http://pmse.scu.edu.cn

一步法合成氨基负载固体二氧化碳吸附材料

陈熹圣[1]，冀昕航[1]，李岚新[1]，邹 威[1]，梁胜轲[2]，张 晨[1]
（1. 北京化工大学 材料科学与工程学院，北京 100029；2. 中国中化股份有限公司，北京 100031）

摘要：将丙烯酸十八酯（OA）与支化聚乙烯亚胺（B-PEI）进行迈克尔（Michael）加成反应合成了PEI-OA两亲性接枝共聚物，将其作为大分子乳化剂引入浓乳液体系，利用乳液模板制得了氨基负载的聚苯乙烯多孔材料，实现了一步法制备氨基负载固体CO_2吸附材料。研究了大分子乳化剂的结构、乳化剂用量，以及浓乳液的分散相体积分数对吸附材料的微观形貌及CO_2吸附量的影响，结果表明，所制备的PEI-OA乳化剂更倾向于形成O/W型乳液，形成了颗粒紧密堆积型的多孔结构，并且多孔通道会随着乳化剂与分散相体积分数的改变而变化。采用气体吸附分析仪测定了氨基负载多孔聚合物材料的CO_2吸附量，结果表明，PEI含量、乳化剂用量和分散相体积分数的适度增加均能提高产物对CO_2的吸附量，吸附量最高可达到2.65 mmol/g。样品的循环性能测试显示，材料循环使用5次后吸附能力仅下降了0.15%，表明所制备的氨基负载二氧化碳吸附材料具有良好的工业应用前景。

关键词：大分子乳化剂；一步法；乳液模板法；CO_2吸附；氨基负载
中图分类号：X701 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2024)04-0001-07

2023年3月，联合国IPCC发布的《气候变化2023》中指出，全球需在21世纪50年代初达到CO_2净零排放，否则世界可能会遭受极端气候并造成不可逆转的后果[1]。相比腐蚀性高、设备寿命短、再生困难的传统氨溶液吸收法捕集工业排放CO_2，胺功能化的固体材料被认为是下一代CO_2吸附剂[2,3]。沸石[4]、介孔二氧化硅[5]、多孔碳[6]、MOFs（有机金属框架）[7]和有机固体聚合物材料[8]等多孔载体已被开发并应用于CO_2吸附。多孔聚合物固体材料具有高度可控的孔隙率和稳定的物理化学性能，生产工艺简单，胺负载策略丰富，已成为最有工程实际应用前景的高效CO_2吸附剂[9,10]。

将胺负载到多孔有机聚合物材料上的策略主要有物理浸渍法和化学接枝法。物理浸渍法是将载体浸渍在胺的溶液中，使胺通过扩散作用进入载体，然后通过加热蒸发去除有机溶剂。这种方法操作简单，但胺类基团与载体间通过范德华力连接，循环稳定性较差[11]。化学接枝法是通过有机胺与载体孔表面的官能团发生化学反应形成共价键进行胺负载。这种方法循环稳定性较好，但一般需要表面修饰、氨基负载等多步工艺，且对于聚合物的多孔通道结构有较高要求[12]。

本文构想了“一步法”合成氨基负载的聚合物固体吸附材料的方法，即在合成多孔聚合物载体时直接将胺类吸附剂引入，既能使胺与基体之间存在较强的相互作用，又能保持较高的CO_2吸附量。在课题组前期以乳液模板法[13]制备多孔聚合物材料的工作基础上[14,15]，选择富含伯仲叔3种氨基[16]、具有高CO_2吸附量与选择性[17]等特点的支化聚乙烯亚胺（B-PEI），创新性地通过丙烯酸十八酯（OA）与B-PEI反应合成了PEI-OA两亲性共聚物，作为大分子乳化剂引入乳液模板体系制备了多孔聚合物，实现了一步制备胺功能化聚合物，并将其作为CO_2固体吸附剂(如Fig.1所示)。同时，OA还能将PEI中的部分伯胺

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0055
收稿日期：2023-05-29
通讯联系人：张晨，主要从事高性能树脂及高分子功能材料的制备研究，E-mail: zhangch@mail.buct.edu.cn；
梁胜轲，主要从事二氧化碳吸附材料的制备研究，E-mail: liangshengke@sinochem.com

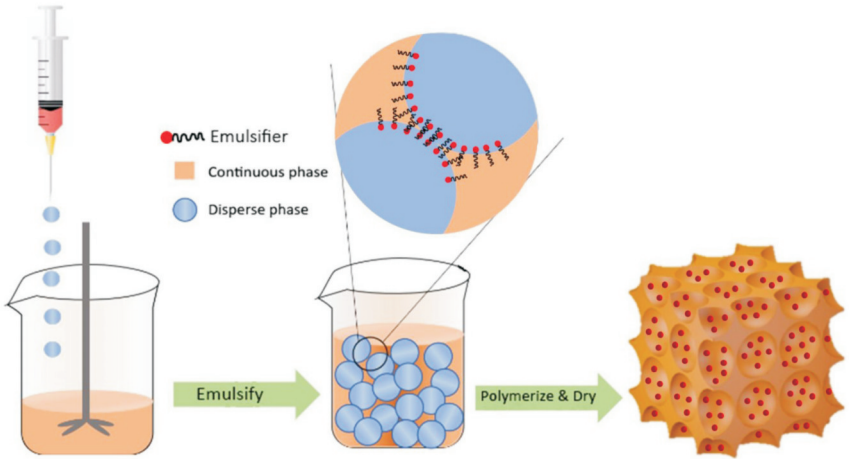


Fig. 1 Preparation scheme of the amino-functionalized porous polymer

转化为仲胺，可以改善PEI在CO_2吸附过程中循环稳定性差的问题[18]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙稀酸十八酯、偶氮二异丁腈（AIBN）：分析纯，阿拉丁；支化聚乙稀亚胺：99%，M_w=600，阿达玛斯；甲苯（Toluene）、苯乙烯(St)、二乙烯基苯(DVB)：分析纯，北京化学试剂厂；纯水：实验室用英国Purelab Classic UV型超纯水系统自制。

电子天平：XT320M型，普利赛斯(上海)国贸有限公司；悬臂搅拌器：EUROSTAR 20型，上海右一仪器有限公司；电热恒温鼓风干燥箱：DHG-9030A型，上海鳌珍仪器制造有限公司；超声波清洗器：SB-5200D，宁波新芝生物科技股份有限公司；集热式磁力加热搅拌器：DF-101AS型，武汉广颜仪器设备有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 PEI-OA大分子乳化剂的制备：称取4.44 g B-PEI和0.56 g OA（PEI与OA的摩尔比4:1）溶于5 g甲苯溶剂中，在单口瓶中用磁力搅拌混合均匀，置于60 ℃油浴锅中反应1 h，得到产物。

1.2.2 氨基负载PS-DVB共聚物CO_2吸附材料的制备：称取2 g单体St、2 g交联剂DVB和0.2 g引发剂AIBN与5 g PEI-OA大分子乳化剂加入带有置顶搅拌器和四氟搅拌桨的烧瓶中，在600 r/min转速下混合5 min，形成油相。然后量取20 mL纯水，按1滴/秒的速度滴加到烧瓶中，保持搅拌转速为600 r/min。全部滴加完毕后，升高转速至800 r/min继续搅拌10 min，得到稳定的乳白色乳液。最后将乳液转移至模具中，放入75 ℃烘箱中聚合反应12 h。反应结束后取出，烘干后即得到氨基负载的CO_2吸附材料。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征：使用日本Hitachi公司的S4700型扫描电子显微镜（SEM）观察所制备的多孔材料的微观结构，加速电压20 kV。将样品切成5 mm×10 mm×10 mm的长方体，并用导电胶固定在样品台上喷金处理后进行观察。

1.3.2 结构分析：采用美国Thermo Scientific公司的Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）对样品化学结构进行分析，通过KBr压片制样。扫描次数16，分辨率4 cm^{-1}，波数范围500~4000 cm^{-1}；采用瑞士Bruker公司的AVANCE III HD 400型核磁共振波谱仪确定样品的化学结构，以氘代氯仿（$CDCl_3$）为氘代试剂，标样为四甲基硅烷（TMS），将样品溶解后放入仪器中进行分析。

1.3.3 相对分子质量测试：使用美国Waters公司的GPC Waters 1515型凝胶渗透色谱仪测定大分子乳化剂的相对分子质量及其分布。称取10 mg PEI-OA大分子乳化剂，用1.5 mL THF溶剂过夜溶解12 h，待样品完全溶解后，经0.22 μm滤膜过滤后制得待测样品。

1.3.4 吸附性能分析：采用精微高博公司的JW-

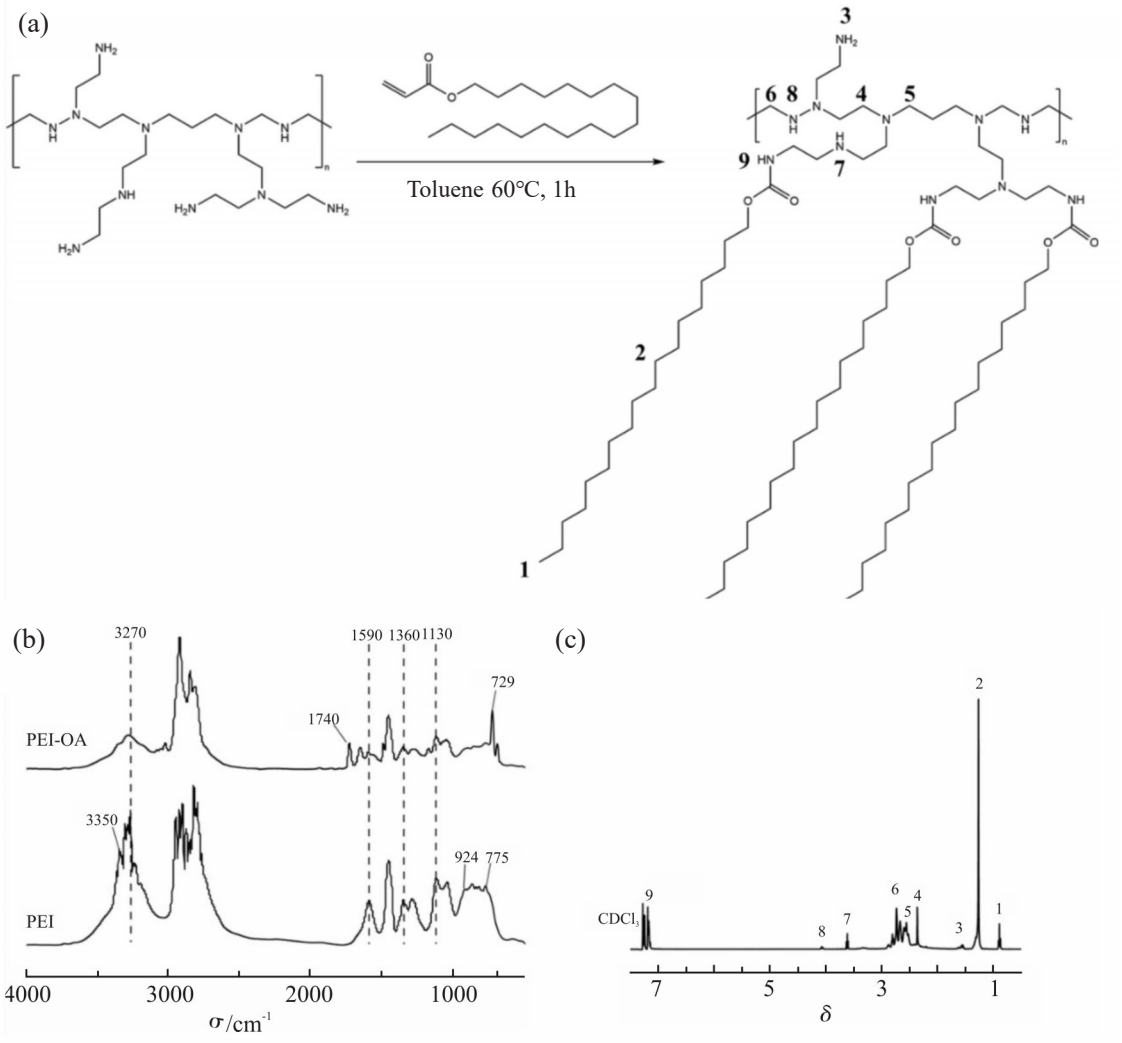


Fig. 2 (a) Reaction formula, (b) FT-IR and (c) ^{1}H-NMR spectra of PEI-OA

BK122型气体吸附分析仪测试材料的CO_2等温吸附曲线和循环稳定性能。CO_2为超高纯度(99.99%),压力范围为0.01~100 kPa。测试前,将样品在130 ℃真空环境中预处理60 min,随后在60 ℃测定吸附量。解吸附条件为130 ℃真空保持30 min。

2　结果与讨论

2.1　PEI-OA大分子乳化剂的制备

利用Michael加成反应,将B-PEI与OA反应得到PEI-OA大分子(反应式如Fig.2(a))所示。通过样品的红外光谱图(Fig.2(b)),观察到PEI样品在3350 cm^{-1}出现了N—H的反对称伸缩振动(V_{as})峰,3270 cm^{-1}出现N—H的对称伸缩振动(V_s)峰,775~924 cm^{-1}间有峰形较宽、强度中等的N—H面外变形振动吸收峰,1590 cm^{-1}处还有较强的N—H弯曲振动吸收峰,证明有伯胺存在。此外,1130 cm^{-1}和1360 cm^{-1}处的C—N伸缩振动峰表明有仲胺和叔胺的存在。而在PEI-OA的红外光谱图中,3330 cm^{-1}左右的V_{as}、V_s双峰和775~924 cm^{-1}的宽峰都已消失,转而被仲胺的单峰替代,并且1590 cm^{-1}处N—H弯曲振动吸收峰强度大幅减弱,说明OA与PEI确实发生了反应并消耗了PEI中的大量伯胺。但是所制备的大分子乳化剂中还有许多能够吸附CO_2的氨基。样品的^{1}H-NMR谱图(Fig.2(c))中出现了δ7.20的化学位移,属于酰胺键中的氢,同样证明了PEI与OA成功发生了反应。

进一步采用GPC表征了PEI-OA的相对分子质量,测得$\overline{M}_w$=983,相比于B-PEI的$\overline{M}_w$=600有所增大,再结合PEI-OA的红外光谱中1740 cm^{-1}处羰基的拉

伸振动吸收峰与的^{1}H-NMR中酰胺氢化学位移的出现，可以证明OA成功与PEI发生了加成反应。

2.2 乳化剂中PEI与OA的比例对吸附材料微观形貌及CO_2吸附量的影响

所制备的PEI-OA分子中PEI中大量的氨基使其具有良好的亲水性，OA的长碳链具有良好的油溶性，这赋予了PEI-OA分子的两亲性，具备作为大分子乳化剂的条件。可以通过改变PEI-OA大分子乳化剂中PEI与OA的摩尔比来调整乳化剂的HLB。本文采用不同PEI与OA的比例制备了一系列PEI-OA大分子乳化剂，并应用乳液模板法将其制备出聚合物材料（配方和吸附量列于Tab.1）。

将不同PEI与OA比例合成的乳化剂引入乳液模板法，采用电子显微镜观察所得到的多孔聚合物材料的微观形貌（Fig.3）。可以看出，聚合物材料的微观形貌是粒子的堆积，说明乳液模板是O/W型的相反转乳液。随着PEI比例的进一步增加，粒子的粒径增大，表面粗糙度增加，有利于CO_2吸附。并且随着乳化剂中PEI含量的增加，乳化剂中所含氨基数量增多，因此PEI与OA摩尔比为4:1时制备的多孔聚合物CO_2吸附能力最高，达到了2.65 mmol/g。

2.3 乳化剂用量对吸附材料微观形貌及CO_2吸附量的影响

固定以PEI/OA摩尔比4:1合成大分子乳化剂，进一步研究了乳化剂用量对吸附材料多孔结构及CO_2吸附量的影响，结果列于Tab.2。采用扫描电子显微镜观察加入不同乳化剂用量得到的多孔聚合物材料的微观形貌（Fig.4），可以发现在乳化剂用量较少时，多孔通道由球形颗粒堆积形成，粒径分布较宽。随着乳化剂用量增加，这种球形似乎慢慢消退，

Tab. 1 Formulation and CO_2 adsorption capacity of porous polymers prepared at different PEI/OA mole ratios

Sample	*n*(PEI)/*n*(OA)	*m*(Emulsifier)/g	*m*(Toluene)/g	*m*(St+DVB)/g	Adsorption capacity /(mmol·g^{-1})
a	1:1	5	5	2+2	0.41
b	2:1	5	5	2+2	1.28
c	4:1	5	5	2+2	2.65

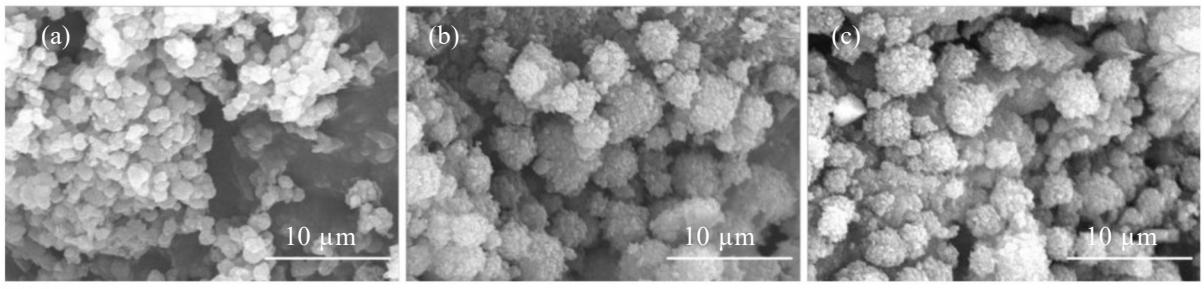


Fig. 3 SEM images of porous polymers prepared at different PEI/OA mole ratios
(a): 1:1; (b): 2:1; (c): 4:1

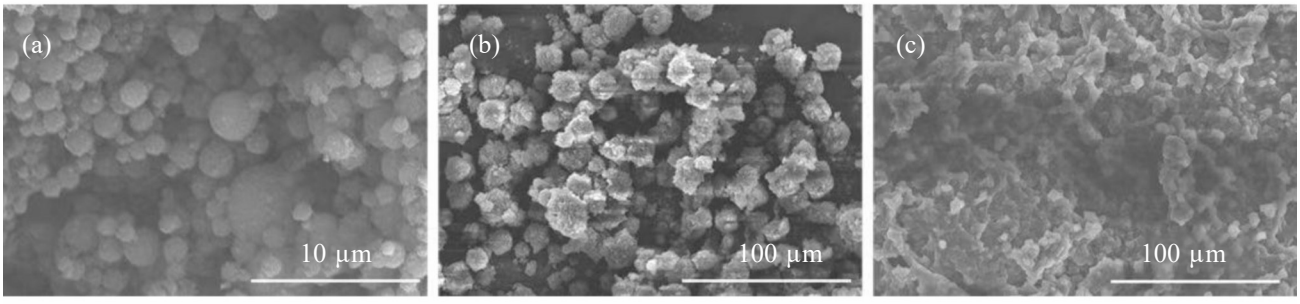


Fig. 4 SEM images of porous polymers prepared at different contents of emulsifier
(a): 10%; (b): 25%; (c): 40%

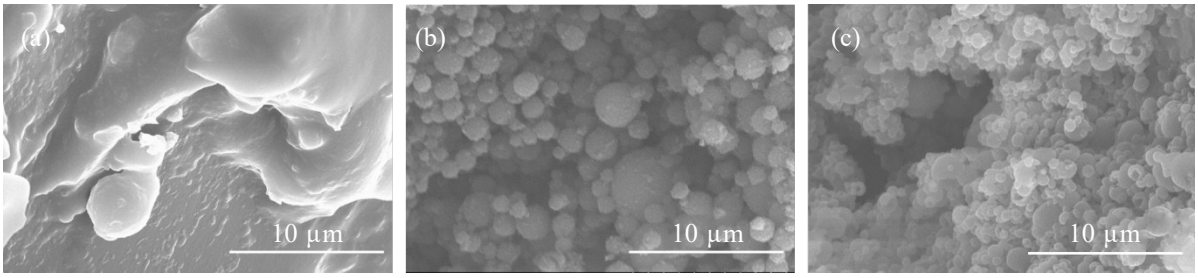


Fig. 5 SEM images of porous polymers prepared at different volume fractions of dispersed phase
(a): 75%; (b): 70%; (c): 65%

Tab. 2 CO_2 adsorption capacity of porous polymers prepared at different emulsifier contents

Sample	*m*(Emulsifier)/g	*m*(Water)/g	*n*(PEI)/*n*(OA)	*m*(Toluene)/g	*m*(St+DVB)/g	Adsorption capacity /(mmol·g^{-1})
a	2	20	4:1	2	2+2	1.41
b	5	20	4:1	5	2+2	2.65
c	8	20	4:1	8	2+2	0.18

Tab. 3 CO_2 adsorption capacity of porous polymers prepared at different volume fractions of dispersed phase

Sample	Dispersed phase/%	*n*(PEI)/*n*(OA)	*m*(Emulsifier)/g	*m*(Toluene)/g	*m*(St+DVB)/g	Adsorption capacity /(mmol·g^{-1})
a	75	4:1	5	5	1.0+1.0	1.69
b	70	4:1	5	5	1.5+1.5	1.99
c	65	4:1	5	5	2.0+2.0	2.65

粒径分布逐渐变窄,当乳化剂用量为8 g时,呈现为不规则的树枝状。这是由于乳化剂增加有利于浓乳液体系稳定,抑制了Ostwald熟化,致使粒径分布变窄。但是当乳化剂用量过多时,由于PEI-OA(摩尔比4:1)的亲水性较强,反而破坏了界面稳定,小球彼此之间的聚并形成了较大的空洞。

由Tab.2的结果可以看出,当乳化剂用量为5 g时,所制备的多孔聚合物获得了最高的CO_2吸附量。乳化剂用量较少,会导致PEI的负载量偏低;而乳化剂用量过多,则会破坏多孔聚合物的微观形貌,因此乳化剂用量降低或升高都导致聚合物多孔材料的CO_2吸附量降低。只有负载的PEI量与微观多孔通道结构达到了较理想的结合,才能使多孔聚合物表现出良好的CO_2吸附性能。

2.4　分散相体积分数对吸附材料微观形貌及CO_2吸附量的影响

分散相体积分数是指分散相体积占乳液体系体积的百分比,它也是影响浓乳液模板法制备多孔聚合物的微观形貌的主要因素。根据Bancroft规则,乳化剂更易溶解的相构成连续相[19],所以本实验所制备的乳液体系在聚合过程中出现了相反转,制得的样品呈现堆积的颗粒状。随着分散相体积分数增加,由Fig.5可以观察到,体系发生了由聚并到分散的过程。其中样品c的微观形貌是小粒径的小球密集分布,具有最大的比表面积,因此也具有最高的CO_2吸附量(Tab.3)。

2.5　氨基负载多孔聚合物的CO_2吸附行为

Fig.6(a)为所制备多孔聚合物对CO_2气体的等温吸附曲线。曲线显示在很低压力下就有了较高的吸附量,这有利于实际应用中低分压环境下CO_2气体的吸附。Fig.6(b)为经过5次60 ℃吸附、120 ℃脱附的循环结果。可以看出吸附量从最初的2.65 mmol/g下降到2.61 mmol/g,仅下降了0.15%。Tab.4中列出了文献报道的不同负载PEI的二氧化碳吸附材料的吸附性能,其由吸附量、循环测试5~10次后吸附量损失量和最佳工作压力(P_w)这3项指标来表征。比

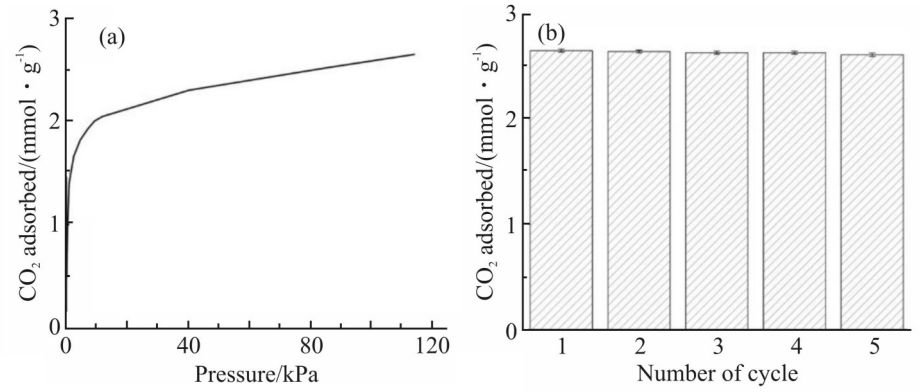


Fig. 6 (a) CO_2 isothermal adsorption curve at 60 ℃; (b) CO_2 adsorption cycles of as-prepared porous polymer

Tab. 4 CO_2 adsorption features of different PEI-loaded porous materials

Porous material	Adsorption capacity /(mmol·g^{-1})	Loss/%	P_w/kPa	Ref
Zeolite-Y	2.28	2.60	10	[4]
MCM-41	0.75	1.00	35	[5]
Carbon black	1.45	/	20	[6]
MIL-101(Cr)	1.06	5.67	15	[7]
PGMA	1.84	0.10	100	[8]
St-DVB copolymer	2.65	0.15	10	this work

较结果说明，通过OA适度消耗伯胺有助于PEI的稳定吸附，所制备的吸附材料不仅在初次吸附就有优异的吸附量，并且有良好的循环稳定性能。这2项测试结果也表明所制备的CO_2固体吸附材料有望运用在实际工业环境中，并有较长的使用寿命。

3 结论

（1）利用PEI的伯胺基与OA的酯基发生Michael加成反应，成功制得了PEI-OA大分子乳化剂。将大分子乳化剂引入乳液模板，一步制备得到了氨基负载的多孔聚合物。通过调控PEI的负载量与多孔聚合物微观形貌，实现了对CO_2的高效吸附。当PEI和OA的摩尔比为4:1，乳化剂用量为5 g，分散相体积分数为35%时，吸附材料的CO_2吸附量达到了2.65 mmol/g，且在较低压力下就具有较好的吸附效果，并表现出良好的循环稳定性。

（2）本文所提出的利用OA改性PEI的两亲性将其作为乳化剂，“一步法”制备表面功能化的多孔聚合物的方法，增强了功能基团与载体间的相互作用，并且工艺简便，为制备功能化多孔聚合物材料提供了新思路。

参考文献：

[1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Climate change 2023: synthesis report[R]. Geneva: IPCC, 2023.

[2] Dutcher B, Fan M, Russell A G. Amine- based CO_2 capture technology development from the beginning of 2013—a review [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 2137-2148.

[3] Siegelman R L, Kim E J, Long J R. Porous materials for carbon dioxide separations[J]. Nature Materials, 2021, 20:1060-1072.

[4] Murge P, Dinda S, Roy S. Zeolite-based sorbent for CO_2 capture: preparation and performance evaluation [J]. Langmuir, 2019, 35: 14751-14760.

[5] Xu X, Song C, Andresen J M, *et al*. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO_2 capture[J]. Energy & Fuels, 2002, 16: 1463-1469.

[6] Wang D X, Ma X L, Song C S, *et al.* Development of carbon-based “molecular basket” sorbent for CO_2 capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 3048-3057.

[7] Darunte L A, Oetomo A D, Walton K D, *et al.* Direct air capture of CO_2 using amine functionalized MIL- 101(Cr) [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4: 5761-5768.

[8] Mane S, Gao Z Y, Li Y X, *et al.* Rational fabrication of polyethylenimine-linked microbeads for selective CO_2 capture[J].

Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 250-258.

[9] As A, Ara B, Haa B, *et al*. The application of polymer containing materials in CO_2 capturing via absorption and adsorption methods [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2021, 48: 101526.

[10] 陈东,段成,杜中杰,等. 密胺树脂多孔材料的制备及对二氧化碳的吸附[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(2):39-43.
Chen D, Duan C, Du Z J, *et al*. Preparation an CO_2 adsorption application of porous melamine materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(2):39-43.

[11] Heydari-Gorji A, Sayari A. Thermal, oxidative, and CO_2-induced degradation of supported polyethylenimine adsorbents[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 6887-6894.

[12] Hong L, Ju S L, Liu X Y, *et al.* Highly selective CO_2 uptake in novel fishnet- like polybenzoxazine- based porous carbon[J]. Energy & Fuels, 2019, 33: 11454-11464.

[13] 杜衍辉,杜中杰,邹威,等. 浓乳液模板法制备多孔二氧化碳吸附材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(6): 33-37.
Du Y H, Du Z J, Zou W, *et al*. Preparation of carbon dioxide adsorbent via concentrated emulsion template[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(6): 33-37.

[14] Deng J Q, Liu Z L, Du Z J, *et al*. Fabrication of PEI-grafted porous polymer foam for CO_2 capture[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47844.

[15] Deng J Q, Zou W, Mi J G, *et al.* Construction of porous polymer beads for CO_2 capture in a fluidized bed with high stability[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60: 7624-7634.

[16] Satyapal S, Filburn T, Trela J. Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications[J]. Energy & Fuels, 2001, 15: 250-255.

[17] Ma X, Wang X, Song C. "Molecular basket" sorbents for separation of CO_2 and H_2S from various gas streams[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131: 5777-5783.

[18] Kim C, Choi W, Choi M. SO_2-resistant amine-containing CO_2 adsorbent with a surface protection layer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 16586-16593.

[19] Bancroft W D. The theory of emulsification, V[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1913, 17: 501-519.

A One-Step Method for Preparing Amine-Loaded Solid CO_2 Adsorption Materials

Xisheng Chen[1], Xinhang Ji[1], Lanxin Li[1], Wei Zou[1], Shengke Liang[2], Chen Zhang[1]

(*1. College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Sinochem Holdings Corporation Ltd, Beijing 100031, China*)

ABSTRACT: An amphiphilic PEI-g-OA copolymer (PEI-OA) was synthesized by Michael addition reaction between branched-polyethyleneimine (B-PEI) and octadecyl acrylate (OA), and then introduced into the concentrated emulsion as macromolecular emulsifier. A amine-loaded polystyrene (PS) porous polymer, which could be used as solid CO_2 adsorption material, was prepared one-step via emulsion templating method. The effects of the macromolecular emulsifier, addition of emulsifier, and volume fraction of dispersed phase of concentrated emulsion on the micro morphology and then CO_2 adsorption capacity of the porous polymers were studied. The result shows that the synthetic PEI-OA emulsifier tends to form O/W emulsion, and a porous structure constructed by dense particles was obtained. The porous channels could be controlled by the addition of emulsifier and dispersed phase volume fraction of concentrated emulsion. The CO_2 adsorption capacities of amine-loaded porous polymers were measured by gas adsorption analyzer. The results indicate that the increase of PEI content, emulsifier addition, and dispersed phase volume fraction would improve the CO_2 adsorption capacity, and the maximum adsorption capacity of 2.65 mmol/g is achieved. Moreover, the cyclic test result shows that the adsorption capacity is decreased by only 0.15% after 5 cycles. It is concluded that the porous polymer as-prepared amine-loaded CO_2 adsorption material has a good industrial application prospect.

Keywords: macromolecular emulsifier; one-step method; emulsion templating; CO_2 adsorption; amine-loaded materials