、功能单体交联成一种三维网状结构的聚合物, 然后经化学作用力或者萃取步骤除掉模板分子, 最后得到与目标分子有立体化学互补的网状空穴聚合物—分子印迹聚合物 (molecular imprinting polymer, MIPs), 进而通过空穴的记忆能力来识别模板分子^[2]。由于其兼具高特异性和选择性的优点, MIPs 引起研究者的广泛关注^[3], 并被广泛应用于越来越多的领域, 如分离材料的特制、抗体-受体结合位点的模拟、酶催化应用程序的模拟和仿生传感器中元素的识别等^[4]。

传统的分子印迹聚合物是高交联度、刚性结构的材料, 而天然的受体分子 (目标分子) 拥有更灵活、多变的构象结构, 所以, 传统的分子印迹聚合物的刚性特点限制了印迹聚合物与目标分子的相互结合。而智能型高分子聚合物可在外部刺激下引起物理性质的连续变化, 因此是最具前景的分子印迹材料, 其中温敏性印迹聚合物是一种典型的印迹体系, 在温度调节下进行可逆的溶胀和收缩, 增加了与目标分子相互结合的数目。基于 PNIPAM 温敏性构建温敏性印迹聚合物是一种典型的印迹体系, 印迹聚

合物的选择性识别能力会随着温度的变化而改变。因此, 将传统分子印迹技术与温敏性聚合物二者相结合, 一方面可提高对目标分子的特异识别能力, 另一方面可在外界温度刺激下进行可逆的溶胀和收缩, 实现对目标分子的温度可控识别和可控洗脱, 避免了用有机溶剂洗脱模板分子达到聚合物的再利用而造成的原料浪费和环境污染, 起到了绿色环保的效果。Watanabe M 小组^[5]在 1998 年最先报道合成了一种温敏性分子印迹聚合物 (TMIP), 以肾上腺素为模板分子, 以 *N*-异丙基丙烯酰胺为主单体, 丙烯酸为功能单体, *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 实验结果发现, 温敏性分子印迹聚合物对肾上腺素的吸附容量受温度的影响。

1 温敏性分子印迹技术的基本原理

分子印迹聚合物的制备原理示意图如图 1 所示。

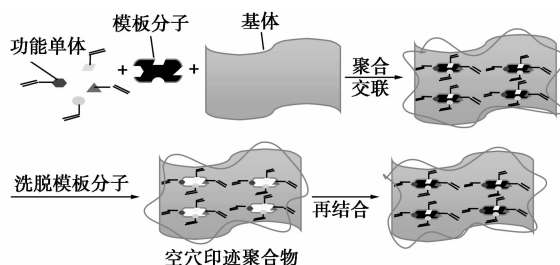


图 1 分子印迹聚合物制备原理图

温敏性分子印迹技术是聚合物自身能够响应外界环境温度变化而体积发生收缩和溶胀,不需物理作用和化学试剂参与的绿色环保技术。要想实现模板分子与 TMIP 的特异性结合,模板分子需要与 TMIP 上的功能单体之间有相互作用力,这些作用力一般包括静电作用(带异种电荷的基团之间可以发生相互作用,例如已制备出 Sr^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等温敏性 MIP^[6-8])、配合物的形成(金属离子与功能单体形成配合物的结构,例如已成功制备出 *N*-(4-乙烯基)苯甲基乙二胺^[9]、*N,N'*-二(4-乙基)苯乙二醇二胺(EVBEDA)^[10]温敏性 MIP)、氢键作用(有机小分子与高聚物之间的非共价作用力,例如已成功制备出苦参碱^[11]、头孢氨苄^[12]、氧氟沙星^[13]温敏性 MIP)、疏水作用(利用 2 种疏水基团之间的疏水作用结合在一起,例如已研究制备出多巴胺印迹聚合物^[14])。这些作用力直接决定着温敏性 MIP 能否成功识别模板分子,是温敏性分子印迹技术的核心。

TMIP 的种类包括热缩型和热胀型 2 种类型^[15],2 种类型的 TMIP 在最低临界溶解温度(LCST)上下会发生体积相转变。对于热缩型温敏分子印迹,如图 2 所示,当温度低于 LCST, TMIP 表面的 PNIPAM 链呈现亲水性,自身体积发生溶胀,导致功能单体与模板分子之间空间距离增大,引起非共价键的断裂,从而使模板分子脱落于 TMIP;当环境温度高于 LCST, TMIP 表面的 PNIPAM 链呈现疏水性,自身体积发生收缩,导致功能单体与模板分子之间距离缩短,形成非共价键,从而使模板分子与 TMIP 相结合。同理,热胀型如图 3 所示,当温度高于 LCST, TMIP 自身体积发生溶胀,导致模板分子脱落;当温度低于 LCST, TMIP 自身体积收缩,导致模板分子与 TMIP 结合。因此,在分子印迹聚合物中加入温敏单体,通过改变温度,改变功能单体与模板分子之间的相互作用力,从而可改变印迹空穴与模板分子之间的结合力和结合量。

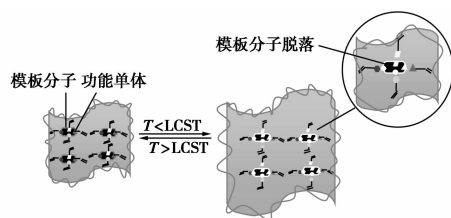


图 2 热缩型温敏分子印迹示意图

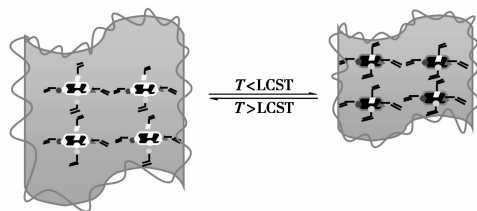


图 3 热胀型温敏分子印迹示意图

2 温敏性分子印迹聚合物的制备方法

2.1 预组装法

预组装法又称共价键法,模板分子与功能单体通过可逆共价键的形式结合起来,再通过化学方法将模板分子洗脱,模板分子会以共价键的方式重新进入空穴。Xu 等^[16]通过预组装法将模板分子磺胺二甲嘧啶(SMZ)、温敏单体 NIPAM、功能单体 AAm 溶解在二甲基亚砷溶剂中形成预组装溶液,然后将交联剂、分散剂、引发剂先后加入预组装溶液中,进行聚合反应制备了磁性温敏性 SMZ 分子印迹聚合物。每质量为 0.02 g 的该 TMIP 对 SMZ 的吸附量和释放量分别为 0.069 8、0.063 5 mg,比非分子印迹高 0.03 ~ 0.04 mg,而且 TMIP 对 SMZ 在 25、35、45℃ 下的吸附量分别为 3.09、3.5、1.7 mg/g,体现了好的温敏性。采用预组装法制备出来的温敏分子印迹聚合物轮廓清晰,并且在吸附过程中会表现出较高的选择性和好的温敏性,但是客体键合和释放速度较慢。

(上接第 26 页)

[19] Naterer G F, Suppiah S, Stolberg L, et al. Clean hydrogen production with the Cu-Cl cycle-Progress of international consortium, II; Simulations, thermochemical data and materials[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36 (24): 15495 - 15496.

[20] Lvov S, Schatz R, Kim S Y, et al. Hydrogen production via electrolysis in Cu-Cl thermochemical cycle[J]. The Electrochemical Society, 2012, Abstract MA2012-02 1816 (copyright material).

[21] Balashov V N, Schatz R, Chalkova E, et al. Cu-Cl electrolysis for

hydrogen production in the Cu-Cl thermochemical cycle[J]. The Electrochemical Society, 2011, 158 (3): 73 - 75.

[22] Aghahosseini S, Dincer I, Naterer G F. Process integration of hydrolysis and electrolysis processes in the Cu-Cl cycle of hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38 (23): 9633 - 9643.

[23] Lewis M A. Cu-Cl cycle R&D-recent research for the hydrolysis reaction sensitivity studies[C]. In: Canadian workshop on hydrogen production from non-fossil sources, University of Ontario Institute of Technology, Canada, 2007. ■

2.2 自组合法

自组合法是模板分子与功能单体通过非共价键(氢键、静电作用,以及范德华力等)的形式结合形成非共价键分子印迹聚合物。Li 等^[17]将一定量的 1-乙基咪唑加入 4-硝基苯基磷酸酯中进行自组装,形成模板-单体复合物,接着加入其他助剂制备了具备催化功能、正温敏性的分子印迹聚合物,验证了聚 1-乙基咪唑和聚 2-三氟甲基丙烯酸之间的络合和解离。在相对低的温度(如 20℃)时,该聚合物没有明显的催化性;在相对高的温度时展现了好的催化性和正温敏性。自组合法制备的温敏性分子印迹聚合物对目标分子的结合和释放速度快,但是选择性较差。

2.3 牺牲空间法

牺牲空间法^[18]属于半共价印迹法,是利用共价方法合成印迹聚合物,再通过非共价作用达到对目标分子识别的目的,是预组合法和自组合法的结合。所合成的印迹聚合物能迅速识别目标分子且动力学性能良好^[19]、目的性强,该法需要对每个印迹分子明确对应功能基团的结合位置。正是这种高度的匹配性,使得通过此方法得到的温敏印迹聚合物具有高度的选择识别性,此方法制备出的印迹聚合物的选择性高,但由于结合基团位置不易确定,导致制备工艺流程复杂,难度较高。

2.4 模板分子共聚法

此方法属非共价印迹法的范畴,具体步骤是将模板分子、功能单体及温敏单体、交联剂、引发剂混合均匀地分散在致孔剂中,经过光或热引发聚合反应,最后将模板分子洗脱得到温敏性印迹聚合物。Ma 等^[20]经分子模拟实验,以六钛酸钾晶须为基体,磺胺嘧啶(SDZ)为模板分子,NIPAM 为温敏单体,交联剂(EGDMA 或 MBA)采用共聚法按先后溶为一体,制备了可印迹 SDZ 且具有温敏性和相变行为的分子印迹(TMIPs)。模板分子共聚法可一步合成,操作简单;不足之处是在进行模板分子聚合时所选用的功能单体、交联剂、引发剂及温敏单体种类较为广泛,制备时需充分考虑模板分子和功能单体的含量比、交联剂和温敏单体的用量,这直接影响 TMIP 的印迹能力和温度响应性能^[21]。

2.5 后交联法

具体步骤是先制备出带有可反应侧链的聚合物,利用此聚合物的侧链与印迹分子发生交联反应,最后除去模板分子,得到温敏性印迹聚合物。由于提前制备的共聚物含有与模板分子相匹配的结合位

点,因此印迹分子的识别性较高,步骤明确,分工简单,但是存在着吸附量普遍较低的现象。

2.6 互穿网络共聚法

互穿网络共聚法^[22](polymer interpenetrating network copolymer, PINC)是 2 种或 2 种以上的聚合物进行网络互穿、交联缠结,网络之间是通过所谓的“拓扑键”结合的,从而获得一种性能更优的共混物,PINC 包括半互穿网络法和全互穿网络法 2 类^[21],PINC 因网络互穿又相互影响,拥有独特的协同作用,能使不同功能的聚合物实现各组分之间性能的互补,且印迹空穴牢固。此外,一般在温敏性分子印迹聚合物的制备过程中,增加温敏单体 NIPAM 的用量可保持其温敏特性,而 PINC 法不但可以保持其温敏特性,且具备上述优点,虽有两全其美之功效,但是制备工艺苛刻,流程复杂。

3 温敏性分子印迹聚合物在各领域的应用

3.1 在医药领域的应用

随着人们生活质量的日益提高,各种不合理的饮食导致身体疾病的产生,一些人在服用药物时会引起过敏反应,引发其他疾病。头孢氨苄是孢菌素类抗菌药物,可用于治疗敏感菌引起的上呼吸道感染、支气管炎、皮肤软组织感染等疾病,然而一些人对头孢氨苄存在不良过敏反应,如休克、哮喘等症状,这使其应用受到限制,因此及时地监视头孢氨苄在人体血液、尿液中的浓度至关重要。Pan 等^[12]采用酵母表面电子转移原子转移自由基聚合法以头孢氨苄为模板分子,丙烯酰胺为功能单体,NIPAM 为温敏单体,EGDMA 为交联剂,CuCl₂ 为催化剂,AsAc 为还原剂制备了识别头孢氨苄的温敏性分子印迹聚合物,结果表明,当温度在 303 K 时 TMIP 达到最大吸附量是 59.4 mg/g,在 293 K 水溶液中 24 h 最大释放比例是 71.08%,选择识别性实验结果表明,该 TMIP 对头孢氨苄具有高亲和力和高度选择性。另外,Zhao 等^[23]以不锈钢上多巴胺自聚再硅烷化后得到的聚合物为基体,氧氟沙星为模板分子,NIPAM 为温敏单体,制备出固相微萃取涂层表面氧氟沙星温敏性分子印迹聚合物。最后将其应用于检测牛奶中氧氟沙星含量的实验,经多次的吸附实验和选择性实验表明,对氧氟沙星的萃取率在 89.7% ~ 103.4%,展现了对氧氟沙星较高的吸附量和好的选择性。李金苓等^[24]相继采用热聚合法,以 *D*-萘普生为模板分子,*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为温敏单体,*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)和二甲基丙

烯酸乙二醇酯(EGDMA)分别为交联剂,制备了一种温敏 D -Npx 分子印迹凝胶(MIH),研究了凝胶的温敏性以及交联剂的种类和浓度对凝胶结构和分离性能等的影响。结果表明,随着交联剂 MBAA 含量的增加,MIH 的平衡溶胀率降低,且 MIH 对 D -Npx 的吸附和脱附量先增加后逐渐减小;随着交联剂 EGDMA 含量的增加,MIH 对 D -Npx 的吸附和脱附量逐渐增大。MIH 具有明显的温敏性,MBAA 含量对凝胶的最低临界溶解温度几乎没有影响,凝胶表现出较好的溶胀-退胀性,对 D -Npx 的脱附率可达 90%。

3.2 在环境检测领域的应用

目前,水环境的污染日益加重,出现了类似癌症村、“绿滩”等前所未有的新词汇,为此,水样中有害化学物质含量的测定和残留药物的测定成为时下重中之重。酚类环境雌激素(PEEs)在环境污染领域的危害引起了越来越多人的关注,其中塑料的主要成分双酚 A 在人们日常生活中运用广泛,危害程度随之加深。Dong 等^[25]通过以 NIPAM 和 4-乙基吡啶为双功能单体,双酚 A 为模板分子,制备出可受温度调节控释双酚 A 的温敏性分子印迹聚合物,结果表明,该 TMIPs 具有高的结合率,快速动力学,且吸附过程遵循 Langmuir-Freundlich 等温吸附模型和伪二阶动力学模型,在 LCST 以下,该 T-MIPs 对双酚 A 的吸附量随温度的升高而增大,在 LCST 以上,吸附量随温度的升高而迅速减小。最后将该 T-MIPs 应用到萃取海水和酸奶中的双酚 A,室温 20℃ 下,对双酚 A 的萃取率达 94.83%~98.47%,可循环进行 6 次吸附-脱附,体现了高的再利用率,为解决当下水环境问题提供了技术支持。Xu 等^[16]将模板分子硫磺二甲嘧啶(SMZ)、NIPAM 温敏单体、AAM 功能单体、EGDMA 交联剂和 AIBN 引发剂在磁性二氧化硅表面进行了自由基聚合反应,制备出了兼具磁性、温敏性的分子印迹聚合物(TMIPs),经实验证明,该聚合物有好的温度响应性、选择性、再利用性,以上特点有利于在水环境中高效分离残留抗生素药物。Wang 等^[26]针对当下典型的氯酚类水环境污染物质,以 2,4,5-三氯苯酚为模板分子,以磁性碳球为基体,制备了可以快速分离提取水环境中 2,4,5-三氯苯酚的磁性温敏性分子印迹聚合物,通过实验数据计算得到,该 TMIPs 对 2,4,5-TCP 的吸附量达到约 73 mg/g;TMIPs 在 25、45、60℃ 下对 2,4,5-三氯苯酚的最大释放率是 62%、78%、98%,随着温度的升高释放率增大;对 5 种酚类有机物的

识别比较得出 2,4,5-TCP > thymol > BPA > 2,4-DCP > sesamol,体现了该 TMIPs 具有良好的特异识别性能。

3.3 在生物蛋白分离领域的应用

蛋白质是一类高分子质量的多肽及肽的衍生物,是生理功能的执行者和生命活动的体现者,蛋白质组学面临的一个重要问题是在复杂生物体系中不同种类蛋白质的含量相差很大,所以需对蛋白质含量的测定展开广泛研究。由于目前已制备出的蛋白质分子印迹聚合物传质速度较慢,模板分子的洗脱和再结合较困难,为克服其缺点,所以引入温敏性来制备温敏性蛋白质分子印迹。Ran 等^[27]通过自由基交联聚合方法在 2 种温度(25℃ 和 -20℃)条件下,以 AMPS 和 AAM 为功能单体,NIPAM 为温敏单体,牛血清蛋白为模板分子,制备了牛血清蛋白质温敏性分子印迹聚合物,在 -20℃ 下制备的 TMIPs 比在 25℃ 下制备的 TMIPs 对牛血清蛋白有高的吸附量,最大吸附量达 95.97 mg/g,为了证明该 TMIPs 能够从混合物中特异性分离牛血清蛋白,该实验组分别以牛血清蛋白(BSA)、牛血红蛋白(BHb)、卵清蛋白(ovalbumin)、溶菌酶(lysozyme)为相对竞争的蛋白质进行实验,结果显示,该 TMIPs 对 BSA 印迹效率达 3.32,而对其他几种蛋白质的印迹效率在 1.60 左右。秦磊等^[28]采用光接枝表面修饰法在水相溶液中成功制备出溶菌酶温敏性分子印迹微球,在 38℃ 下考察了该微球的吸附性能(吸附量达到约 13 mg/g)及竞争性,表明此聚合微球具有良好的选择性识别能力。

4 展望

温敏性分子印迹聚合物作为一种新型的绿色智能型分子印迹材料,以其独特的优势在化工、医药、环境、生物等领域具有很广泛的应用前景,但也存在一些问题有待解决,例如如何通过进一步优化制备条件(如 NIPAM、引发剂、交联剂配比、反应时间等因素)来提高聚合物的温敏性,提高印迹效率;如何制备复合型温敏印迹材料,使其既具有温度响应性,又有稳定性,即在具有酸碱稳定性、热稳定性、力学性能稳定性和生物相容性的基体材料表面制备温敏性表面分子印迹材料;如何通过引入磁性粒子和其他功能型分子,使温敏性分子印迹材料从单一的温度响应拓展为多种响应,同时利用磁响应可通过外部磁场的作用快速完成固液相分离,实现吸附剂的重复利用。目前,TMIPs 功能比较单一,只应用于吸

附-脱附,可选用一些与模板分子结合后会起色变或其他肉眼可辨别的功能单体,使 TMIPs 具备检测-吸附-脱附的多重功能;如何制备出优质、廉价、便于使用的温敏材料;如何将兼具亲和力和传质速率快等优点的 TMIP 应用到化工、医药、环境、生物等以外的领域。

参考文献

- [1] Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates—a way towards artificial antibodies[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995, 34(17): 1812–1832.
- [2] 史瑞雪,郭成海,邹小红,等. 分子印迹技术研究进展[J]. *化学进展*, 2002, 14(3): 182–191.
- [3] Chen L, Xu S, Li J. Recent advances in molecular imprinting technology: Current status, challenges and highlighted applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2922–2942.
- [4] Mosbach K, Ramström O. The emerging technique of molecular imprinting and its future impact on biotechnology[J]. *Nature Biotechnology*, 1996, 14(2): 163–170.
- [5] Watanabe M, Akahoshi T, Tabata Y, et al. Molecular specific swelling change of hydrogels in accordance with the concentration of guest molecules[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 5577–5578.
- [6] Liu Y, Chen R, Yuan D, et al. Thermal-responsive ion-imprinted polymer based on magnetic mesoporous silica SBA-15 for selective removal of Sr(II) from aqueous solution[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014, 293(1): 109–123.
- [7] Kasgoz H, Ozbas Z, Esen E, et al. Removal of copper(II) ions with a thermoresponsive cellulose-g-poly(*N*-isopropyl acrylamide) copolymer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(6): 4440–4448.
- [8] Özkahraman B, Acar I, Emik S. Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions using CMC based thermoresponsive nanocomposite hydrogel[J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2011, 39(7): 658–664.
- [9] Tokuyama H, Kanazawa R, Sakohara S. Equilibrium and kinetics for temperature swing adsorption of a target metal on molecular imprinted thermosensitive gel adsorbents[J]. *Sep Purif Technol*, 2005, 44(2): 152–159.
- [10] Tokuyama H, Fujioka M, Sakohara S. Development and performance of a novel molecular imprinted thermosensitive gel with a cross-linked chelating group for the temperature swing adsorption of a target metal[J]. *J Chem Eng Jpn*, 2005, 38(8): 633–640.
- [11] Jiang M, Wang L, Liu X, et al. Synthesis of a temperature-sensitive matrine-imprinted polymer and its potential application for the selective extraction of matrine from radix sophorae tonkinensis[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2015, 16(2): 3441–3451.
- [12] Pan J, Hang H, Li X, et al. Fabrication and evaluation of temperature responsive molecularly imprinted sorbents based on surface of yeast via surface-initiated AGET ATRP[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 287: 211–217.
- [13] Zhao T, Guan X, Tang W, et al. Preparation of temperature sensitive molecularly imprinted polymer for solid-phase microextraction coatings on stainless steel fiber to measure ofloxacin[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 853: 668–675.
- [14] Suedee R, Seechamnaturakit V, Canyuk B, et al. Temperature sensitive dopamine-imprinted (*N,N*-methylene-bis-acrylamide cross-linked) polymer and its potential application to the selective extraction of adrenergic drugs from urine[J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1114(2): 239–249.
- [15] Li Zubin, Huo Dongxia, Wang Hongying, et al. Development of molecularly imprinted intelligent hydrogels[J]. *Polymer Bulletin*, 2007, (12): 24–28.
- [16] Xu L, Pan J, Dai J, et al. Preparation of thermal-responsive magnetic molecularly imprinted polymers for selective removal of antibiotics from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233: 48–56.
- [17] Li S, Ge Y, Turner A P F. A catalytic and positively thermosensitive molecularly imprinted polymer[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(6): 1194–1200.
- [18] 王永健,张杰,朱晓夏. 牺牲空间法制备胆酸分子印迹聚合物[C]. 2005年全国高分子学术论文报告会论文摘要集, 2005.
- [19] Whitcombe M J, Rodriguez M E P, Vulfson E N. A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: Synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 7105–7111.
- [20] Ma P, Zhou Z, Yang W, et al. Preparation and application of sulfadiazine surface molecularly imprinted polymers with temperature-responsive properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(15).
- [21] 杨桔,霍丹群,侯长军. 温敏性 PNIPAAm 多孔水凝胶制备方法的研究进展[J]. *材料导报*, 2010, 24(17): 62–65.
- [22] Yamashita K, Nishimura T, Ohashi K, et al. Two-step imprinting procedure of inter-penetrating polymer network-type stimuli-responsive hydrogel-adsorbents[J]. *Polymer Journal*, 2003, 35(7): 545–550.
- [23] Zhao T, Guan X, Tang W, et al. Preparation of temperature sensitive molecularly imprinted polymer for solid-phase microextraction coatings on stainless steel fiber to measure ofloxacin[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 853: 668–675.
- [24] 李金苓,赵义平,张未来,等. D-萘普生温敏分子印迹凝胶的制备及吸附性能研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(18): 2693–2696.
- [25] Dong R, Li J, Xiong H, et al. Thermosensitive molecularly imprinted polymers on porous carriers: Preparation, characterization and properties as novel adsorbents for bisphenol A[J]. *Talanta*, 2014, 130: 182–191.
- [26] Wang Jixiang, Pan Jianming, Yin Yijie, et al. Thermo-responsive and magnetic molecularly imprinted Fe₃O₄@ carbon nanospheres for selective adsorption and controlled release of 2,4,5-trichlorophenol[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 2293: 1–8.
- [27] Ran D, Wang Y, Jia X, et al. Bovine serum albumin recognition via thermosensitive molecular imprinted macroporous hydrogels prepared at two different temperatures[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 723: 45–53.
- [28] 秦磊,袁霞,何锡文,等. 光接枝表面修饰法制备温敏型蛋白质分子印迹微球[J]. *分析化学*, 2009, 37(A02): 61. ■