

文章编号: 1006-9941 (2015)01-0023-06

## CL-20 分子印迹聚合物微球的制备及吸附性能

易娜<sup>1</sup>, 殷雄飞<sup>2</sup>, 赵蓓<sup>3</sup>, 吴耀国<sup>1</sup>, 胡思海<sup>1</sup>

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710129; 2. 中国建筑科学研究院, 北京 100013; 3. 陕西环境监测中心站, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 利用分子印迹技术, 在模板分子六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)、功能单体丙烯酰胺 (AM)、交联剂三羟甲基丙烷三甲甲基丙烯酸酯 (TRIM) 的摩尔比为 1 : 7 : 20, 反应温度为 60 °C 的条件下, 采用沉淀聚合法制备了粒径约为 1 μm 的 CL-20 分子印迹聚合物微球 (CL-20-MIP)。用 UV 光谱, SEM 对其进行了性能测试, 研究了 CL-20-MIP 的吸附和识别性能。结果表明, CL-20 与 AM 之间存在相互作用, 所得产物为规则的球形。在 1 mmol · L<sup>-1</sup> 的 CL-20/乙醇溶液中, CL-20-MIP 和非印迹聚合物 (NMIP) 对 CL-20 的平衡吸附量分别为 14.02 mg · g<sup>-1</sup> 和 6.77 mg · g<sup>-1</sup>; 吸附过程由伪二级动力学模型和 Freundlich 方程描述。选择性吸附实验表明, CL-20-MIP 对 CL-20 具有特异性吸附, 对竞争吸附物 RDX, TNT 的吸附量分别为 6.98 mg · g<sup>-1</sup> 和 8.46 mg · g<sup>-1</sup>。

**关键词:** 有机化学; 分子印迹聚合物; 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20); 沉淀聚合法

**中图分类号:** TJ55; O626

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.005

## 1 引言

分子印迹聚合物 (Molecularly Imprinted Polymers, MIP) 是对某一特定分析物在功能基团、分子尺寸、空间结构具有“记忆功能”的结合位点, 是对目标分子具有特定识别能力的合成聚合物<sup>[1]</sup>。MIP 的稳定性好, 不受高温、酸碱的影响, 具有同天然生物分子识别系统 (如酶和底物、抗原和抗体、受体和激素等) 抵御恶劣环境影响的优点, 而且贮存条件温和, 能够长时间地保留识别性能。正因为有上述优点, MIP 近年来在手性分离<sup>[2]</sup>、固相萃取<sup>[3-4]</sup>、膜分离<sup>[5]</sup>、食品<sup>[6-7]</sup>、仿生传感器<sup>[8]</sup>等领域显现出非常广阔的应用前景。

MIP 的主要制备方法有: 本体聚合法<sup>[9]</sup>、溶胀聚合法<sup>[10-11]</sup>、悬浮聚合法<sup>[12]</sup>、沉淀聚合法<sup>[13]</sup>等。本体聚合法操作简单、容易控制, 但后处理过程复杂, 所得颗粒聚合物的颗粒形状不规则且印迹位点在研磨过程中会有所破坏, 应用性能也较差; 溶胀聚合法所制得的产物规整性好、单分散性好, 但制备过程繁琐、周期长, 不适用于溶于水的模板分子; 悬浮聚合法制备方法简单, 但水相反应体系会影响非共价印迹聚合物的特性, 进而影响其识别性能。沉淀聚合法产率高、成本

低、制备简单, 反应体系中不需要加入稳定剂或活性剂, 因而聚合物表面洁净, 从而可避免了稳定剂或活性剂对目标分子的非选择性吸附。

六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20), 是一种高能量密度的笼型多环硝胺结构化合物, CL-20 在工业和军事领域的广泛应用使其受到越来越多研究者的关注<sup>[14]</sup>。然而杜文霞等<sup>[15]</sup>发现, CL-20 在一定剂量下可能改变老鼠染色体的完整性, 并确定 CL-20 属于遗传毒物, 即人体长时间反复接触 CL-20, 有可能导致体细胞的突变。陈松林等<sup>[16]</sup>对 CL-20 的热分解反应动力学进行了研究, 发现 CL-20 的热安定性非常好, 低温下稳定, 在 70 °C 下的有效储存寿命为 43.8 年。CL-20 的研制、生产、贮存、销毁等过程必定会带来一定的环境问题, 必须采取一定的措施来处理, 特别是对各个阶段所产生废水中的 CL-20 的处理。目前用分子印迹技术对含 CL-20 废水进行处理研究的工作相对较少, 故本研究采用沉淀聚合的方法, 以 CL-20 为模板分子制备了 CL-20-MIP, 并对其结构和识别性能进行了研究, 以期该印迹聚合物微球可在含能材料的废水处理、炸药纯化、爆炸品检测等方面获得应用。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

CL-20, 辽宁庆阳特种化工有限公司; 三羟甲基丙烷三甲甲基丙烯酸酯 (TRIM), 分析纯, 西亚试剂; 丙烯

收稿日期: 2013-10-25; 修回日期: 2014-01-10

基金项目: 西北工业大学基础研究基金资助 (NPU-FFR-JCR20130145)

作者简介: 易娜 (1985-), 女, 博士生, 主要从事含能材料废弃物对水环境污染的研究。e-mail: ynagene-love@163.com

酰胺(AM),乙腈,95%乙醇,甲醇,乙酸均为分析纯,天津市福晨化学试剂厂;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,天津市光复精细化工研究所。

UV-2550 紫外可见分光光度计,日本岛津公司;Quanta 200 扫描电子显微镜,荷兰 FEI 公司。

## 2.2 实验过程

### 2.2.1 CL-20 印迹聚合物微球的制备

将 0.25 mmol 模板分子 CL-20、1.75 mmol 功能单体 AM 和 65 mL 乙腈加入 250 mL 的烧杯中,室温下超声振荡后静置过夜。称取 5 mmol TRIM 和 80 mg 的 AIBN,加入 250 mL 三口烧瓶中,然后将烧杯中的液体转入烧瓶内,超声脱气 10 min,再通氮气 15 min,于 60 °C 搅拌,聚合反应 12 h,反应混合物出现白色浑浊,室温静置后,抽滤,用甲醇/乙酸(9/1, V/V)洗涤,取白色粉末,置于索式提取器中,以丙酮为溶剂,提取 8 h,洗脱聚合物中的模板分子及残留的单体。洗脱完毕后,将未溶解的白色粉末于 60 °C 真空干燥,得到 CL-20 印迹聚合物。

非印迹聚合物(Non-molecularly imprinted polymers, NMIP)的制备方法同上,只是反应体系中不加入模板分子 CL-20。

### 2.2.2 CL-20 和 AM 的相互作用表征

分别配置 0.03 mmol · L<sup>-1</sup> AM/乙醇溶液及 0.06, 0.08, 0.10, 0.12 mmol · L<sup>-1</sup> 的 CL-20/乙醇溶液。分别取上述不同浓度的 CL-20/乙醇各 8 mL,分别加入 8 mL AM/乙醇溶液,每间隔 30 min 超声 5 min,充分作用 5 h 后,经紫外可见分光光度计测定在 200 ~ 400 nm 范围内的吸光度,以 95% 乙醇做参比,观察紫外吸收光谱的变化。

### 2.2.3 CL-20 印迹聚合物微球吸附性能表征

称取 0.2 g CL-20-MIP 加入到 20 mL 玻璃管中,然后加入 10 mL 不同初始浓度的 CL-20/乙醇溶液,于室温下振荡吸附 24 h,使吸附达到平衡,离心分离后,取上层清液,用紫外可见分光光度计测定在特征波长( $\lambda = 222$  nm)处上清液的吸光度,利用标准曲线计算法计算吸附前后溶液浓度的变化,根据(1)式计算印迹聚合物对 CL-20 的去除率和吸附容量。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (1)$$

式中, $q_e$  为 CL-20 分子印迹聚合物对 CL-20 的吸附容量,mg · g<sup>-1</sup>;  $C_0$  为吸附前溶液中 CL-20 的浓度,mg · L<sup>-1</sup>;  $C_e$  为吸附后溶液中 CL-20 的浓度,mg · L<sup>-1</sup>;  $V$  为 CL-20 溶液的体积,L;  $m$  为 CL-20-MIP 的质量,g。

### 2.2.4 CL-20 印迹聚合物吸附动力学

取 0.2 g CL-20-MIP 分别置于 5 支 20 mL 玻璃管中,加入 10 mL 浓度为 1 mmol · L<sup>-1</sup> 的 CL-20/乙醇溶液,控制温度为 25 °C,振荡吸附,定时取样,测定吸附后残液的平衡浓度,趋于不变时,即可认为吸附达到平衡。非分子印迹聚合物的动力学同分子印迹聚合物的方法相同。

## 3 结果与讨论

### 3.1 印迹聚合物的结构

#### 3.1.1 CL-20 和 AM 的相互作用

CL-20 是一种高密度多环硝胺立体笼型化合物<sup>[17]</sup>。其结构上有六个硝基,由于硝基具有较强的吸电作用,而 AM 上的氨基具有一定的供电效果,因此,AM 与 CL-20 之间存在较强的氢键作用。不同浓度的 CL-20/乙醇溶液和 AM/乙醇溶液的紫外吸收谱图见图 1。在浓度为 0.03 mmol · L<sup>-1</sup> 的 AM/乙醇溶液中,加入不同浓度等体积的 CL-20/乙醇溶液,充分作用后的紫外吸收谱图见图 2。

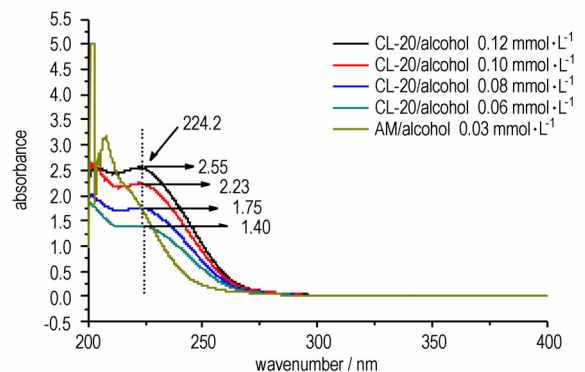


图 1 不同浓度的 CL-20/乙醇与 AM/乙醇溶液的紫外光谱图  
Fig. 1 UV-visible spectra of AM/alcohol and CL-20/alcohol with different concentrations

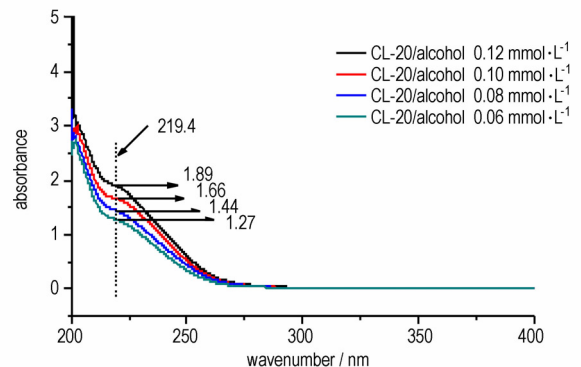


图 2 不同 CL-20/AM 比例时 CL-20/AM 复合物的紫外吸收光谱图

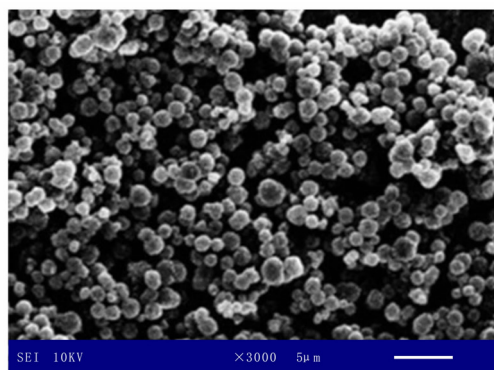
Fig. 2 UV-visible spectra of CL-20/AM complex in alcohol with different AM/CL-20 ratio

对比图 1 和图 2 可以看出,在 AM 溶液中加入不同浓度的 CL-20/乙醇溶液后,紫外吸收的峰型变窄,最大吸收波长从 224.2 nm 偏移至 219.4 nm,最大吸收峰的强度较对应浓度的 CL-20 溶液均有所降低,且随着 CL-20 浓度的增加,降低幅度也在增大。这主要是 AM 和 CL-20 形成复合物后,紫外吸收出现变化,随着 AM 溶液中 CL-20 浓度的增大,形成的复合物浓度也随之增加,因此吸收峰强度增加,且波峰的波长发生红移。

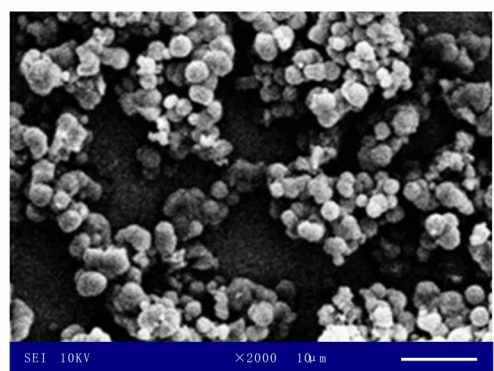
以上结果证实了 AM 和 CL-20 之间存在相互作用。

### 3.2 CL-20 印迹聚合物微球的制备

通过对反应条件的优化,本实验模板分子 CL-20 的用量为 0.25 mmol,功能单体 AM 和交联剂 TRIM 用量分别为 1.75 mmol 和 5 mmol (即  $n(\text{CL-20}) : n(\text{AM}) : n(\text{TRIM}) = 1 : 7 : 20$ ),引发剂用量为 0.08 g、溶剂乙腈用量为 62.5 mL、反应温度为 60 °C 时所制备的 MIP 微球的扫描电镜结果如图 3a 所示。从图 3a 中可以观察到,制得的聚合物微球形度较好,微球之间相互独立基本没有团聚现象,微球粒径约为 1  $\mu\text{m}$ 。图 3b 为相同反应条件下制得的 NMIP 微球电镜图。从图 3b 中可以看出,微球之间存在一定的团聚现象,微球的粒径约为 2  $\mu\text{m}$ 。



a. CL-20 MIP



b. NMIP

图 3 CL-20 分子印迹和 NMIP 聚合物微球的电镜图

Fig. 3 SEM photographs of CL-20 molecularly imprinted polymer microspheres

### 3.3 CL-20-MIP 和 NMIP 的等温吸附曲线

分别测定了 CL-20-MIP 微球和 NMIP 微球在不同浓度的 CL-20/乙醇溶液中的吸附情况,见图 4。从图 4 中可以看出,CL-20-MIP 相对 NMIP 具有较强的特异性识别能力和较高的吸附量,MIP 的平衡吸附量为 14.02  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,NMIP 的平衡吸附量为 6.67  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,MIP 对 CL-20 的吸附量为 NMIP 的 2.1 倍。NMIP 对 CL-20 的吸附量是由表面物理吸附决定,而 MIP 的吸附量取决于非特异性吸附和特异性吸附,以特异性吸附为主,特异性吸附是由印迹空穴和结合位点共同作用而决定。

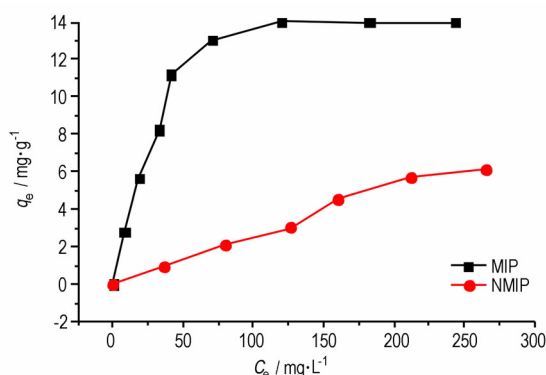


图 4 CL-20 印迹聚合物和非印迹聚合物的等温吸附曲线

Fig. 4 Adsorption isotherm of CL-20-MIP and CL-20-NMIP for binding

图 5 和图 6 分别为 CL-20 分子印迹聚合物和非印迹聚合物的 Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线。

$$\text{Langmuir 吸附等温方程为: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{(k \cdot q_m)} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich 吸附等温方程为: } \lg q_e = \lg k_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (3)$$

式中, $q_e$  为平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-2}$ ;  $q_m$  为饱和吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k$  为吸附平衡常数;  $C_e$  为吸附达到平衡后 CL-20 的浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $k_f$  为 Freundlich 吸附系数,  $n$  为常数。

表 1 和表 2 分别给出了 Langmuir 和 Freundlich 方程对实验数据的拟合结果,结合图 5 和图 6 可知,CL-20 分子印迹聚合物和非印迹聚合物微球的吸附性能相对较好地符合 Freundlich 吸附等温线,印迹聚合物微球和非印迹聚合物微球的吸附强度  $1/n$  分别为 0.68276, 0.82659, 在 0.1 ~ 1 之间,说明吸附过程较容易进行。由于 CL-20 印迹聚合物的吸附过程更适合于 Freundlich 等温吸附模型,这说明该吸附过程是以化学反应为主的过程。

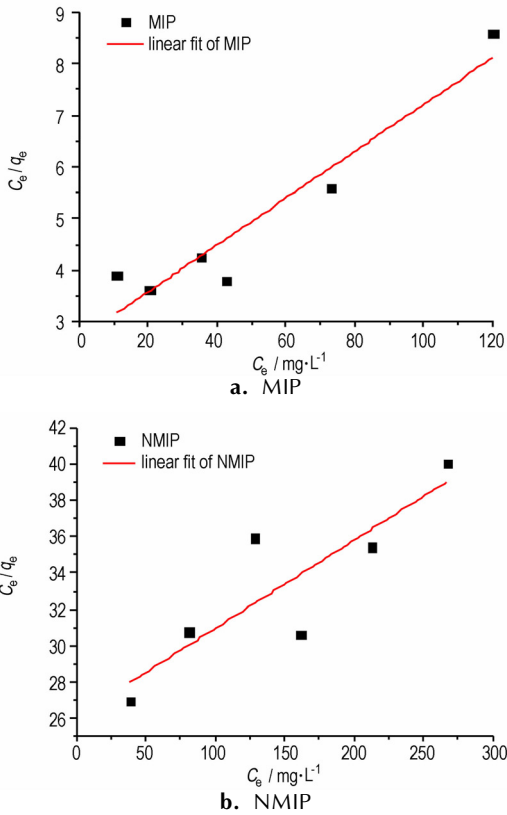


图5 CL-20 分子印迹聚合物和非印迹聚合物的 Langmuir 吸附等温线

Fig.5 Langmuir isotherms of CL-20 to MIP and NMIP

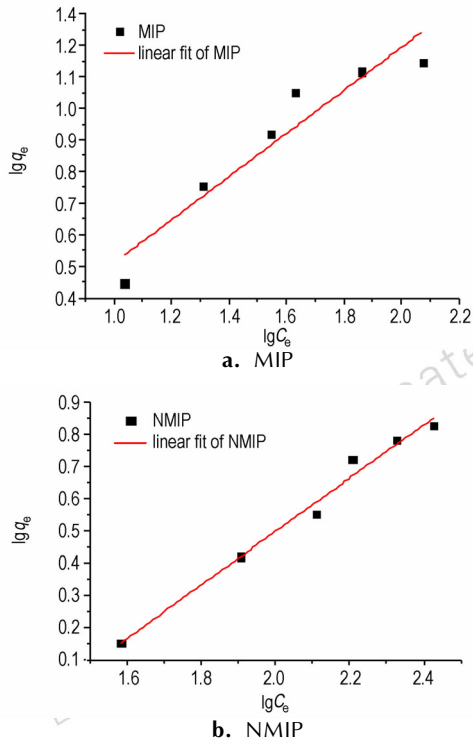


图6 CL-20 分子印迹聚合物和非印迹聚合物的 Freundlich 吸附等温线

Fig.6 Freundlich isotherm of CL-20 to MIP and NMIP

表1 Langmuir 吸附等温线参数拟合

Table 1 Parameters fitting of Langmuir binding isotherm

polymer	regression equation	$q_m$	$k_1$	$R^2$
MIP	$y=0.04525x+2.67555$	22.099	0.016	0.89424
NMIP	$y=0.04839x+26.11668$	20.665	0.001	0.69176

Note:  $q_m$  is the maximum sorption capacity ( corresponding to complete monolayer coverage),  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $k_1$  is the sorption affinity constant related to the binding energy of sorption,  $L \cdot mg^{-1}$ .

表2 Freundlich 吸附等温线参数拟合

Table 2 Parameters fitting of Freundlich binding isotherm

polymer	regression equation	$1/n$	$R^2$
MIP	$y=0.68276x-0.17322$	0.68276	0.88747
NMIP	$y=0.82659x-1.1558$	0.82659	0.98241

Note:  $n$  is constant.

### 3.4 CL-20-MIP 和 NMIP 的吸附动力学曲线

图7 为 CL-20-MIP 和 NMIP 微球的吸附动力学曲线。从图中可以看出,在前 40 min MIP 和 NMIP 微球对目标分子吸附的速率很快,在 75 min 左右达到平衡。相对于 NMIP 而言,MIP 的吸附量要高,其主要原因是 MIP 对模板分子具有特异的识别能力;此外 MIP 微球的绝大部分印迹孔穴和印迹位点均位于微球的表面,可加快 MIP 与模板分子的结合。

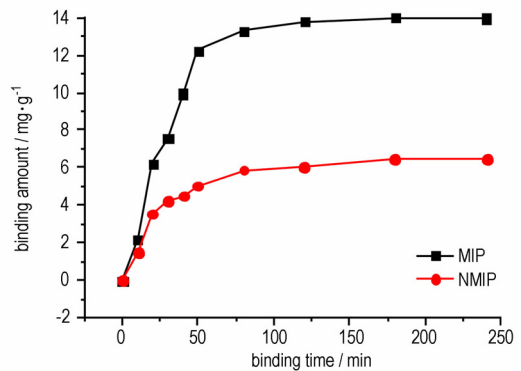


图7 CL-20 印迹聚合物和非印迹聚合物的吸附动力学曲线

Fig.7 Adsorption dynamic curves of CL-20 to MIP and NMIP

图8 和图9 分别为 CL-20 分子印迹聚合物和非印迹聚合物的伪一级和伪二级动力学模型曲线。

伪一级动力学方程为:  $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$  (4)

伪二级动力学方程为:  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$  (5)

式中,  $q_e$  为平衡吸附量,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $k_1$  和  $k_2$  分别为伪一级、伪二级速率常数,  $g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$ 。

由表 3 和表 4 结果可知,伪二级动力学方程的相关系数大于一级反应的相关系数,说明印迹聚合物对 CL-20 的吸附反应更符合伪二级反应。

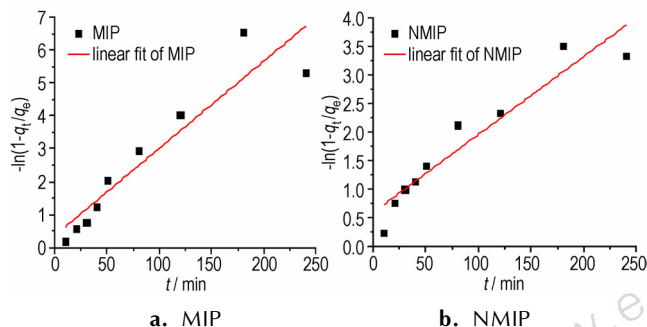


图 8 CL-20 分子印迹聚合物和非印迹聚合物的伪一级动力学方程拟合结果

Fig. 8 Fitting results of pseudo-first-order kinetic model of CL-20 MIP and NMIP

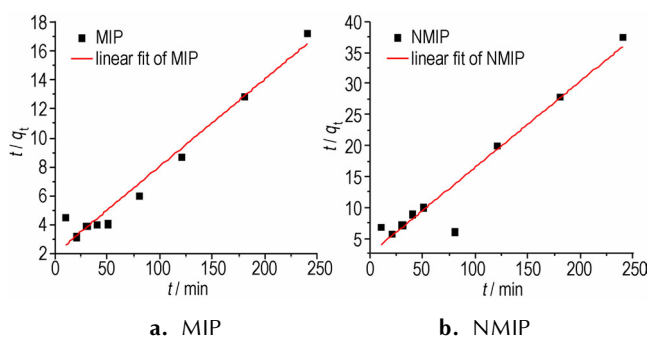


图 9 CL-20 分子印迹聚合物和非印迹聚合物的伪二级动力学方程拟合结果

Fig. 9 Fitting results of pseudo-second-order kinetic model of CL-20 MIP and NMIP

表 3 伪一级动力学参数拟合

Table 3 Parameters fitting of pseudo-first-order kinetic model

polymer	regression equation	$R^2$
MIP	$y=0.02649x+0.36047$	0.85588
NMIP	$y=0.01362x+0.59108$	0.89384

表 4 伪二级动力学参数拟合

Table 4 Parameters fitting of pseudo-second-order kinetic model

polymer	regression equation	$q_e$	$k_2$	$R^2$
MIP	$y=0.06022x+2.02592$	16.6	0.0017	0.96295
NMIP	$y=0.13894x+2.50055$	7.19	0.0063	0.92286

Note:  $q_e$  is the equilibrium amount of CL-20 absorbed by CL-20-MIP;  $k_2$  is the second-order rate constant at the equilibrium.

### 3.5 CL-20-MIP 的吸附选择性

为了研究 CL-20-MIP 的吸附选择性,选择 RDX、

TNT 作为竞争分子进行比较。通过静态平衡吸附测定聚合物对这三种目标吸附物的吸附量,结果如表 5。由表 5 可见,CL-20-MIP 对 CL-20 的吸附量明显高于 RDX 和 TNT,CL-20-MIP 表现出较好的选择性。而 NMIP 对三种底物的吸附量都相对较小,主要原因是 MIP 内部存在与模板分子 CL-20 在形状、尺寸和功能上互补的分子印迹孔穴,以及与 CL-20 分子形成相互作用的结合位点,在印迹孔穴和结合位点共同作用下,MIP 对 CL-20 具有选择识别性能。

表 5 不同底物在聚合物上的吸附量

Table 5 Adsorption of different substrates on polymer

substrate	initial concentration /mmol · L <sup>-1</sup>	$Q_{MIP}$ /mg · g <sup>-1</sup>	$Q_{NMIP}$ /mg · g <sup>-1</sup>
CL-20	1	14.02	6.77
RDX	1	6.98	6.28
TNT	1	8.46	7.46

## 4 结论

(1) 以 CL-20 为模板,在 CL-20 : AM : TRIM 摩尔比为 1 : 7 : 20,致孔剂乙腈用量为 62.5 mL 时,采用沉淀聚合法制备了 CL-20 印迹聚合物。

(2) 对紫外吸收光谱的分析证实了 CL-20 与功能单体 AM 之间存在相互作用。用扫描电子显微镜观察了印迹聚合物的微观形貌,所得的印迹聚合物是分散性较好,粒径约为 1 μm 的微球。

(3) CL-20 印迹聚合物的吸附性能和识别性能。实验结果表明,在 1 mmol · L<sup>-1</sup> 的 CL-20/乙醇溶液中,印迹聚合物和非印迹聚合物的平衡吸附量分别为 14.02 mg · g<sup>-1</sup> 和 6.77 mg · g<sup>-1</sup>。选择性吸附实验表明,印迹聚合物具有识别能力。

(4) 吸附热力学实验表明,CL-20-MIP 和 NMIP 微球的吸附性能相对较好地符合 Freundlich 吸附等温线。吸附动力学实验表明,印迹聚合物对 CL-20 的吸附符合伪二级动力学模型。

### 参考文献:

- [1] LUO Xu-biao, ZHAN You-cai, HUANG Yi-ning, et al. Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1-3): 274-282.
- [2] Sueyoshi Y, Fukushima C, Yoshikawa M. Molecularly imprinted nanofiber membranes from cellulose acetate aimed for chiral separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 357(1-2): 90-97.
- [3] Otero-Romani J, Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera P, et al. Ionic imprinted polymer for nickel recognition by using the bi-

- functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a monomer: Application as a new solid phase extraction support[J]. *Microchemical Journal*, 2009, 93(2): 225–231.
- [4] Barahona F, Turiel E, Martín-Esteban A. Supported liquid membrane-protected molecularly imprinted fibre for solid-phase microextraction of thiabendazole [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 694(1–2): 83–89.
- [5] Yoshikawa M, Tanioka A, Matsumoto H. Molecularly imprinted nanofiber membranes [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2011, 1(1): 18–26.
- [6] Alizadeh T, Ganjali M R, Zare M, et al. Selective determination of chloramphenicol at trace level in milk samples by the electrode modified with molecularly imprinted polymer [J]. *Food Chemistry*, 2012, 130(4): 1108–1114.
- [7] Shakerian F, Dadfarnia S, Shabani A M H. Synthesis and application of nano-pore size ion imprinted polymer for solid phase extraction and determination of zinc in different matrices [J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(1): 488–493.
- [8] Rebelo T S C R, Almeida S A A, Guerreiro J R L, et al. Trime-thoprim-selective electrodes with molecularly imprinted polymers acting as ionophores and potentiometric transduction on graphite solid-contact[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 98(1): 21–28.
- [9] LEI Jian-du, TAN Tian-wei. Enantioselective separation of naproxen and investigation of affinity chromatography model using molecular imprinting [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2002, 11(2–3): 175–179.
- [10] HUAI Lu-feng, YANG Ming, LIU Jun, et al. Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymer microspheres for recognition of chlorpyrifos[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2009, 26(10): 1144–1148.
- [11] Sambe H, Hoshina K, Haginaka J. Molecularly imprinted polymers for triazine herbicides prepared by multi-step swelling and polymerization method: Their application to the determination of methylthiotriazine herbicides in river water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1152(1–2): 130–137.
- [12] ZHANG Li-yong, CHENG Guo-xiang, FU Cong. Molecular selectivity of tyrosine-imprinted polymers prepared by seed swelling and suspension polymerization[J]. *Polymer International*, 2002, 51(8): 687–692.
- [13] Beltran A, Marcé R M, Cormack P A G, et al. Synthesis by precipitation polymerisation of molecularly imprinted polymer microspheres for the selective extraction of carbamazepine and oxcarbazepine from human urine[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(12): 2248–2253.
- [14] TAN Jia-jin, JI Guang-fu, CHEN Xiang-rong, et al. Structure, equation of state and elasticity of crystalline HNIW by molecular dynamics simulations[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(15–16): 2925–2930.
- [15] 杜文霞, 刘亚杰, 王玉玲, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的致突变性和致畸性研究[J]. *中华劳动卫生职业病杂志*, 2007, 25(1): 41–42.
- DU Wen-xia, LIU Ya-jie, WANG Yu-ling, et al. Mutagenicity and teratogenicity of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases*, 2007, 25(1): 41–42.
- [16] 陈松林, 刘家彬, 尉淑琼, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的热分解反应动力学研究[J]. *含能材料*, 2002, 10(1): 46–48.
- CHEN Song-lin, LIU Jia-bin, WEI Shu-qiong, et al. Study on Thermal Decomposition Kinetics of Hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(1): 46–48.
- [17] CHEN Jyh-ping, SU Da-rong. Latex particles with thermo-flocculation and magnetic properties for immobilization of  $\alpha$ -Chymotrypsin[J]. *Biotechnology Progress*, 2001, 17(2): 369–375.

## Preparation and Recognition Property of CL-20 Molecularly Imprinted Polymer Microspheres

YI Na<sup>1</sup>, YIN Xiong-fei<sup>2</sup>, ZHAO Bei<sup>3</sup>, WU Yao-guo<sup>1</sup>, HU Si-hai<sup>1</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China; 2. China Academy of Building Research, Beijing 100013, China; 3. Shaanxi Province Environmental Monitoring Center, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Molecularly imprinted polymer (MIP) microspheres were prepared via precipitation polymerization with hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) as template, acrylamide as functional monomer, trimethylolpropane triacrylate as crosslinking agent, acetonitrile as solvent and porogen and 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiators using molecularly imprinted technology (MIT). The optimum synthetic conditions were obtained as follow: the molar ratio of the template, functional monomer and crosslinking agent was 1 : 7 : 20 and the experiment temperature was 60 °C. The synthesized polymer microspheres are regularly spheres and their diameter is about 1  $\mu\text{m}$ . The interaction between the CL-20 and the function monomer was determined by UV-visible adsorption spectrum, and the microstructures of CL-20/MIP and NMIP were observed by scanning electron microscope (SEM). Results show that the CL-20 interacts with the functional monomers, and CL-20/MIP microspheres have good sphericity and are independent to each other, while a certain degree of reunion phenomenon is found in the NMIP microspheres. The recognition capability studied by equilibrium binding experiment show that the equilibrium binding capacity of the microspheres is 14.02  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  in CL-20/alcohol solution with the concentration of 0.4  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , while the binding capacity of NMIP is 6.77  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . The amounts of RDX and TNT adsorbed by CL-20-MIP in selective binding experiments is 6.98  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  and 8.46  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively, indicating MIP possesses recognition property of CL-20. The adsorption thermodynamics shows that CL-20-MIP and NMIP have good adsorption property and are accord with Freundlich adsorption isotherm. Studies of adsorption kinetics show that the adsorption of CL-20-MIP can simulate by pseudo-first order and pseudo-second order kinetics models, but the latter equation is better.

**Key words:** organic chemistry; molecularly imprinting polymers; hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); precipitation polymerization

**CLC number:** TJ55; O626

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.005