

开发与应用

温敏型胺基微凝胶的制备
及其对 CO₂ 可逆捕集性能研究李雪曦^{2,3} 张环^{1,2,3*} 张思宇^{2,3} 李爽爽^{2,3} 方殿龙^{2,3} 田间^{2,3}

(1.天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387;

2.天津工业大学环境与化学工程学院,天津 300387;

3.天津工业大学天津市水质安全评价与保障技术工程中心,天津 300387)

摘要 以 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和 *N*-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺(DMAPMA)为单体,*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺做交联剂(MBA),通过乳液聚合法制备了一种新型共聚微凝胶 Poly(NIPAM-co-DMAPMA)。采用扫描电子显微镜和动态光散射仪对微凝胶的表面形貌和粒径进行分析,研究了微凝胶自身可逆相转化过程,通过变温捕集释放实验分析了微凝胶乳液对 CO₂ 的捕集性能。结果表明:Poly(NIPAM-co-DMAPMA)微凝胶呈规则球形,颗粒粒径分布均匀、可逆稳定性好,对温度具有良好的响应能力,能够对 CO₂ 进行可逆捕集与释放。

关键词 微凝胶,二氧化碳,温敏性,胺基,可逆捕集

Preparation of temperature-sensitive amine-containing microgel and its reversible trapping for CO₂Li Xuexi^{2,3} Zhang Huan^{1,2,3} Zhang Siyu^{2,3} Li Shuangshuang^{2,3}
Fang Dianlong^{2,3} Tian Jian^{2,3}

(1.State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387;2.School of Environmental and Chemical Engineering,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387;3.Tianjin Engineering Center for Safety Evaluation of Water Quality & Safeguards Technology,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387)

Abstract A novel type of copolymer microgels (Poly(NIPAM-co-DMAPMA)) were synthesized by emulsion polymerization using *N*-isopropyl acrylamide (NIPAM) and *N*-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamide (DMAPMA) as monomers, *N,N*-methylene-bis-acrylamide (MBA) as crosslinking agent. Scanning electron microscopy (SEM) and dynamic light scattering were utilized to analyze the surface morphologies and particle sizes of microgels. The reversible phase inversion process of microgels was studied, and the trapping properties of microgel emulsion for CO₂ were researched by capture and release tests at variable temperature. The results showed microgel was better responded the temperature. The regular spherical particles of microgel had uniform distribution and good reversible stability. Reversible capture and release of CO₂ by poly(NIPAM-co-DMAPMA) microgel could be achieved when the temperature was altered.

Key words microgel, CO₂, temperature sensitivity, amidogen, reversible capture

工业革命以来,化石燃料的大量燃烧导致大气中 CO₂ 含量一直在增加,从而导致全球气候变暖^[1]。同时,CO₂ 是一种可再生能源,可以作为甲醇、二甲醚等液体燃料的潜在碳源^[2]。因此,有必要

采用合理的方法将 CO₂ 捕集并分离以减少向大气中释放^[3]。

捕集分离 CO₂ 的常用方法有吸收分离、低温分离和吸附分离等。由于吸收法具有效率高、成本低

基金项目:天津市自然科学基金(17JCQNJC08700);天津市科技支撑计划(15ZCZDSF00880)

作者简介:李雪曦(1993-),女,硕士研究生,研究方向为环境功能材料及应用。

联系人:张环(1977-),女,副教授,硕士研究生导师,研究方向为环境功能材料及应用。

和技术纯熟等优点,使得吸收法被广泛应用,该方法主要采用乙醇胺溶液为吸收液,从高湿度废气中捕集回收 CO₂^[4]。虽然含胺水溶液对 CO₂ 具有较高的分离效率,但吸收介质的再生能耗高限制了其进一步应用^[5-6]。因此,有必要寻找一种能够高效捕获并在低能耗下可逆释放 CO₂ 的分离材料^[7]。微凝胶作为一种可控制、结构特殊又具有响应刺激能力的微米级材料,在膜的制备^[8]、药物控释^[9]和组织工程等领域表现出很大的应用潜能,将能够捕集 CO₂ 的胺基引入到微凝胶中,使微凝胶捕集 CO₂,同时控制凝胶相变又可实现 CO₂ 的释放。

本研究采用乳液聚合法,以 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为单体,以 *N*-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酸酯(DMAPMA)为含胺单体,共聚生成对温度具有响应能力的含胺基基团的微凝胶 Poly(NIPAM-co-DMAPMA),对其表面形貌、分散性、温敏性和可逆稳定性进行分析,考察了 Poly(NIPAM-co-DMAPMA)微凝胶相变过程中对 CO₂ 的可逆捕集释放性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NIPAM、DMAPMA 和 2,2-偶氮二(2-甲基丙基咪)二盐酸盐均为分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;*N,N*-亚甲基双丙烯酸酯(MBA,优级纯),上海阿拉丁试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯),天津市光复精细化工研究所;超纯水(色谱纯),密理博中国有限公司。

场发射扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S-4800 型),日本日立公司;动态光散射仪(ZS90 型),英国马尔文仪器有限公司;冷冻干燥机(FD-1C-50 型),北京博医康实验仪器有限公司;数字 pH 计(pHS-25 型),上海精密科学仪器有限公司。

1.2 Poly(NIPAM-co-DMAPMA)的制备

按照一定配比,依次向三口烧瓶中加入不同比例的单体 NIPAM 和 DMAPMA、交联剂 MBA、阳离子表面活性剂 CTAB、水,于 70℃ 条件下搅拌加热,然后冷凝回流,平衡 1h 后在反应体系中加入 1mL 预溶引发剂 2,2-偶氮二(2-甲基丙基咪)二盐酸盐水溶液,反应体系在几分钟内颜色由澄清透明变成乳白色。用 MG 表示不同 DMAPMA 单体用量的微凝胶,其中 MG0、MG5、MG20、MG30 分别代表 DMAPMA 摩尔分数为 0%、5%、20%、30%。用冷冻离心机将制备的微凝胶乳液以 15000r/min

转速离心 20min 得到凝胶微球,去掉上清液后加入超纯水,在超声体系中对凝胶微球进行振荡清洗,然后再进行离心分离操作。重复操作 3 次,最终得到去除未反应单体的凝胶微球。

1.3 材料表征

(1)表面形貌。采用场发射扫描电子显微镜对微凝胶颗粒的表面形貌和颗粒分散性进行分析。取少量纯化干燥后的微凝胶样品,喷金处理后,在 10kV 加速电压下观察样品形貌。

(2)温敏性能及分散性。使用 ZS90 型动态光散射仪测定微凝胶乳液的 Zeta 平均粒径(流体动力学直径 D_H),考察微凝胶颗粒的 D_H 随温度的变化以及粒径分布情况。

1.4 变温捕集释放实验

将纯化后的微凝胶分散液置于样品瓶中,使用质量流量计来保证吸收瓶中稳定的低气体流速,将流速为 5mL/min 的 CO₂、N₂ 混合气通入分散液并鼓泡 2h,使微凝胶颗粒与 CO₂ 充分接触达到饱和,通过气相色谱在线检测样品瓶出口 CO₂ 的浓度。调节水浴锅温度为 75℃,分析 CO₂ 峰面积变化,直到出口浓度达到恒定,将温度调节为 25℃,检测分析 CO₂ 浓度变化情况直至平衡。

2 结果与讨论

2.1 微凝胶表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为不同胺基含量 Poly(NIPAM-co-DMAPMA)微凝胶 SEM 图。从图可以看出,微凝胶颗粒以球状颗粒形式存在,颗粒分散性较好,无聚合物微球塌陷现象,表明该共聚物微凝胶颗粒具有较好的稳定

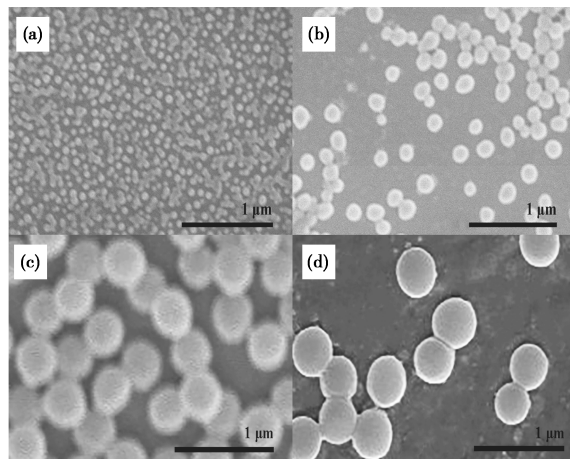


图 1 不同胺基含量微凝胶颗粒 SEM 图

[(a)MG0;(b)MG5;(c)MG20;(d)MG30]

性。共聚单体 DMAPMA 的含量越高,更多的凝胶核发生聚集,凝胶微球的粒径越大。MG0、MG5 的粒径分别为 70~80nm 和 200nm, MG20 的粒径约为 MG5 的 2 倍, MG30 的粒径比 MG20 的粒径稍大一些。

2.1.2 温敏性能研究

在温度从 25℃ 升高至 75℃ 的过程中, MG0 的 D_H 从 150nm 降至 75nm, MG5 的 D_H 从 400nm 左右降至 200nm, 这说明亲水性叔胺单体的加入提高了微凝胶的温敏性能。由图 2 可知, 亲水性单体 DMAPMA 浓度越大, 相转变温度越高。当加入亲水性单体后, 高分子体系与水之间形成强烈的氢键作用, 则需要更强的疏水作用力才能抵消亲水作用, 疏水作用力随温度升高而增强^[10], 因此导致相转变温度升高。

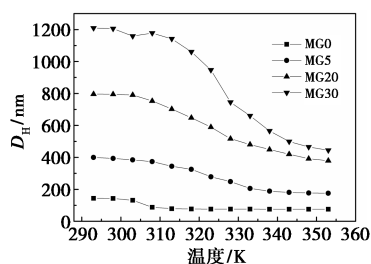


图 2 不同胺基含量微凝胶颗粒 D_H 随温度的变化曲线图

2.1.3 不同胺基含量微凝胶颗粒的粒径分布

在 25℃ 和 75℃ 条件下, 4 种胺基含量不同的微凝胶颗粒粒径分布见图 3。从图可知, 微凝胶粒度

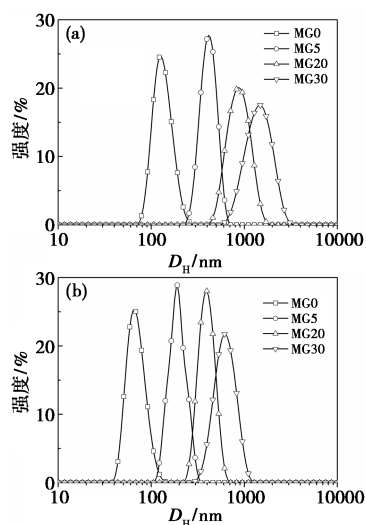


图 3 不同温度条件下胺基含量不同的微凝胶颗粒粒径分布
[(a) 25℃; (b) 75℃]

尺寸范围较窄, 粒径分布均匀, 随着胺基单体用量的增多, 微凝胶粒径逐渐增大, 粒径在一定程度上服从正态分布。相比于高温条件, 25℃ 条件下的微凝胶颗粒粒径分布范围比 75℃ 更宽, 这是由于微凝胶在低温下发生溶胀, 但凝胶内亲水基团与水不能均匀结合, 使得 D_H 范围增大。当温度由 25℃ 升高至 75℃ 时, 微凝胶颗粒处于收缩状态且尺寸差异不大, MG5 粒径范围由 200~700nm 缩小到 100~350nm, MG20 粒径范围由 400~2000nm 缩小到 200~700nm, MG30 粒径范围由 600~3000 缩小到 300~1200nm, 粒径分布范围明显变窄。

2.1.4 可逆相转化过程

在 20~75℃ 之间对 MG20 微凝胶分散液进行变温操作, 检测分散液 pH 的变化。如图 4 所示, 加热过程和冷却过程分别消耗 15min 和 30min, 经过 3 次循环, 微凝胶分散液 pH 变化范围不大, 均在 7.5~9.5 之间, 表明微凝胶分散液 pH 的变化具有良好的可逆稳定性。温度降低, MG20 分子链水合溶胀, 叔胺基夺取氢离子荷正电, 分散体系内出现大量游离的 OH^- 而使溶液呈碱性, pH 升高。高温状态下, MG20 分子链的收缩减弱了叔胺基团的质子化作用, OH^- 与 H^+ 结合成水分子, pH 降低。

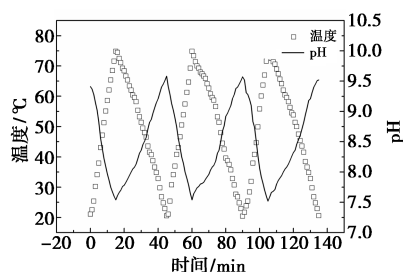


图 4 20~75℃ 条件下 MG20 的 pH 变化曲线图

2.2 微凝胶对 CO_2 捕集释放性能的影响

2.2.1 饱和 CO_2 条件下温度对微凝胶 pH 的影响

图 5 为饱和 CO_2 条件下, MG20 微凝胶分散液 pH 与温度的关系。从分散液的 pH 可以分析微凝胶与 CO_2 间的吸附释放作用。由图可知, 温度较低时微凝胶分散液为中性。在温度从室温升高到 56℃ 的过程中, 由于微凝胶颗粒发生相转变, 叔胺基团与水之间的氢键作用变弱, 直至温度达到体积相转变温度, 氢键彻底断裂, 疏水基团发挥作用, 出现去质子化现象, 释放大量 HCO_3^- , pH 随之降至 6.6^[11]。维持此温度一段时间后, 部分 CO_2 从溶液中解离, pH 升至 7.6。在温度降至低温过程中, MG20 分子链与水之间的氢键作用力渐渐恢复, 微

凝胶上胺基与 H⁺ 相互作用, pH 升高速率先快后慢。温度约为 26℃ 时, 微凝胶开始对 CO₂ 进行吸收, 随之 pH 又从 8.7 降至 7.1。这一过程表明微凝胶对 CO₂ 具有可逆捕集与释放作用。

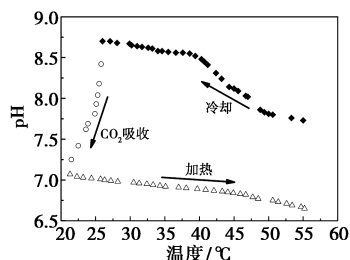


图 5 MG20 微凝胶 pH 随温度变化情况

2.2.2 CO₂ 捕集与释放过程分析

变温过程中微凝胶 MG20 对 CO₂ 的捕集与释放曲线见图 6。从图 6(a) 可知, 温度 75℃ 时, 检测到出口端 CO₂ 含量在 0~85min 内逐渐增大, 此时在微凝胶分散液中进行的是 CO₂ 释放过程, 碳酸氢根解离并释放 CO₂, 并在 85min 时检测到了 CO₂ 最高含量为 29.35% (体积分数, 下同), 比初始含量高近 10%。而 85min 后, 检测到气体中 CO₂ 含量又逐渐恢复到初始含量。从图 6(b) 可知, 当温度降低时, 叔胺基团与 H⁺ 发生作用, 微凝胶颗粒转变为溶胀状态, CO₂ 溶解生成 HCO₃⁻, 质子化氨基与 HCO₃⁻ 形成铵盐离子对, CO₂ 含量在 0~59.5min 内逐渐降低, 此时在微凝胶分散液中进行的是 CO₂ 吸收过程。在 59.5min 时, 出口 CO₂ 含量达到最低, MG20 吸收 CO₂ 基本达到饱和, 此时, CO₂ 含量为 11.45%。CO₂ 含量在 59.7min 后缓慢提高, CO₂ 含量又恢复到初始值。上述结果表明, 利用微凝胶 MG20 的温度响应性, 通过 50℃ 的变温操作过程可以实现微凝胶对 CO₂ 的可逆捕集与释放。

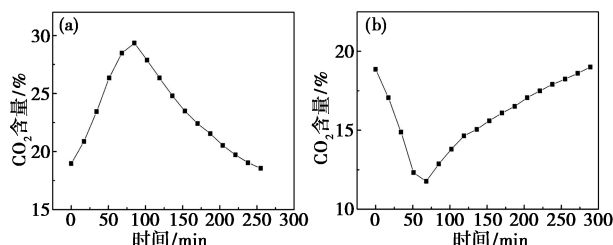


图 6 不同温度条件下 MG20 对 CO₂ 的释放和捕集曲线图
[(a) 75℃ 条件下 CO₂ 释放曲线; (b) 25℃ 条件下 CO₂ 捕集曲线]

3 结论

以 NIPAM、DMPMA 为单体, MBA 为交联

剂, 通过乳液聚合法制备了温敏型含胺基微凝胶聚合物 Poly(NIPAM-co-DMPMA), 探讨了其对 CO₂ 的捕集释放性能。结果表明, 该微凝胶具有形貌均一、分散性好和可逆稳定等优势, 可以作为 CO₂ 吸收释放材料, 在 50℃ 的温度波动下能够实现 CO₂ 的可逆捕集与释放, 可以用于制备高效、低能耗的 CO₂ 分离材料, 在工业废气治理方面具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Solomon S. IPCC (2007): Climate change the physical science basis[J]. American Geophysical Union, 2007, 9(1): 123-124.
- [2] Yue M, Hoshino Y, Ohshiro Y, et al. Temperature-responsive microgel films as reversible carbon dioxide absorbents in wet environment[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 126(10): 2692-2695.
- [3] 朱晨明, 王保登, 张中正, 等. 金属-有机骨架复合材料的制备及其二氧化碳吸附性能[J]. 化工进展, 2016, 35(9): 2875-2884.
- [4] Chowdhury F A, Okabe H, Yamada H, et al. Synthesis and selection of hindered new amine absorbents for CO₂ capture[J]. Energy Procedia, 2011, 4(1): 201-208.
- [5] D'Alessandro D M, Smit B, Long J R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials[J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(35): 6058-6082.
- [6] Ciferno J P, Fout T E, Jones A P, et al. Capturing carbon from existing coal-fired power plants[J]. Chem Eng Prog, 2009, 105(4): 33-41.
- [7] Hoshino Y, Imamura K, Yue M, et al. Reversible absorption of CO₂ triggered by phase transition of amine-containing micro- and nanogel particles[J]. J Amer Chem Soc, 2012, 134(44): 18177-18180.
- [8] 李大玉, 高瑞芳. LaNiO₃ 凝胶薄膜微细图形的制备[J]. 材料导报, 2016(s2): 259-261.
- [9] Sengel S B, Sahiner N. Poly(vinyl phosphonic acid) nanogels with tailored properties and their use for biomedical and environmental applications[J]. European Polymer Journal, 2016, 75(2): 264-275.
- [10] 李祯珍, 周淑彦, 龚红静, 等. 自组装辅助聚合法制备纤维素基温度/pH 双敏感性荧光纳米凝胶[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(7): 1608-1614.
- [11] 王瑞. 功能化两亲性多重刺激响应性聚醚胺粒子的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.

收稿日期: 2017-07-25

修稿日期: 2018-07-11