

Synthesis and CO₂ Absorption Properties of Polymerized Ionic Liquids

Jiamei Zhu¹, Jianhua Zhou, Ruizhi Chu

School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu, China, 221116
zhujiamei1991@126.com

Abstract: Three poly(ionic liquid)s, namely poly(1-vinylimidazolium tetrafluoroborate) and copolymers based on 1-allyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and acrylonitrile with 50:50 and 70:30 monomer ratio were synthesized. The chemical structures were characterized by FT-IR. The effects of the structure of cation and composition of the monomer on the adsorption property of CO₂ were investigated by determining equilibrium data for the adsorption of CO₂ onto the polymers. The results show that the adsorbent exhibits better adsorption performance to CO₂ under longer alkyl chain in the 1- and 3- N of the cation for 1,3-alkyl substitution imidazolium poly(ionic liquid)s, and higher monomer amount of ionic liquids. The maximum amount of adsorbed CO₂ by poly(ionic liquid)s is 0.318 wt % for copolymer with 70:30 monomer ratio under the condition of 0 °C and 0.101 MPa. The absorption of CO₂ on polymerized ionic liquids obeys the Henry's law.

Key words: polymerized ionic liquids; carbon dioxide; adsorption

离子液体聚合物的合成及 CO₂ 吸附性能

朱佳媚¹, 周建华, 褚睿智

中国矿业大学 化工学院, 江苏徐州, 中国, 221116
zhujiamei1991@126.com

摘 要: 合成了三种离子液体聚合物——均聚 1-乙烯基咪唑四氟硼酸盐、1-烯丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐与丙烯腈单体配比为 50: 50 和 70: 30 共聚物, 采用红外光谱表征其化学结构。通过测定 CO₂ 在三种吸附剂上的吸附平衡数据, 研究了聚合物阳离子分子结构和离子液体含量对 CO₂ 吸附性能的影响。结果表明: 对于 1,3-烷基取代咪唑型离子液体聚合物, CO₂ 吸附能力随着阳离子上 1 位和 3 位 N 上烷基链长的增加而升高; 随着 1-烯丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐单体含量的增加, 共聚物 CO₂ 吸附量增大; 在 0 °C 和 0.101 MPa 下, 单体配比为 70: 30 共聚物的吸收量达 0.318 % (w/w)。在实验条件下, CO₂ 在三种聚合物中的溶解过程符合亨利定律。

关键词: 离子液体聚合物; 二氧化碳; 吸附

1 引言

离子液体是在室温或室温附近温度呈液态的完全由离子构成的物质。离子液体通常具有极低的蒸汽压, 良好的导电与导热性、高热容、高稳定性、选择性溶解力与可设计性等优点, 引起了越来越多研究者的浓厚兴趣^[1-4]。一系列研究表明, CO₂ 在离子液体中的溶解度比其他气体大得多^[5], 因此离子液体作为 CO₂ 吸收剂具有良好的分离性能。

将离子液体与高分子材料相结合, 可合成具备离子液体和聚合物特点的离子液体聚合物^[6-8]。这方面的研究目前还处于刚起步阶段, 国际上只有为数不多的研究小组进行这方面的工作, 方向主要是合成高分子聚电解质及高分子催化剂。将离子液体聚合物用于气体分离领域的研究报道甚少^[9, 10]。2005年, Tang等^[9]首例报道了室温下呈固态的离子液体单体型聚合物用于吸附 CO₂, 研究了聚[1-(4-苯乙烯基)-3-丁基咪唑四氟硼酸盐] (PVBIT), 聚[1-(4-苯乙烯基)-3-丁基咪唑六氟磷酸盐] (PVBIF) 和聚[2-(1-丁基咪

资助信息: 国家自然科学基金资助项目 (20807056); 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室开放基金项目 (CPEUKF08-09)

唑)-3-甲基丙烯酸乙酯四氟硼酸盐](PBIMT)对CO₂、N₂和O₂的吸附。实验在室温(22℃)和CO₂分压0.079 MPa下进行,测得PVBIT对CO₂的吸附能力最大为0.305%(w/w),聚合体只选择性吸附CO₂气体,并且离子聚合体对CO₂的吸附及脱附速度比离子液体更快,吸附/脱附也是完全可逆的,这些特性使得聚合离子液体作为CO₂分离材料具有重要研究价值和良好应用前景。目前离子液体聚合物分离CO₂的研究仅处于探索性阶段,尚需进一步开展深入研究。

本研究合成了聚1-乙基咪唑四氟硼酸盐(简称为PVYIT)、1-烯丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐与丙烯腈单体配比为50:50共聚物(简称为PAMIT-AN-5)和70:30共聚物(简称为PAMIT-AN-7),并考察了三种聚合物的CO₂吸附性能,旨在为离子液体聚合物用于吸附CO₂提供实验依据。

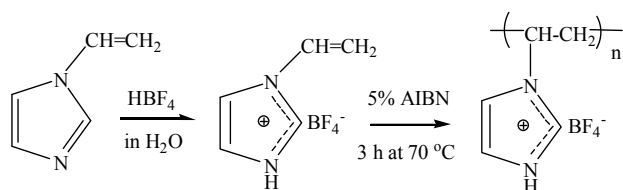
2 实验部分

2.1 原料和仪器

丙烯腈(AN)为分析纯,常压蒸馏去除阻聚剂,蒸馏取76~78℃之间馏分;偶氮二异丁腈(AIBN)为化学纯,使用前用乙醇重结晶;乙醚和二甲基亚砜(DMSO)为分析纯,使用前均无水处理;1-甲基咪唑、1-乙基咪唑、三氯甲烷和甲醇为分析纯,氯丙烯和氟硼酸为化学纯,直接使用。

采用Thermo Scientific Nicolet 380型FTIR红外光谱仪进行红外光谱分析,KBr压片。

2.2 聚1-乙基咪唑四氟硼酸盐的合成



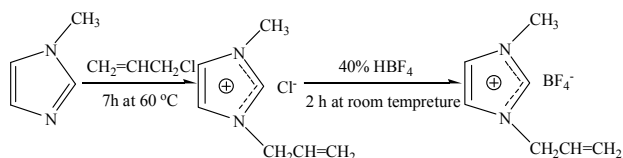
在冰水浴条件下将1-乙基咪唑(5 g, 0.053 mol)水溶液15 ml缓慢加入到40% HBF₄(4.54 g, 0.053 mol)水溶液中,0℃搅拌12 h。之后在40℃下真空旋转蒸发以除去水分,有机物用30 ml乙醚萃取两次以除去残余的1-乙基咪唑,室温下真空干燥24 h,得1-乙基咪唑四氟硼酸白色固体8.89 g,产率93.22%。

将1 g 1-乙基咪唑四氟硼酸盐离子液体单体、AIBN(45 mg, 0.27 mmol)和无水乙醇(3 ml, 0.11 mol)

置于三口烧瓶中,N₂保护,70℃搅拌3h,之后向反应瓶中加入6 ml甲醇,超声使白色固体分散成粉末,抽滤,室温下真空干燥24 h得白色固体0.49 g。

2.3 1-烯丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐与丙烯腈共聚物的合成

(1) 1-烯丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([amim]BF₄)

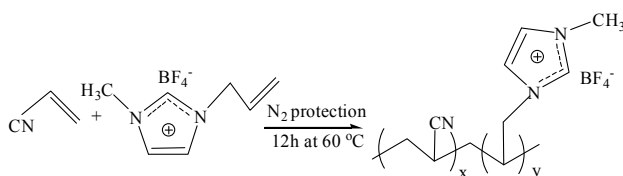


将1-甲基咪唑(2.0 g, 0.024 mol)和烯丙基氯(2.20g, 0.029 mol)置于三口烧瓶,N₂保护,在60℃油浴中加热回流,搅拌7 h。40℃真空旋转蒸发除去过量烯丙基氯,冷却至室温。用无水乙醚作萃取剂,施以强烈搅拌,去除残余的1-甲基咪唑。蒸除溶剂,真空干燥4 h得到深黄色粘性液体[amim]Cl。

将40% HBF₄(2.51 g, 0.029 mol)缓慢加入到[amim]Cl(2.0 g, 0.013 mol),室温搅拌2 h,用三氯甲烷(10 mL×3)萃取。有机相90℃真空旋转蒸发,得淡黄色粘液[amim]BF₄。

IR (ν_{max}, cm⁻¹): 3150 (C-H, 咪唑环), 1640 cm⁻¹, 1580 cm⁻¹ 和 1430 cm⁻¹ (咪唑环), 1080 cm⁻¹ (B-F, BF₄⁻)。

(2) [amim]BF₄和丙烯腈(AN)配比为50:50和70:30(质量比)共聚物



将无水DMSO(2 mL, 0.028 mol)、[amim]BF₄(1.4 g, 6.6 mmol)、AN(0.6 g, 0.011 mol)及AIBN(0.072 g, 0.43 mmol)混合放入封管中,抽气,充N₂,重复三次后密封反应管。封管置于60℃油浴中反应12h,得亮黄色粘稠液体。冷却到室温后倒入甲醇中,固体析出,过滤,洗涤,抽提,50℃真空干燥4h,得

70: 30共聚物亮黄色固体0.31 g。

取 $[\text{amim}]\text{BF}_4$ (1 g, 4.29 mmol)、AN (0.6 g, 0.011 mol) 采用上述实验步骤, 得50:50共聚物亮黄色固体0.19 g。

IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3160, 3100 cm^{-1} (C-H, 咪唑环), 2850 cm^{-1} (C-H, 脂肪族), 2250 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1650 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} (咪唑环骨架), 1100 cm^{-1} (B-F, BF_4^-)。

2.4 性能评价

采用德国 NETZSCH STA 409C 差热-热重综合热分析仪进行热稳定性分析, 气氛为 N_2 , 升温速度为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 测量范围为室温~300 $^\circ\text{C}$ 。

采用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1-MP 型吸附仪测定 CO_2 吸附等温线, 二氧化碳吸附量由吸附等温线得到。测定时, 首先将样品在 100 $^\circ\text{C}$ 和高真空中脱气 3 h, 以纯二氧化碳为吸附质, 在 0 $^\circ\text{C}$ 冰水浴和起始压力为 1.0 μPa 下进行测定。吸附量是用单位质量样品的 CO_2 吸附率 (wt %) 表示。

3 结果与讨论

3.1 离子液体聚合物的热稳定性分析

图1示出了PVYIT和PAMIT-AN-7的热失重曲线。由TGA分析表明合成的离子液体聚合物均具有较好的热稳定性。从图还可以看出, 两种聚合物的热解过程分为三个阶段。PVYIT的第一个阶段温度区间为室温~150.8 $^\circ\text{C}$, 这个阶段主要是脱水阶段, 失重率为10%; 第二个阶段为温度区间为150.8 $^\circ\text{C}$ ~201.2 $^\circ\text{C}$, 此阶段失重率保持稳定; 第三个阶段温度区间为201.2 $^\circ\text{C}$ ~300 $^\circ\text{C}$, 这个区间的失重率为15.6%。PAMIT-AN-7的热失重曲线显示其脱水阶段失重率较PVYIT低, 只有4.3%, 这说明PVYIT的吸水性更强; 第三个阶段温度区间为209.9 $^\circ\text{C}$ ~300 $^\circ\text{C}$, 这个区间的失重率为7.93%, 这说明离子液体结构在聚丙烯腈共聚骨架上具有更好的稳定性。

图2是两种聚合物的DSC分析结果。由图2可见, PVYIT的 T_g 为 201.2 $^\circ\text{C}$, PAMIT-AN-7的 T_g 为 200.8 $^\circ\text{C}$, 两者的玻璃态转换温度没有太大差别。

3.2 聚合物的吸附性能

实验中对三种聚合物进行 CO_2 吸附量的测定, 结果见表1。从表1中的数据可以看出: 离子液体均聚

合物的主链骨架、离子液体共聚物的单体配比对 CO_2 的吸附性能有较大的影响, 在 0 $^\circ\text{C}$ 、0.101MPa 时, CO_2 吸附能力顺序为 PAMIT-AN-7> PAMIT-AN-5> PVYIT; 对于 1,3-烷基取代咪唑型离子液体聚合物, CO_2 吸附能力随着阳离子上 1 位和 3 位 N 上烷基链长的增加而升高; 共聚物中随着离子液体 $[\text{amim}]\text{BF}_4$ 单体所占比例增大, 其 CO_2 吸附量增加, 当 $[\text{amim}]\text{BF}_4$ 与 AN 单体配比为 50: 50 时, CO_2 吸附量为 0.217%, 而单体配比为 70: 30 时, CO_2 吸附量为 0.318%。在真空状态下, 吸收的 CO_2 能够完全解吸。可以预见, 通过离子液体分子结构的优化设计, 可进一步提高聚合物对 CO_2 的平衡吸收量。

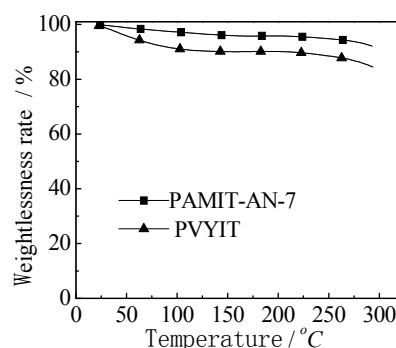


图1 PVYIT和PAMIT-AN-7的TGA曲线

Fig.1 TGA curves of PVYIT and PAMIT-AN-7

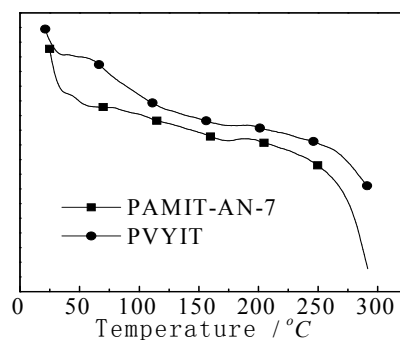


图2 PVYIT和PAMIT-AN-7的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of PVYIT and PAMIT-AN-7

研究表明, 离子液体聚合物对于 CO_2 的吸附主要为化学吸收, 同时存在表面吸附。共聚物中离子液体单体所占比例越高, 共聚物吸附量增大, 这也说明了离子液体本身结构可与 CO_2 分子结合, 形成化学吸附。

综上所述, 离子液体聚合物作为吸附剂用于 CO_2 分离具有很好的发展前景。我们将进一步揭示其 CO_2

吸附机理。

表1 离子液体聚合物的CO₂吸附量

Table1 The adsorption of CO₂ on poly(ionic liquid)s

样品	CO ₂ 吸附量/Wt %
PVYIT	0.207
PAMIT-AN-5	0.217
PAMIT-AN-7	0.318

3.3 CO₂吸附等温线

三种聚合物在0℃条件下,不同压力时所测得的吸附等温线如图3所示。随着压力的升高,CO₂在聚合物中的摩尔比也随之增大。亨利常数可表示为:

$$H_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{p_i}{x_i}$$

H_i为亨利常数, x_i是聚合物每单体单元所吸附的CO₂摩尔比, p_i是CO₂的压力。由图3可看出,在实验压力范围内,二氧化碳平衡分压p_i与二氧化碳溶解度x_i呈线性关系,这表明CO₂的溶解过程可以用亨利定律描述,亨利常数则由曲线的斜率求得。

对于三种聚合物 PVYIT、PAMIT-AN-5 和 PAMIT-AN-7, 在 0℃条件下, 亨利常数分别为 3.279 Bar、3.745 Bar、2.890 Bar。

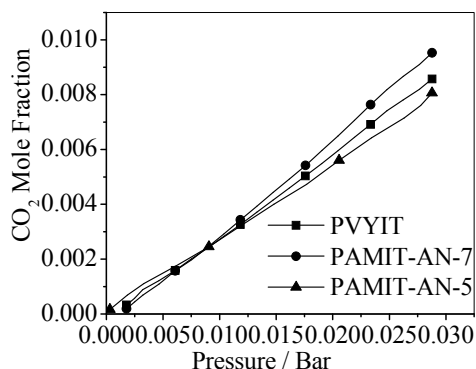


图3 PVYIT、PAMIT-AN-7和PAMIT-AN-5在不同压力下的等温吸附曲线 (0℃)

Fig.3 Isothermal sorption of PVYIT, PAMIT-AN-7 and PAMIT-AN-5 at different pressure (0℃)

4 结论

(1) 合成了三种离子液体聚合物——聚 1-乙烯基咪唑四氟硼酸盐、1-烯丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐与丙烯腈单体配比为 50: 50、70: 30 的共聚物, 且共聚物的热稳定性优于均聚物的。

(2) CO₂ 的吸附能力随着共聚物中离子液体单体含量的增加而提高; 对于 1,3-烷基取代咪唑型离子液体聚合物, 阳离子上 1 位和 3 位 N 上烷基链的长度增加有利于 CO₂ 吸收量的增大; 在 0℃和 0.101MPa 时, PAMIT-AN-7 的 CO₂ 吸附量最大为 0.318%。

(3) 二氧化碳在三种聚合物中的溶解过程符合亨利定律。计算三种聚合物 PVYIT、PAMIT-AN-5 和 PAMIT-AN-7 的亨利常数分别为 3.279 Bar、3.745 Bar、2.890 Bar, 可见三种聚合物的 CO₂ 溶解度关系为 PAMIT-AN-7 > PVYIT > PAMIT-AN-5, 但相差不大, 与实验数据一致。

致 谢

本论文得到国家自然科学基金资助项目 (20807056) 及煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室开放基金项目 (CPEUKF08-09) 的资助, 在此感谢!

References (参考文献)

- [1] ZHANG Pu-yu, LOU Shuai, JIN Lin-yu, et al. Progress in Research on Applications of Ionic Liquids [J]. *Fine Chemicals*, 2005, 22(5): 324-327.
张普玉, 娄帅, 金邻豫等. 离子液体应用研究进展 [J]. *精细化工*, 2005, 22(5): 324-327.
- [2] LIU Wei-wei, CHENG Ling-yan, ZHANG Yu-mei, et al. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: Database and evaluation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2008, 140: 68-72.
- [3] WU Jin, ZHANG Jun, ZHANG Hao, et al. Homogeneous acetylating of cellulose in a new ionic liquid [J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(2):266-268.
- [4] LU Ren-qing, TANGBO He-jin, CAO Zuo-gang. Ab Initio Calculation of Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Chlorocuprate [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2007, 16:70-77.
- [5] Eleanor D B, Rebecca D M, Ioanna N, et al. CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124(6):926-927.
- [6] Schilderman A M, Raeissi S, Peters C J. Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 260:19-22.
- [7] Hirao M, Ito K, Ohno H. Preparation and polymerization of new organic molten salts:N-alkylimidazolium salt derivatives [J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45:1291-1294.
- [8] ZHANG Gui-bao, LIU Xiao-hui, LI Bai-xiang, et al. Solution copolymerization of acrylonitrile with 1-allyl-3-methylimidazolium [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2009, 3:216-221.
张贵宝, 刘晓辉, 李百祥等. 1-烯丙基-3-甲基咪唑离子液体单体与丙烯腈共聚行为的研究 [J]. *高分子学报*, 2009, 3:216-221.
- [9] TANG Jian-bin, TANG Hua-dong, SUN Wei-lin, et al. Low-pressure CO₂ sorption in ammonium-based poly(ionic liquids) [J]. *Polymer*, 2005, 46:12460-12467.
- [10] TANG Jianbin, SUN Weilin, TANG Huadong, et al. Enhanced CO₂ Absorption of Poly(ionic liquids) [J]. *Macromolecules*, 2005, 38:2037-2039.