

文章编号:1673-9981(2010)04-0394-03

固体胺纤维的制备及其对 CO₂ 的吸附再生性能研究*

杨 营, 林日嘉, 吴清华, 陈水挾

(中山大学材料科学研究所, 聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要:本文以聚丙烯腈(PAN)纤维为基体,通过预辐照接枝改性在纤维表面引入胺基制备得一种固态胺纤维(PAN-AF).通过反射红外、热重分析、单丝拉伸等手段表征了纤维改性前后相应基团的变化、表面化学结构和热稳定性等性能.评价了所得纤维对 CO₂ 的吸附再生性能.结果表明,该纤维可以完全除去混合气中的 CO₂;吸附 CO₂ 后,纤维在 100 °C 中加热 30 min 即可完全再生,经过四次循环吸附再生后,其吸附性能仍维持原纤维的吸附性能.

关键词:固态胺纤维;二氧化碳;吸附

中图分类号: TQ425

文献标识码: A

CO₂ 分离富集被认为是有效地控制气候变化的措施.达到少排放或不排放 CO₂,就需要将废气中的 CO₂ 分离、再生.传统的固体吸附剂如活性炭、沸石分子筛、活性炭碳纤维以及金属基氧化物等,由于其操作方法较为简单且对设备腐蚀性弱而受到重视,然而这些吸附剂通常存在因其它气体的干扰而选择性差,或因温度升高而导致吸附量低等缺点.与传统的固体吸附剂相比,由于胺基功能基(包括吡啶基、伯胺基、仲胺基、叔胺基、季胺基等)的存在^[1],固态胺吸附剂通过化学作用可高择性地吸附 CO₂,其它气体和水对其影响较小,较高的胺基密度可以大大地提高了吸附效率,吸附性能良好^[2-5].

本文以聚丙烯腈纤维为基体,以烯丙胺为接枝单体,通过辐照接枝一步法制备得固态胺纤维 PAN-AF,并评价了固态胺纤维对 CO₂ 的多次吸附再生性能.

1 实验部分

经过处理的 PAN 纤维用⁶⁰Co-γ 射线进行预辐照后,直接接枝烯丙胺单体制备得固态胺纤维 PAN-AF.用 Nicolet/Nexus 670 红外光谱分析仪漫

反射法对 PAN 纤维、PAN-AF 纤维等进行红外分析.使用 YG001A 型纤维电子强力仪测量 PAN、PAN-AF 的断裂强力和断裂伸长率.使用 Netzch TG 209C 型热重分析仪测定纤维的热稳定性,以 20 °C/min 的速度从 50 °C 加热到 600 °C,实验中以氮气为吹扫气和保护气,流速分别为 40 mL/min 和 20 mL/min.

2 结果与讨论

PAN 原纤维 PAN-AF 纤维的红外谱图如图 1 所示,与原 PAN 的红外谱图相比,经过接枝改性后的 PAN-AF,由于接枝层的覆盖,PAN-AF 在 2240 cm⁻¹ 的—C≡N 对称伸缩振动吸收峰变弱了,但在 1690~1640 cm⁻¹ 没有出现尖锐而较弱的亚胺基—C=N 伸缩振动吸收峰,说明接枝后 C≡N 还存在.在 1100 cm⁻¹ 左右出现 C—N 的伸缩振动峰,在 3600~3100 cm⁻¹ 出现一个宽的吸收峰,是伯胺 NH₂ 缔合产生的宽峰,当接枝率越高此处的峰强度增强.在 1630 cm⁻¹ 和 1560 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为 N-H 面内变形振动峰和弯曲振动峰,强度也随着接枝率的增加而增加.

收稿日期:2010-10-23

* 基金项目:教育部博士点基金(20080558007)

作者简介:杨营(1984—),女,广东阳春人,硕士.

粘胶纤维在接枝改性之后,在平均断裂强力和断裂伸长率两方面均有所下降,下降量随着接枝率的升高而增加,但 PAN-AF 的平均断裂率与原 PAN 纤维的相比却有所增加.主要是在接枝过程中,搅拌使纤维的机械强度受到一定的影响,而烯丙胺的接枝却延长了侧链,且支链间可能有氢键的形成,从而使其平均断裂伸长率有所增加.

热重分析表明(图2),PAN-AF 在 200 ℃ 就开始有部分分解,热稳定性要比原 PAN 纤维差一些,但最大质量损失开始的温度(约 400 ℃)要比 PAN (约 312 ℃)的高很多.接枝率不同的 PAN-AF 具有相似的热稳定性,随着温度的升高,PAN-AF 的分解分为两个阶段,第一阶段(195~253 ℃)的质量损失主要是接枝部分的分解所引起的;第二阶段(403~473 ℃)的质量损失为 PAN 本身的分解.

图3是 PAN-AF 在 100 ℃ 加热 30 min 再生

的多次吸附再生情况.由图3可以看出,该纤维可以完全除去混合气中的 CO₂;出口二氧化碳浓度可以接近 0.纤维的再生效果良好,经过 4 次循环再生后,再生纤维的吸附性能几乎与新鲜纤维的吸附性能一样.并且在吸附的初始阶段,吸附速率比较快,CO₂ 的出口浓度约等于 0,而且该状态可以保持将近 30 min.从一个完整的吸附再生过程来看,吸附时间约为 60 min,并能在开始阶段(约 30 min)完全吸附 CO₂,而脱附时间约为 30 min,脱附快速有效.图4为固态胺纤维吸附 CO₂ 前后以及再生前后的红外谱图,红外结果再次证明 PAN-AF 在吸附再生过程具有稳定的吸附性能.与 PAN-AF 的谱图相比较,吸附 CO₂ 后的纤维在 3250 cm⁻¹附近的吸收峰强度明显减弱.从再生纤维的谱图来看,在 3250 cm⁻¹附近的吸收峰强度几乎与吸附前的一样,进一步表明了再生过程是非常成功的.

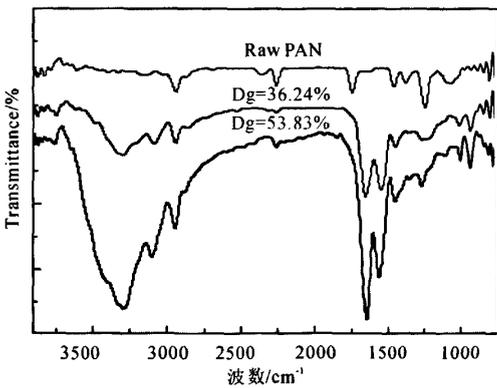


图1 PAN纤维接枝前后的红外谱图

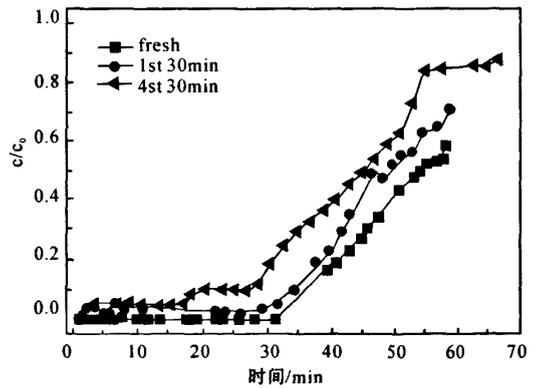


图3 接枝纤维对CO₂的吸附再生性能

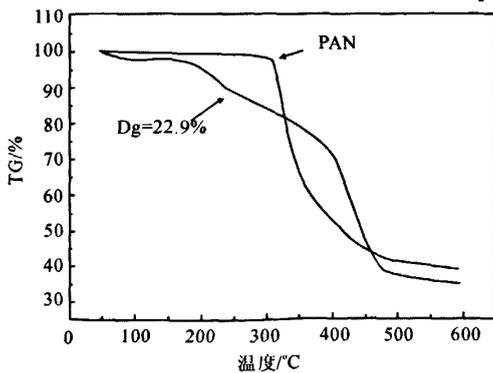


图2 PAN纤维接枝前后的热重分析图

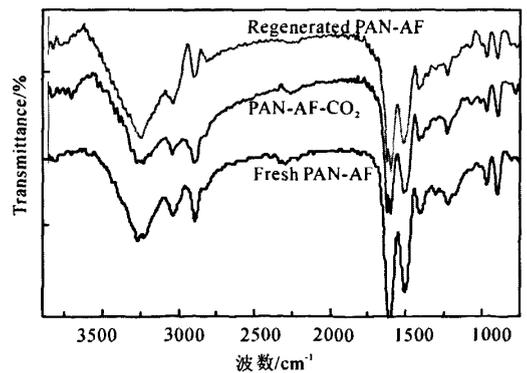


图4 纤维吸附CO₂前后及再生后的红外谱图

3 结论

以 PAN 为基体, 预辐照接枝烯丙胺制得一种固态胺纤维。接枝纤维对 CO₂ 有很好的吸附效果, 再生效果良好, 经过四次循环吸附再生后, 其吸附性能也没有出现明显的劣化现象。

参考文献:

- [1] CHOI S, DRESE J H, JONES C W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources[J]. *Chem Sus Chem* 2009, 2: 796-854.
- [2] LIANG Z J, FADHEL B, SCHNEIDER C J, et al. Step-wise growth of melamine-based dendrimers into mesopores and their CO₂ adsorption properties [J]. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2008, 111: 536-543.
- [3] ZHENG F, DIANA N T, BRAD J B, et al. Ethylenediamine-modified SBA-15 as regenerable CO₂ sorbent [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 44: 3099-3105.
- [4] ZELÉNÁKA V, BADANÍCOÁ M, HALAMOVÁ D, et al. Amine-modified ordered mesoporous silica: effect of pore size on carbon dioxide capture [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 114: 336-342.
- [5] HICKS J C, DRESE J H, FAUTH D J, et al. Designing adsorbents for CO₂ capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing CO₂ reversibly [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 2902-2903.

Preparation of a solid amine fiber and its adsorption performance for CO₂

YANG Ying, LIN Ri-jia, WU Qing-hua, CHEN Shui-xia

(PCFM Lab, Materials Science Institute, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A novel solid amine fiber was prepared through pre-irradiation grafting amino compound onto the PAN fiber precursor. Physical and chemical properties of the amine fiber were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, thermo gravimetric analysis and monofilament tensile. The amine fiber showed excellent adsorption performance for CO₂, it could thoroughly removal CO₂ from the mixed air. The regeneration properties of the amine fiber after CO₂ adsorption were also studied. The results showed that the amine fiber could be regenerated by heating at 100 °C for 30 min. The fiber exhibited similar CO₂ adsorption property to the fresh fiber after four regeneration cycles.

Key words: solid amine fiber; carbon dioxide; adsorption