



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201612244 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：103131954

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(51) Int. Cl. :

*C08L83/04 (2006.01)**C08F2/44 (2006.01)**C08J3/24 (2006.01)**C08J9/28 (2006.01)**B01D11/04 (2006.01)**G01N30/00 (2006.01)*

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：張淑閔 CHANG, SUE-MIN (TW)；方峙翔 FANG, CHIH-HSIANG (TW)；徐樹剛

HSU, SHU-KANG (TW)

(74) 代理人：蔡朝安

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 25 頁

(54) 名稱

表層拓印高分子及其製備方法

SURFACE IMPRINTED POLYMER AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57) 摘要

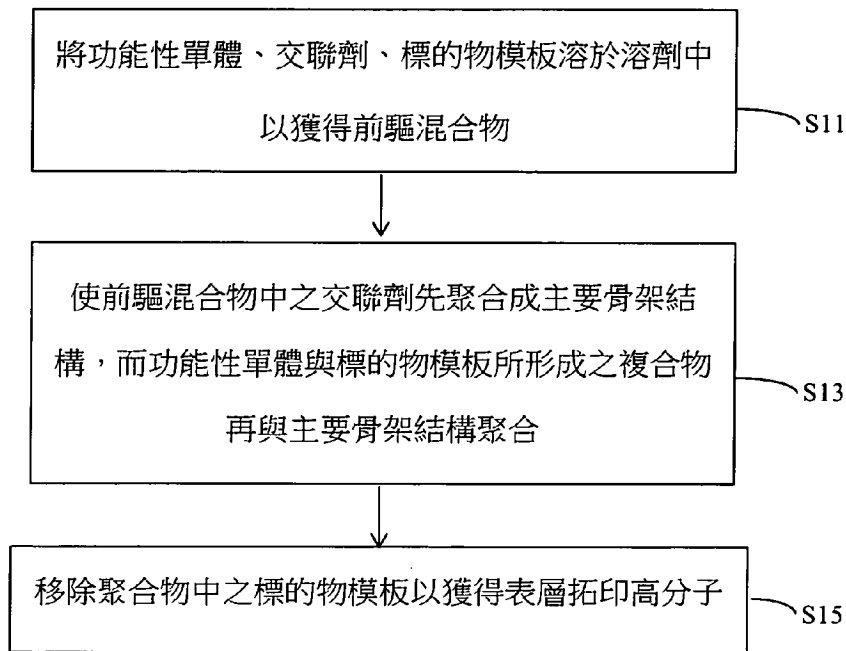
本發明提供一種表層拓印高分子及其製備方法，該製備方法包含：將功能性單體、交聯劑、標的物模板溶於溶劑中以獲得前驅混合物，其中功能性單體之水解縮合速率係低於交聯劑之水解縮合速率，交聯劑之濃度大於功能性單體，且功能性單體與標的物模板形成一複合物；使前驅混合物之交聯劑進行聚合反應，以獲得聚合物，其中交聯劑依複合物之立體結構進行聚合反應以將複合物包埋於聚合物之內部或表層；之後移除聚合物中之標的物模板以形成拓印孔洞並露出功能性單體，從而獲得表層拓印高分子。

The present invention provides a surface imprinted polymer and a manufacturing method thereof, the manufacturing method comprises: dissolving a functional monomer, a cross-linker and a target template in a solvent to obtain a precursor mixture, wherein the hydrolysis condensation rate of the functional monomer is lower than that of the cross-linker, the concentration of the cross-linker is higher than that of the functional monomer, and the functional monomer forms a complex with the target template; proceeding an inorganic polymerization of the cross-linker in the precursor mixture to obtain a polymer, wherein the cross-linker embeds the complex inside or on the surface thereof by a polymerization according to the structure of the complex; and removing the target template from the polymer to form a imprinted hole and expose the functional monomer, thereby obtaining a surface imprinted polymer.

指定代表圖：

符號簡單說明：

S11~S15 . . . 步驟



【圖1】



申請日: 103. 9. 16

201612244

## 【發明摘要】

IPC分類: C08L83/04(2006.01)  
C08F2/44(2006.01)  
C08J3/24(2006.01)  
C08J9/28(2006.01)  
B01D11/04(2006.01)  
G01N30/00(2006.01)

【中文發明名稱】 表層拓印高分子及其製備方法

【英文發明名稱】 SURFACE IMPRINTED POLYMER AND

MANUFACTURING METHOD THEREOF

## 【中文】

本發明提供一種表層拓印高分子及其製備方法，該製備方法包含：將功能性單體、交聯劑、標的物模板溶於溶劑中以獲得前驅混合物，其中功能性單體之水解縮合速率係低於交聯劑之水解縮合速率，交聯劑之濃度大於功能性單體，且功能性單體與標的物模板形成一複合物；使前驅混合物之交聯劑進行聚合反應，以獲得聚合物，其中交聯劑依複合物之立體結構進行聚合反應以將複合物包埋於聚合物之內部或表層；之後移除聚合物中之標的物模板以形成拓印孔洞並露出功能性單體，從而獲得表層拓印高分子。

## 【英文】

The present invention provides a surface imprinted polymer and a manufacturing method thereof, the manufacturing method comprises: dissolving a functional monomer, a cross-linker and a target template in a solvent to obtain a precursor mixture, wherein the hydrolysis condensation rate of the functional monomer is lower than that of the cross-linker, the concentration of the cross-linker is higher than that of the functional monomer, and the functional monomer forms a complex with the target template; proceeding an inorganic polymerization of the cross-linker in the precursor

mixture to obtain a polymer, wherein the cross-linker embeds the complex inside or on the surface thereof by a polymerization according to the structure of the complex; and removing the target template from the polymer to form a imprinted hole and expose the functional monomer, thereby obtaining a surface imprinted polymer.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

S11~S15：步驟

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 表層拓印高分子及其製備方法

【英文發明名稱】 SURFACE IMPRINTED POLYMER AND

MANUFACTURING METHOD THEREOF

### 【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種拓印高分子及其製備方法，特別係有關於一種表層拓印高分子及其製備方法。

### 【先前技術】

【0002】分子拓印(molecular imprinting)是一門仿生技術，其概念是來自於受體與酵素以及抗體與抗原之間因形狀與尺寸上的相容性，使彼此結合上具有專一獨特性。由於分子拓印技術對辨識特殊物質具有高專一獨特性，近年來相關研究發展迅速，其在各種產業上的應用範疇也日漸廣泛，在環境工程方面，可用於環境荷爾蒙的感測；在食品工業方面，可有利於食品污染物的檢測；在製藥工業上，可包含藥品分析檢測的應用；而在生醫檢測方面，更可有助於體外診斷市場的開發，因此極具應用價值。

【0003】在傳統的分分子拓印的步驟中，係利用添加標的物模板(Template)、功能性單體(Functional monomer)與交聯劑(Cross-linker)以聚合反應合成拓印高分子，反應中功能性單體以化學鍵結與標的物模板先形成一複合物，交聯劑而後依複合物立體結構行聚合反應將其包埋其中，待高分子以鍛燒

或萃取方式移除標的物模板後，便可得與標的物模板大小與化學幾何對應的拓印孔穴，形成對標的物具辨識能力的高分子。

【0004】上述傳統方法係將拓印模板包埋於高分子內部，因此使用鍛燒法移除拓印模板的同時，功能性單體的有機官能基或修飾的有機物會一同被燒掉，導致拓印效果變差，降低辨識能力；而使用溶劑萃取法時，同樣因為拓印模板包埋於高分子內部而導致萃取效率低，模板移除比例低。且因為拓印模板在高分子內部，高分子的綿密結構會阻礙標的物在高分子中的質傳，因此會延長吸附平衡時間，使應用性降低。綜上所述，提高製程中模板的移除比例以及增加應用時標的物的吸附率與提升吸附速率(快速吸附平衡)為目前分子拓印技術極需努力的目標。

#### 【發明內容】

【0005】有鑑於上述習知技藝之問題，本發明之其中一目的就是在提供一種表層拓印高分子及其製備方法，可利用單一製程即達到提高可用拓印孔洞比例，進而增加模板分子吸附量與辨識能力之功效。

【0006】根據本發明之目的，本發明之一實施例提供一種表層拓印高分子及其製備方法，該製備方法包含：將功能性單體、交聯劑、標的物模板溶於溶劑中以獲得前驅混合物，其中功能性單體之水解縮合速率係低於交聯劑之水解縮合速率，交聯劑之濃度大於功能性單體，且功能性單體與標的物模板形成一複合物；使前驅混合物之交聯劑進行聚合反應，以獲得聚合物，其中交聯劑依複合物之立體結構進行聚合反應以將複合物包埋於聚合

物之內部或表層；之後移除聚合物中之標的物模板以形成拓印孔洞，從而獲得表層拓印高分子。

【0007】本發明之另一實施例提供一種表層拓印高分子，用以辨識標的物，其中該表層拓印高分子包含：聚合物，其係由交聯劑進行無機聚合反應所獲得；功能性單體，其中該功能性單體之水解縮合速率係低於交聯劑之水解縮合速率，功能性單體係主要包埋於聚合物表層；以及拓印孔洞，其主要位於聚合物之表層及用以容納標的物及露出功能性單體，其中功能性單體可與標的物鍵結形成複合物，以辨識標的物。

【0008】以下藉由具體實施例配合所附的圖式詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

#### 【圖式簡單說明】

【0009】圖1為根據本發明實施例之表層拓印高分子之製備方法的流程圖。

【0010】圖2為根據本發明一實施例之分子拓印產物對於雙酚A溶液的吸附平衡示意圖。

【0011】圖3為根據本發明另一實施例之分子拓印產物對於雙酚A溶液的吸附平衡示意圖。

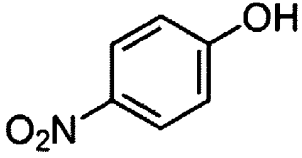
#### 【實施方式】

【0012】本發明將藉由下述之較佳實施例及其配合之圖式，做進一步之詳細說明。需注意的是，以下各實施例所揭示之實驗數據，係為便於解釋本案技術特徵，並非用以限制其可實施之態樣。

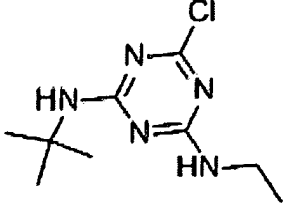
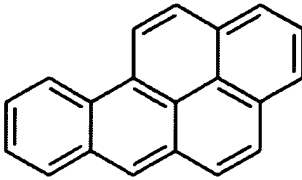
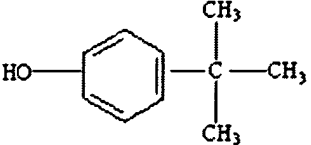
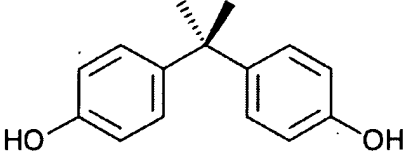
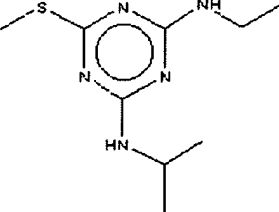
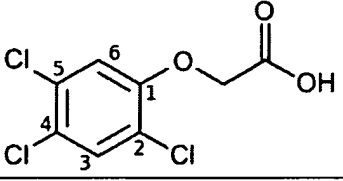
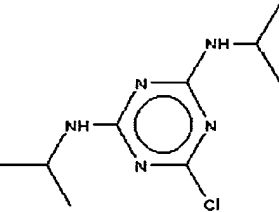
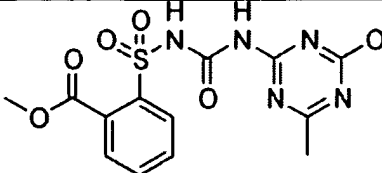
【0013】請參閱圖1，其係根據本發明實施例之表層拓印高分子之製備方法。在步驟S11中，將功能性單體、交聯劑、標的物模板溶於溶劑中以獲得前驅混合物，其中功能性單體可包含具有官能基之矽氧烷化合物，官能基選自由苯基(phenyl group)、胺基(amino group)、羧酸基(carboxylic acid group)、以及氫氧基(hydroxyl group)所組成之群組)，舉例而言，功能性單體可包含苯基三甲氧基矽氧烷(phenyltrimethoxysilane, PTMOS)；交聯劑可包含正丙醇鋯(Zirconium n-propoxide, ZPO)、四丁氧基鈦(Titanium tetrabutoxide)、正鈦酸四丁酯(Tetrabutyl titanate)、四異丙醇鈦(Titanium isopropoxide)、丙基氧化鋯(Zirconium tetrapropanolate)或金屬鹵化物。

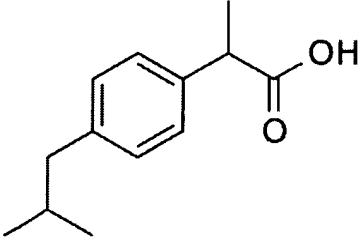
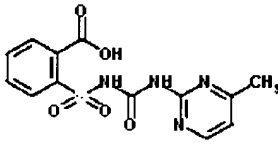
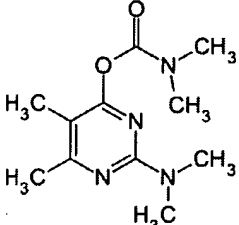
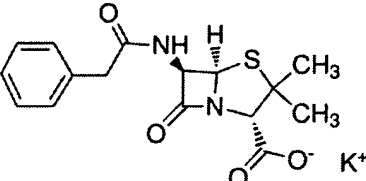
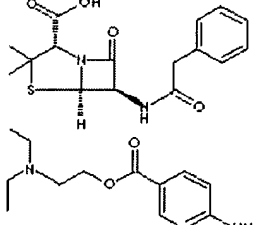
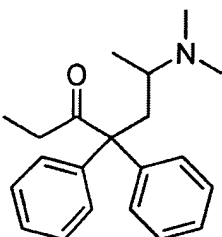
【0014】標的物模板為分子量大於16 (g/mole)之化合物，舉例而言，標的物模板可包含環境荷爾蒙、特定蛋白質等。在本發明之實施例中，標的物模板可為下列表一中之化合物之其中之一：

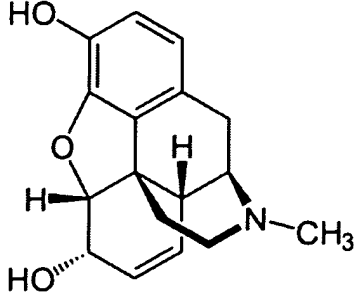
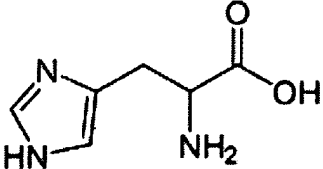
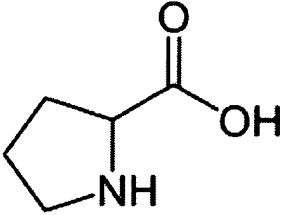
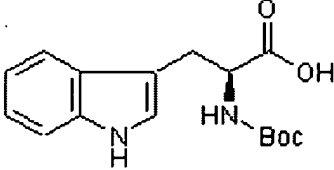
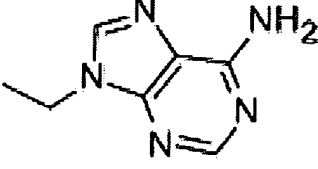
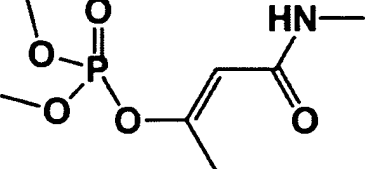
表一

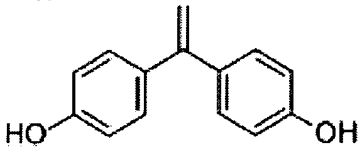
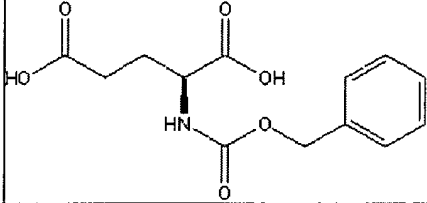
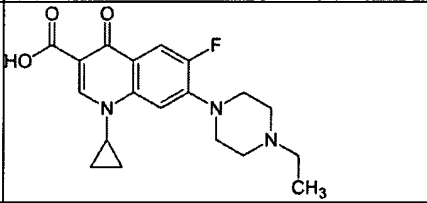
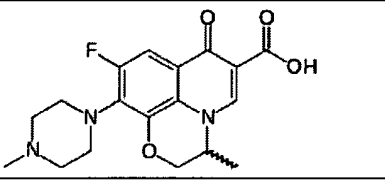
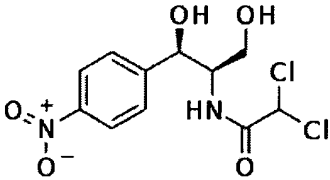
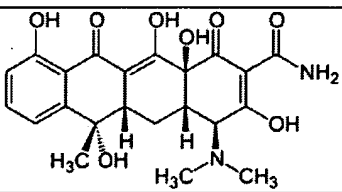
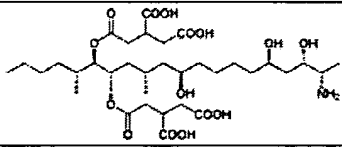
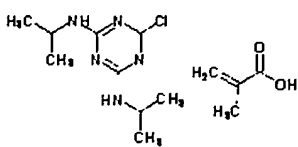
標的物模板	化學結構圖	化學式	分子量
4-Nitrophenol		$C_6H_5NO_3$	139.11

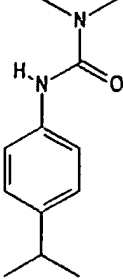
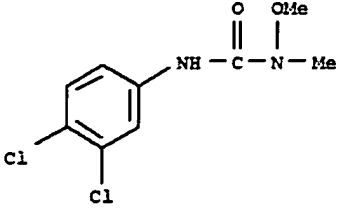
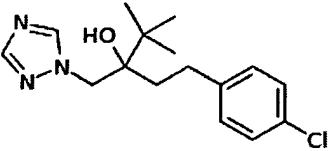
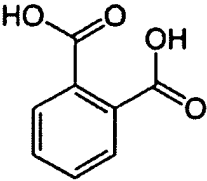
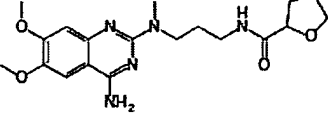
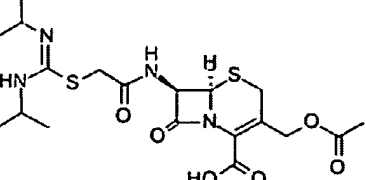
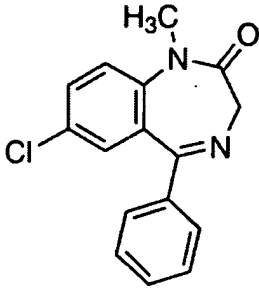
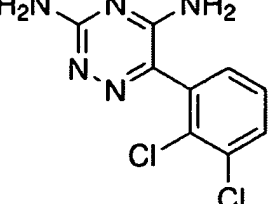


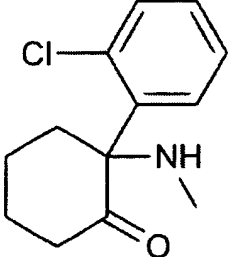
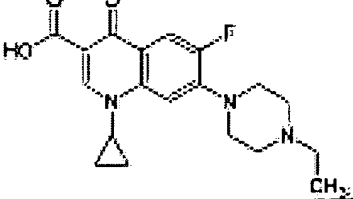
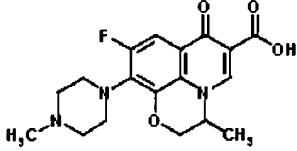
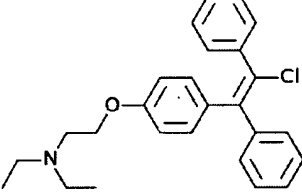
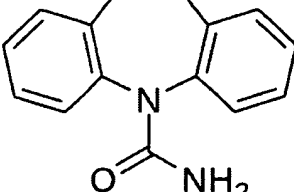
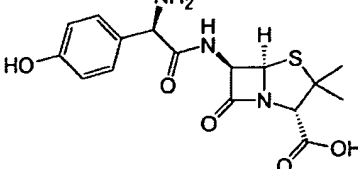
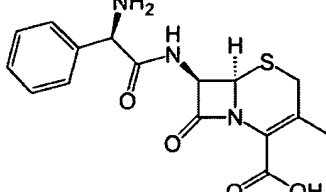
Terbutylazine		$C_9H_{16}ClN_5$	229.71
Cyanide ion	$N \equiv C^-$	CN-	26.01
Benzo[a]pyrene		$C_{20}H_{12}$	252.31
p-tert-Butylphenol		$C_{10}H_{14}$ O	150.21
Bisphenol A		$C_{15}H_{16}O_2$	228.29
Ametryne		$C_9H_{17}N_5S$	227.33
2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid		$C_8H_5Cl_3O_3$	255.48
Propazine		$C_9H_{16}ClN_5$	229.71
Metsulfuron-methyl		$C_{14}H_{15}N_5O_6S$	381.36

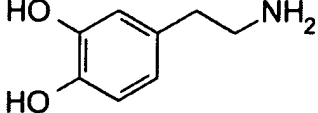
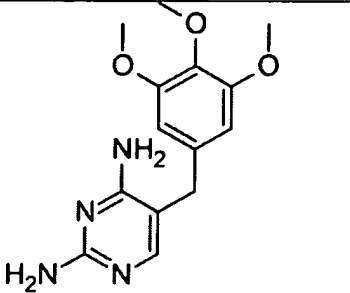
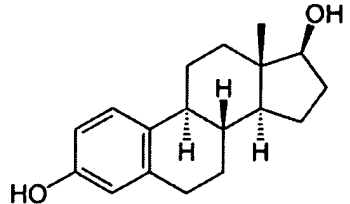
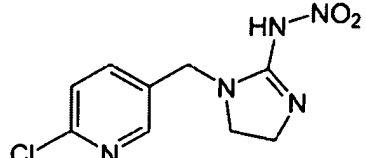
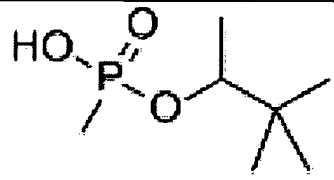
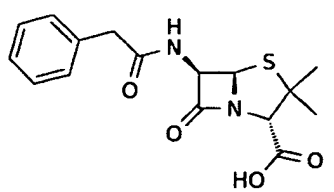
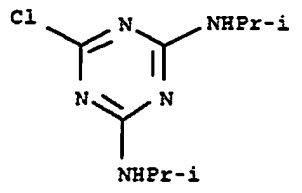
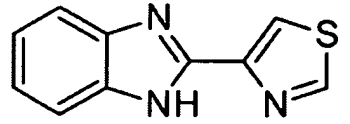
Ibuprofen		$C_{13}H_{18}O_2$	206.29
Monosulfuron		$C_{13}H_{12}N_4O_5S$	336.32
Pirimicarb		$C_{11}H_{18}N_4O_2$	238.29
Penicillin G potassium salt		$C_{16}H_{17}N_2O_4S$ K	372.48
Penicillin G procaine salt		$C_{16}H_{18}N_2O_4S$ $C_{13}H_{20}N_2O_2$ H <sub>2</sub> O	588.70
Methadone		$C_{21}H_{27}NO$	309.445

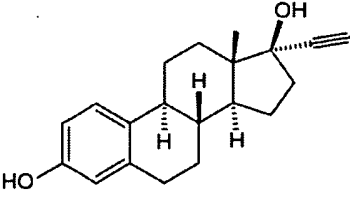
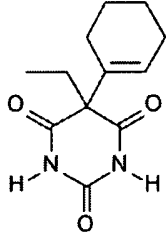
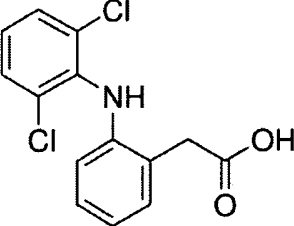
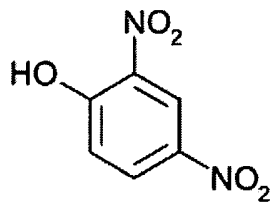
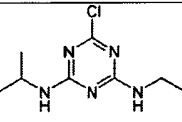
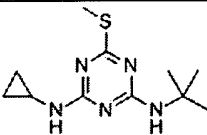
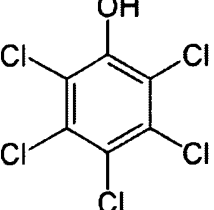
Morphine		$C_{17}H_{19}NO_3$	285.34
2-[(1-Hydroxy-naphthalene-2-carbonyl)-amino]-phenyl-propionic acid			
Cyclododecanyl-2,4-dihydroxybenzoate			
l-Histidine		$C_6H_9N_3O_2$	155.15
l-Proline		$C_5H_9NO_2$	115.13
N-tert-Butoxycarbonyl-l-tryptophan		$C_{16}H_{20}N_2O_4$	304.35
N-tert-Butoxycarbonyl-l-tyramine			
9-Ethyladenine		$C_7H_9N_5$	163.18
Monocrotophos		$C_7H_{14}NO_5P$	223.2

4,4'-Ethylidenebisphenol		$C_{14}H_{12}O_2$	212.24
Lysozyme			
Ovalbumin			
N-Z-l-glutamic acid		$C_{13}H_{15}NO_6$	281.26
Enrofloxacin		$C_{19}H_{22}FN_3O_3$	359.4
Ofloxacin		$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	361.368
Chloramphenicol		$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O$	323.1320
Tetracycline		$C_{22}H_{24}N_2O_8$	444.435
Fumonisin B1		$C_{34}H_{59}NO_{15}$	721.83
Zeralone mimic			
propazine methacrylate		$C_{13}H_{22}ClN_5O_2$	

Isoproturon		$C_{12}H_{18}N_2O$	206.28
Linuron		$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	249.11
Tebuconazole		$C_{16}H_{22}ClN_3O$	307.82
Phthalic acid		$C_8H_6O_4$	166.14
Alfuzosin		$C_{19}H_{27}N_5O_4$	389.449
CEFATHIAMIDINE		$C_{19}H_{28}N_4O_6S_2$	472.58
Diazepam		$C_{16}H_{13}ClN_2O$	284.7
Lamotrigine		$C_9H_7Cl_2N_5$	256.091

Ketamine		$C_{13}H_{16}ClNO$	237.725
Enrofloxacin		$C_{19}H_{22}FN_3O_3$	359.4
Ofloxacin		$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	361.36
Clomifene		$C_{26}H_{28}ClNO$	406 or 598.10 (with citrate)
Carbamazepine		$C_{15}H_{12}N_2O$	236.269
Amoxicillin		$C_{16}H_{19}N_3O_5S$	365.4
Cefalexin		$C_{16}H_{17}N_3O_4S$	347.39

Dopamine		$C_8H_{11}NO_2$	153.18
Trimethoprim		$C_{14}H_{18}N_4O_3$	290.32
Estradiol		$C_{18}H_{24}O_2$	272.38
Imidacloprid		$C_9H_{10}ClN_5O_2$	255.661
PINACOLYL METHYLPHOSPHONAT E		$C_7H_{17}O_3P$	180.18
Penicillin G		$C_{16}H_{18}N_2O_4S$	334.4
PROPAZINE		$C_9H_{16}ClN_5$	229.7098
Tiabendazole		$C_{10}H_7N_3S$	201.249

Ethinyl estradiol		$C_{20}H_{24}O_2$	296.403
Cyclobarbital		$C_{12}H_{16}N_2O_3$	236.267
Diclofenac		$C_{14}H_{11}Cl_2NO$	296.148
2,4-Dinitrophenol		$C_6H_4N_2O_5$	184.11
Atrazine		$C_8H_{14}ClN_5$	215.68
Irgarol		$C_{11}H_{19}N_5S$	253.37
Pentachlorophenol		$C_6HCl_5O$	266.34

【0015】在本發明實施例中，所選用之功能性單體之水解縮合速率係低於交聯劑之水解縮合速率，且交聯劑之濃度大於功能性單體。舉例而言，縮合速率一般為矽化合物(Si(OR)) < < < 錫化合物(Sn(OR)) = 鈦化合物



(Ti(OR)) < 鋯化合物(Zr(OR)) = 鈾化合物(Ce(OR))，因此在本實施例中，係選用具有官能基之矽氧烷化合物作為功能性單體，而選用上列水解縮合速率遠高於矽氧烷化合物之錫化合物、鈦化合物、鋯化合物、或鈾化合物作為交聯劑。

【0016】接著，在步驟S13中，前驅混合物中之交聯劑會先聚合成主要骨架結構，而功能性單體與標的物模板所形成之複合物係與主要骨架結構聚合，其中交聯劑依複合物之立體結構進行聚合反應將複合物包埋於聚合物之內部或表層，且因交聯劑水解縮合速率大於功能性單體，複合物包埋主要集中在於表層。

【0017】最後，在步驟S15中，將上述步驟所獲得之聚合物中的標的物模板移除，因此形成集中在高分子表層的拓印孔洞，亦即，獲得表層拓印高分子。

【0018】於本說明書中所述之「表層拓印高分子」，其中「表層」係定義為該表層拓印高分子之內部距離表面約20 nm以內厚度的部分。而於此之表面拓印高分子係為一固體，其中內部距離表面之長度最長為50 nm。

【0019】在本發明之另一實施例中，以雙酚A(BPA)、苯基三甲氧基矽氧烷(PTMOS)以及正丙醇鋯(ZPO)分別作為標的物模板、功能性單體、以及交聯劑之範例以便於說明，然本發明並不限於此，標的物模板、功能性單體、以及交聯劑可依需求而為上述列舉之任一，且符合功能性單體的水解縮合效率低於交聯劑之條件。將雙酚A(BPA)、苯基三甲氧基矽氧烷(PTMOS)以及正丙醇鋯(ZPO)溶於乙醇(EtOH)溶劑中，其中莫耳比為1/1/30/80(BPA/PTMOS/ZPO/EtOH)，以獲得前驅混合物。值得一提的是，於本實施

例中所使用之各材料之間的莫耳比僅為例示性說明，其可根據所選用之材料的不同而有所變化。於此，將前驅混合物分為範例1及範例2，其實驗條件如以下表二所示：

表二

	體積	溫度	相對濕度	其它處理
範例1	20 ml	120 °C	視環境條件而異，並無特別限定	無特別處理，使溶液在溶劑揮發過程中，同時緩慢地進行聚合反應
範例2	2.0~2.5 $\mu$ l	40~60°C	80~100%	將2.0~2.5 $\mu$ l之前驅混合物滲入膠體晶體結構間隙

【0020】其中，範例2中所使用的膠體晶體結構係以聚苯乙烯蛋白石結構為範例，但本發明並不限於此，其可包含由聚苯乙烯 (polystyrene, PS)、二氧化矽球(silica bead)、聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate, PMMA)、碳球、二氧化鈦、或金屬氧化物之膠體在二維或三維空間規則排列所構成之晶體結構。待利用環境中的水氣，經由溶膠-凝膠法與反應物進行聚合反應後，再使用有機溶劑萃取法移除範例1中之標的物模板、以及範例2中之標的物模板與蛋白石膠體晶體以獲得表層拓印高分子，其中範例1的表層拓印高分子為粉體，而範例2之表層拓印高分子為多孔結構材，然本發明並不限於此，其可為薄膜、粉體或其他適合的形式。接著以X光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)進行表面分析，其結果如以下表三所示：

表三

	範例1	範例2
表層矽/鋯(Si/Zr)比例	0.13	0.30~0.89
添加之矽/鋯(Si/Zr)莫耳比	0.03	0.03

【0021】在此，偵測矽(Si)以評估功能性單體(PTMOS)的含量，而偵測鋯(Zr)以評估構成骨架結構之交聯劑(ZPO)的含量。由表二可得知，範例1之分子拓印產物的表層Si/Zr元素比例為0.13，係添加比例的4.3倍，而範例2之分子拓印產物的表層Si/Zr元素比例為0.30~0.89，係添加比例的10.0~30.0倍。由此結果可瞭解，在以本發明之製備方法所製得之分子拓印產物中，以PTMOS為主的拓印孔洞係集中在表層區域，成功的達到表層拓印效果。

【0022】接著，分別將範例1及範例2之分子拓印產物置於50 mg/L的雙酚A溶液中，檢測兩者的吸附能力，其結果如圖2及圖3所示。圖2及圖3分別為範例1及範例2之分子拓印產物對於雙酚A溶液的吸附平衡示意圖。參閱圖2，範例1之分子拓印產物達到吸附平衡的時間約需要3小時，而參閱圖3，由於範例2之分子拓印產物具有反蛋白石結構，其可依Bragg's law對特定波長產生繞射，因此可由波長遷移與吸附時間的關係判斷吸附平衡狀態，並訂定波長不再藍移的時間點為吸附平衡時間。在圖3中可發現，範例2之分子拓印產物約在5分鐘即可達到吸附平衡，係具有更快的吸附效率。此結果顯示根據本發明之製備方法所製得的表層拓印高分子確實具有良好的吸附能力。

【0023】而為瞭解拓印標的物模板被移除的比例，使用熱分析儀分析範例1及範例2之分子拓印產物的熱重損失，並藉此推算出兩組之未萃取的標的物模板含量，其結果如表四所示：

表四

	範例1	範例2
未被萃取之雙酚A分子比例	82%	~0%

【0024】由表三可得知，範例1之分子拓印產物有82%的雙酚A分子未能被萃取出，此結果說明拓印在無機結構內部的分子不易被移除，因此僅提供18%的拓印孔洞可進行後續吸附。然而，範例2之分子拓印產物幾乎沒有雙酚A分子殘留，亦即，其可使用之拓印孔洞比例可接近100%，顯示根據本發明之製備方法所製得的表層拓印高分子具有良好的模板移除比例，可展現較快的吸附動力，有利於分析或吸附等應用。

【0025】由上述可知，根據本發明實施例之製備表層拓印高分子之方法，可獲得拓印孔洞集中於表層之高分子，除了選擇水解縮合效率差異較大的交聯劑以及功能性單體之外，(亦即，交聯劑的水解縮合效率大於功能性單體)，可再搭配特定溫度、相對濕度、以及反應體積，可獲得表層拓印之高分子，其相較於傳統方法不僅具有較佳的模板移除率，更具備優良的標的物吸附能力。

【0026】以上所述之實施例僅是為說明本發明之技術思想及特點，其目的在使熟習此項技藝之人士能夠瞭解本發明之內容並據以實施，當不能以之限定本發明之專利範圍，即大凡依本發明所揭示之精神所作之均等變化或修飾，仍應涵蓋在本發明之專利範圍內。

**【符號說明】**

**【0027】**

S11~S15：步驟

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種製備表層拓印高分子之方法，其包含：

將一功能性單體、一交聯劑、一標的物模板溶於一溶劑中以獲得一前驅混合物，其中該功能性單體之水解縮合速率係低於該交聯劑之水解縮合速率，該交聯劑之濃度大於該功能性單體，且該功能性單體與該標的物模板形成一複合物；

使該前驅混合物之該交聯劑進行一聚合反應，以獲得一聚合物，其中該交聯劑依該複合物之立體結構進行該聚合反應將該複合物包埋於該聚合物之內部或表層；以及

移除該聚合物中之該標的物模板以形成一拓印孔洞並露出該功能性單體，從而獲得一表層拓印高分子。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之製備表層拓印高分子之方法，其中該功能性單體包含具有官能基之矽氧烷化合物，該官能基選自由苯基(phenyl group)、胺基(amino group)、羧酸基(carboxylic acid group)、以及氫氧基(hydroxyl group)所組成之群組。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述之製備表層拓印高分子之方法，其中該交聯劑包含正丙醇鋯(Zirconium n-propoxide, ZPO)、四丁氧基鈦(Titanium tetrabutoxide)、正鈦酸四丁酯(Tetrabutyl titanate)、四異丙醇鈦(Titanium isopropoxide)、丙基氧化鋯(Zirconium tetrapropanolate)或金屬鹵化物。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述之製備表層拓印高分子之方法，其中該標的物模板包含分子量16(g/mole)以上的化合物。

【第5項】如申請專利範圍第4項所述之製備表層拓印高分子之方法，其中該標的物模板包含環境荷爾蒙或蛋白質。

【第6項】如申請專利範圍第1項所述之製備表層拓印高分子之方法，更包含將該前驅混合物滲入一膠體晶體結構的間隙中進行該聚合反應。

【第7項】如申請專利範圍第6項所述之製備表層拓印高分子之方法，其中該膠體晶體結構包含由聚苯乙烯 (polystyrene, PS)、二氧化矽球(silica bead)、聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate, PMMA)、碳球、二氧化鈦、或金屬氧化物之膠體在2維或3維空間規則排列所構成之晶體結構。

【第8項】如申請專利範圍第1項所述之製備表層拓印高分子之方法，其中移除該聚合物中之該標的物模板係藉由有機溶劑萃取。

【第9項】如申請專利範圍第1項所述之製備表層拓印高分子之方法，該表層拓印高分子之表層為該表層拓印高分子之內部距離表面20 nm以內厚度的部分。

【第10項】如申請專利範圍第1項所述之製備表層拓印高分子之方法，該表層拓印高分子為一固體，且其內部距離表面之距離 $\leq 50$  nm。

【第11項】如申請專利範圍第1項所述之製備表層拓印高分子之方法，其中該表層拓印高分子之拓印孔洞開放比例係高於80%。

【第12項】如申請專利範圍第1項所述之製備表層拓印高分子之方法，其中該表層拓印高分子為粉體、薄膜或多孔結構材。

【第13項】一種表層拓印高分子，用以辨識一標的物，該表層拓印高分子包含：

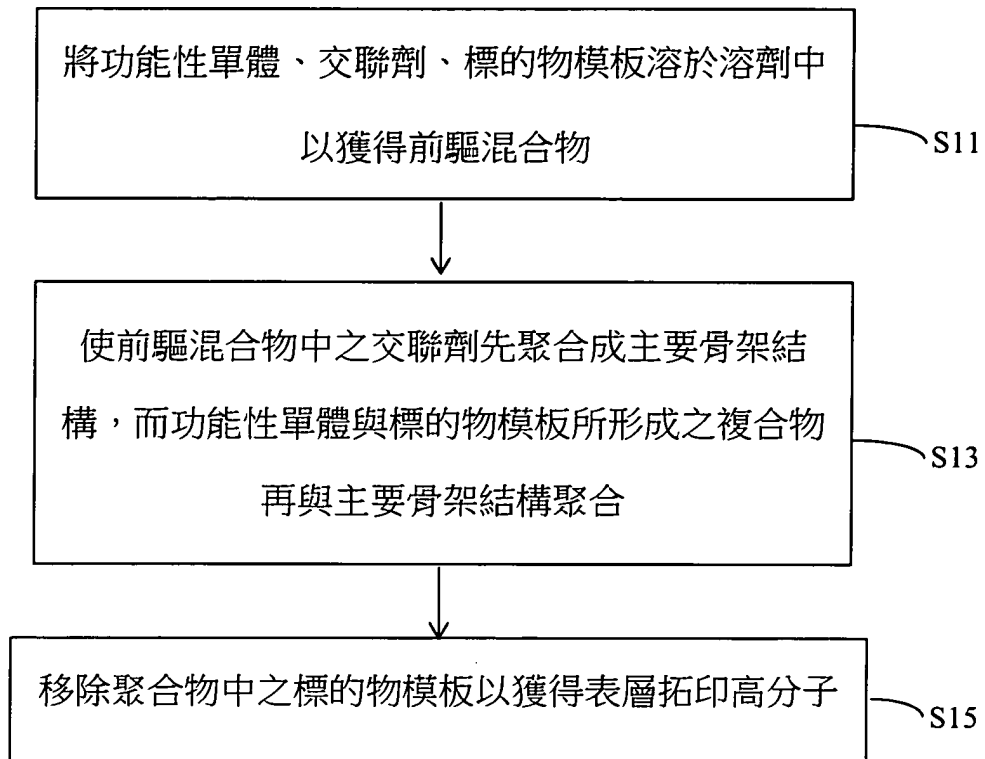
一聚合物，其係由一交聯劑進行一聚合反應所獲得；

一功能性單體，其中該功能性單體之水解縮合速率係低於該交聯劑之水解縮合速率，該功能性單體係包埋於該聚合物之內部或表層；以及

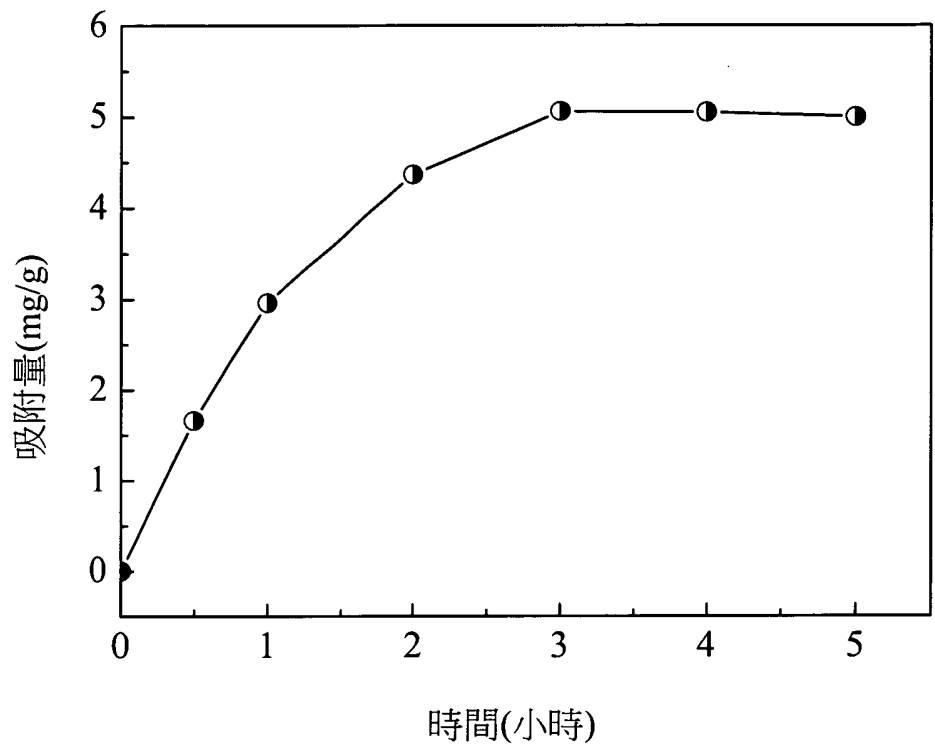
一拓印孔洞，其係位於該聚合物之內部或表層及用以容納該標的物及露出該功能性單體，其中該功能性單體可與該標的物鍵結形成一複合物，以辨識該標的物。



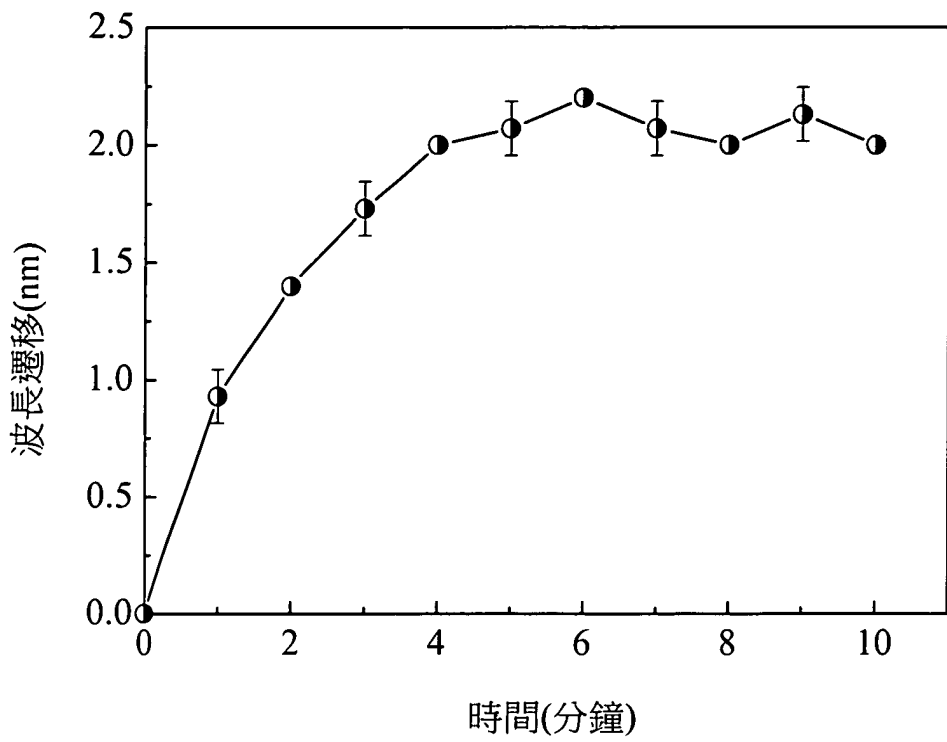
## 【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】