



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114181423 A

(43) 申请公布日 2022.03.15

(21) 申请号 202111552640.X

B01D 39/16 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.17

B01D 46/54 (2006.01)

(71) 申请人 山东省科学院新材料研究所

地址 250014 山东省济南市历下区科院路
19号

(72) 发明人 伊希斌 聂义昊 赵新富 张晶

于诗摩 袁志鹏 刘思佳 沈晓冬

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限

公司 37221

代理人 郑平

(51) Int. Cl.

C08J 9/28 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

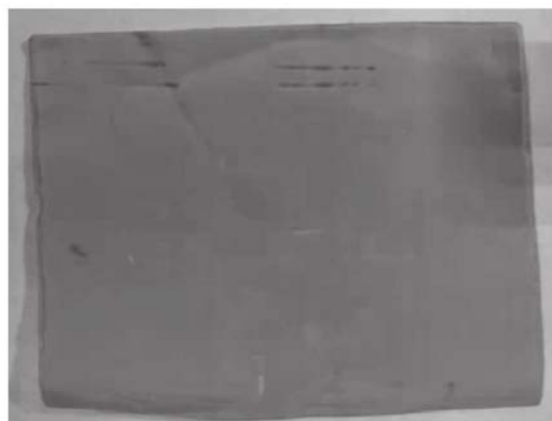
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料及其制备与应用

(57) 摘要

本发明属于空气过滤材料制备领域,涉及一种聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料及其制备与应用,具体公开了在制备PI气凝胶时引入聚氨酯(TPU)来调节孔结构,得到介孔与大孔成一定比例的PI/TPU气凝胶薄膜,与现有的空气过滤材料相比,其过滤效率高的同时还具有较低的压阻,满足过滤材料的品质因子高的特点,制备相对简单,有良好的工业化前景。



1. 一种聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料的制备方法,其特征在于,包括:
将4,4-二氨基二苯醚和联苯四羧酸二酐在溶液中混合均匀,加入脱水剂和催化剂,得到混合溶液;
向所述混合溶液中依次加入聚氨酯溶液、交联剂溶液,进行反应,得到PI/TPU湿凝胶;
将PI/TPU湿凝胶制成PI/TPU气凝胶。
2. 如权利要求1所述的聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料的制备方法,其特征在于,所述4,4-二氨基二苯醚和联苯四羧酸二酐的质量比为6~8:9~12。
3. 如权利要求1所述的聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料的制备方法,其特征在于,所述4,4-二氨基二苯醚与聚氨酯的质量比为6~8:5~9。
4. 如权利要求1所述的聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料的制备方法,其特征在于,所述脱水剂为醋酸酐;
或,催化剂为吡啶;
或,交联剂为1,3,5-苯三甲酰氯。
5. 如权利要求1所述的聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料的制备方法,其特征在于,所述溶剂为还原性溶剂,优选地,所述还原性溶剂为N-甲基吡咯烷酮或N,N-二甲基甲酰胺或甲酰胺。
6. 如权利要求1所述的聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料的制备方法,其特征在于,所述PI/TPU气凝胶的制备方法为:将PI/TPU湿凝胶老化、CO₂超临界干燥,即得。
7. 如权利要求1所述的聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料的制备方法,其特征在于,所述老化的具体步骤为:
 - ①将湿凝胶老化8~10h后加入NMP和乙醇体积比为3~4:1的老化液,浸泡24~32h;
 - ②将①中的老化液倒掉,换用NMP和乙醇体积比为1:3~4的老化液,浸泡24~32h;
 - ③将②中的老化液倒掉,换用乙醇做老化液,浸泡24~32h,更换5~6次。
8. 如权利要求1所述的聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料的制备方法,其特征在于,CO₂超临界干燥的具体条件是:压力5~6MPa,温度40~45℃,干燥时间5~6h。
9. 权利要求1-8任一项所述的方法制备的聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料。
10. 权利要求9所述的聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料在制备空气净化或过滤设备中的应用。

一种聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料及其制备与应用

技术领域

[0001] 本发明属于空气过滤材料制备领域,具体涉及聚酰亚胺(PI)/聚氨酯(TPU)气凝胶薄膜的制备及其空气过滤性能。

背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] “过滤”顾名思义,使流体“过”介质而“滤”,即通过在流体运动路径中添加另外的介质材料,使固体和流体分离。当流体为气体时,即为空气过滤,这中间的介质材料就是空气过滤材料。目前典型的空气过滤材料有两种,一种是通过尺寸进行筛分的多孔材料,比如活性炭、多孔陶瓷、多孔薄膜等;另一种是纤维基空气过滤材料。理想的空气过滤器应该能够高效地捕获杂质粒子,同时允许空气轻松通过。纤维过滤技术因其具有过滤性能好、环境适应性强等优点,成为当前的主流空气过滤技术,纤维过滤材料主要包含普通非织造纤维、熔喷驻极纤维和超细玻璃纤维。普通非织造纤维直径粗孔径大,难以保证过滤效率;熔喷驻极纤维依靠库仑力对颗粒进行静电吸附,可以在不增加压阻的情况下提高过滤效率,但其驻极效果易衰减,过滤稳定性差;超细玻璃纤维结构致密,过滤效率高,但同时致密的堆积结构方式也造成了压阻的增加。

[0004] 聚酰亚胺由于主链上特殊的酰亚胺环和芳香环上的碳氧双键与芳香杂环之间的共轭作用,而表现出高强度、耐腐蚀、自熄和抗辐射性能。特别是其高共轭结构和高芳香性使PI纤维具有优异的热稳定性;刚性链、强相互作用和高内聚能使其不易熔融,在温度高达500-600℃下保持良好的力学性能,是空气过滤的理想材料。

发明内容

[0005] 针对上述提到的空气过滤材料存在的问题,本发明选用4,4-二氨基二苯醚(ODA)和联苯四羧酸二酐(BPDA)作为合成PI的前驱体,在制备PI气凝胶时引入聚氨酯(TPU)来调节孔结构,得到介孔与大孔成一定比例的PI/TPU气凝胶薄膜,与现有的空气过滤材料相比,其过滤效率高的同时还具有较低的压阻,满足过滤材料的品质因子高的特点,制备相对简单,有良好的工业化前景。

[0006] 为实现上述技术目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 本发明的第一个方面,提供了一种聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料的制备方法,包括:

[0008] 将4,4-二氨基二苯醚和联苯四羧酸二酐在溶液中混合均匀,加入脱水剂和催化剂,得到混合溶液;

[0009] 向所述混合溶液中依次加入聚氨酯溶液、交联剂溶液,进行反应,得到PI/TPU湿凝

胶；

[0010] 将PI/TPU湿凝胶制成PI/TPU气凝胶。

[0011] 本发明的特点在于：以二胺和二酐为反应前驱体，通过溶胶凝胶法合成PI/TPU气凝胶薄膜，TPU的存在使得气凝胶的孔结构得到调控，不同的前驱体用量使得薄膜厚度不同，进而影响压阻。满足高效低阻要求的同时，而且还有较好的过滤性能稳定性，用作空气过滤材料有一定的优势，有良好的工业化前景。

[0012] 本发明的第二个方面，提供了上述的方法制备的聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料。

[0013] 本发明的第三个方面，提供了上述的聚酰亚胺/聚氨酯气凝胶薄膜空气过滤材料在制备空气净化或过滤设备中的应用。

[0014] 本发明制备的PI/TPU气凝胶薄膜作为空气过滤材料的优异性能，使用NaCl溶胶粒子模拟空气中的悬浮颗粒，测试薄膜的过滤性能，根据测试结果得出最优的前驱体浓度和TPU含量。

[0015] 本发明的有益效果在于：

[0016] (1) 本发明针对现有的纤维空气过滤材料存在的过滤效率稳定性差，高过滤效率和低压阻不能同时满足的问题，首次提出用CO₂超临界干燥工艺制备参数制备了PI/TPU气凝胶薄膜，通过改变前驱体的用量，溶剂种类，交联剂、脱水剂、催化剂和TPU含量，调节有效的解决了纤维过滤材料存在的问题，获得了品质因子最佳的PI/TPU复合气凝胶薄膜。通过对空气过滤的研究，明确其机理。

[0017] (2) 本发明制备方法简单，制得的气凝胶材料质轻，力学性能好，在空气过滤材料领域有较好的应用前景。

附图说明

[0018] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。

[0019] 图1是实施例2所得的PI/TPU复合气凝胶薄膜的光学照片。

[0020] 图2是实施例2所得的PI/TPU复合气凝胶薄膜的SEM照片。

具体实施方式

[0021] 应该指出，以下详细说明都是示例性的，旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明，本发明使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。

[0022] 正如背景技术所介绍的，现有材料中，纤维空气过滤材料存在的过滤效率稳定性差，高过滤效率和低压阻不能同时满足的问题。

[0023] 有鉴于此，本发明的一种具体实施方式中，提供一种PI/TPU气凝胶薄膜的制备方法，包括如下步骤：

[0024] S1：以二胺和二酐为反应的前驱体，加入脱水剂和催化剂，加入TPU、交联剂，选用还原性溶剂，通过溶胶凝胶法，在方形玻璃模具制备PI/TPU湿凝胶。

[0025] S2：将湿凝胶经过老化后进行CO₂超临界干燥，得到PI/TPU复合气凝胶薄膜。

- [0026] 其中，
- [0027] 步骤S1中使用的二胺和二酐分别是4,4-二氨基二苯醚 (ODA) 和联苯四羧酸二酐 (BPDA)；
- [0028] 步骤S1中使用的交联剂是1,3,5-苯三甲酰氯 (BTC)；
- [0029] 步骤S1中使用的还原性溶剂为N-甲基吡咯烷酮；
- [0030] 步骤S1中使用的方形玻璃模具的边长为20cm,高度为2.5cm。
- [0031] 步骤S2中的老化条件是：
- [0032] ①将湿凝胶老化8h后用体积比75%NMP的乙醇溶液，浸泡24h。
- [0033] ②将①中的老化液倒掉，换用体积比25%NMP的乙醇溶液，浸泡24h。
- [0034] ③将②中的老化液倒掉，换用乙醇做老化液，浸泡24h，更换5次。
- [0035] 步骤S2中的CO₂超临界干燥的条件是40℃,5MPa,5h。
- [0036] 本发明的又一具体实施方式中，提供所述制备方法制备得到的PI/TPU气凝胶薄膜。
- [0037] 本发明的又一具体实施方式中，提供所述PI/TPU气凝胶薄膜作为空气过滤材料的优异性能。

[0038] 下面结合具体的实施例，对本发明做进一步的详细说明，应该指出，所述具体实施例是对本发明的解释而不是限定。

[0039] 实施例1：

[0040] 1) PI/TPU气凝胶薄膜的制备

[0041] 在搅拌条件下，将0.6323g的ODA溶于15mlNMP中，完全溶解后放入冰水浴中，加入0.9585g的BPDA，待其完全溶解后得到溶液A，将0.5gTPU溶解在5mlNMP中得到溶液B，将0.0143gBTC溶解在3.2ml的NMP中得到溶液C，向溶液A中加入2.46ml醋酸酐和2.1ml吡啶，然后将溶液B、溶液C依次加入溶液A中，搅拌5min左右后倒入方形玻璃模具中，摇晃模具使其覆盖均匀，用保鲜膜封住，十分钟左右得到PI/TPU湿凝胶。

[0042] 间隔八小时后，倒入老化液一 (25%乙醇+75%NMP)，溶剂置换一天后，倒掉老化液一，倒入老化液二 (25%NMP+75%乙醇)，一天后倒掉老化液二，倒入老化液三 (乙醇)，每天换一次乙醇，持续五天。倒掉老化液，进行CO₂超临界干燥，得到PI/TPU气凝胶薄膜。

[0043] 2) PI/TPU气凝胶薄膜空气过滤性能测试

[0044] 所使用的过滤测试设备型号为众瑞ZR1006，测试面积为100cm²的样品被夹持在上下夹头之间，控制通过样品的气流速度为15L/min或32L/min，气溶胶发生器能产生0.1μm~10μm的NaCl雾化颗粒，上下游的颗粒数目 (分别记为N1和N2) 可以由所连接的激光粒子计数器检测得到，另外，电脑端可以根据效率公式 $\eta = (N1 - N2) / N1 \times 100\%$ 自动给出粒径 $\leq 0.3\mu\text{m}$ ， $\leq 0.5\mu\text{m}$ ， $\leq 1\mu\text{m}$ ， $\leq 2.5\mu\text{m}$ ， $\leq 5\mu\text{m}$ ， $\leq 10\mu\text{m}$ 颗粒的过滤效率，压阻是通过压力传感器测得，测试时间共30秒。对PM0.3的过滤效率为98%，压阻600Pa。

[0045] 实施例2：

[0046] 1) PI/TPU气凝胶薄膜的制备

[0047] 在搅拌条件下，将0.843g的ODA溶于15mlNMP中，完全溶解后放入冰水浴中，加入1.278g的BPDA，待其完全溶解后得到溶液A，将0.212gTPU溶解在5mlNMP中得到溶液B，将0.019gBTC溶解在4.269ml的NMP中得到溶液C，向溶液A中加入3.28ml醋酸酐和2.8ml吡啶，

然后将溶液B、溶液C依次加入溶液A中,搅拌5min左右后倒入方形玻璃模具中,摇晃模具使其覆盖均匀,用保鲜膜封住,十分钟左右得到PI/TPU湿凝胶。

[0048] 间隔八小时后,倒入老化液一(25%乙醇+75%NMP),溶剂置换一天后,倒掉老化液一,倒入老化液二(25%NMP+75%乙醇),一天后倒掉老化液二,倒入老化液三(乙醇),每天换一次乙醇,持续五天。倒掉老化液,进行CO₂超临界干燥,得到PI/TPU气凝胶薄膜。

[0049] 2) PI/TPU气凝胶薄膜空气过滤性能测试

[0050] 所使用的过滤测试设备型号为众瑞ZR1006,测试面积为100cm²的样品被夹持在上下夹头之间,控制通过样品的气流速度为15L/min或32L/min,气溶胶发生器能产生0.1μm~10μm的NaCl雾化颗粒,上下游的颗粒数目(分别记为N1和N2)可以由所连接的激光粒子计数器检测得到,另外,电脑端可以根据效率公式 $\eta = (N1 - N2) / N1 \times 100\%$ 自动给出粒径 $\leq 0.3\mu\text{m}$, $\leq 0.5\mu\text{m}$, $\leq 1\mu\text{m}$, $\leq 2.5\mu\text{m}$, $\leq 5\mu\text{m}$, $\leq 10\mu\text{m}$ 颗粒的过滤效率,压阻是通过压力传感器测得,测试时间共30秒。在流量为32L/min时,测得0.3um(PTE)过滤效率97.3820%,0.5um过滤效率98.6401%,1.0um为99.2496%,2.5um(BFE参照)为99.0618%,5.0um为20.0000%,10.0um为100.000%,压阻为910Pa;在流量为15L/min时,测得0.3um(PTE)过滤效率98.1552%,0.5um过滤效率99.0557%,1.0um为99.5133%,2.5um(BFE参照)为99.2759%,5.0um为50.0000%,10.0um为100.000%,压阻为910Pa。

[0051] 实施例3:

[0052] 1) PI/TPU气凝胶薄膜的制备

[0053] 在搅拌条件下,将0.843g的ODA溶于15mlNMP中,完全溶解后放入冰水浴中,加入1.278g的BPDA,待其完全溶解后得到溶液A,将0.424gTPU溶解在5mlNMP中得到溶液B,将0.019gBTC溶解在4.269ml的NMP中得到溶液C,向溶液A中加入3.28ml醋酸酐和2.8ml吡啶,然后将溶液B、溶液C依次加入溶液A中,搅拌5min左右后倒入方形玻璃模具中,摇晃模具使其覆盖均匀,用保鲜膜封住,十分钟左右得到PI/TPU湿凝胶。

[0054] 间隔八小时后,倒入老化液一(25%乙醇+75%NMP),溶剂置换一天后,倒掉老化液一,倒入老化液二(25%NMP+75%乙醇),一天后倒掉老化液二,倒入老化液三(乙醇),每天换一次乙醇,持续五天。倒掉老化液,进行CO₂超临界干燥,得到PI/TPU气凝胶薄膜。

[0055] 2) PI/TPU气凝胶薄膜空气过滤性能测试

[0056] 所使用的过滤测试设备型号为众瑞ZR1006,测试面积为100cm²的样品被夹持在上下夹头之间,控制通过样品的气流速度为15L/min或32L/min,气溶胶发生器能产生0.1μm~10μm的NaCl雾化颗粒,上下游的颗粒数目(分别记为N1和N2)可以由所连接的激光粒子计数器检测得到,另外,电脑端可以根据效率公式 $\eta = (N1 - N2) / N1 \times 100\%$ 自动给出粒径 $\leq 0.3\mu\text{m}$, $\leq 0.5\mu\text{m}$, $\leq 1\mu\text{m}$, $\leq 2.5\mu\text{m}$, $\leq 5\mu\text{m}$, $\leq 10\mu\text{m}$ 颗粒的过滤效率,压阻是通过压力传感器测得,测试时间共30秒。

[0057] 实施例4:

[0058] 1) PI/TPU气凝胶薄膜的制备

[0059] 在搅拌条件下,将0.4215g的ODA溶于10mlNMP中,完全溶解后放入冰水浴中,加入0.639g的BPDA,待其完全溶解后得到溶液A,将2.5gTPU溶解在2.5mlNMP中得到溶液B,将0.0095gBTC溶解在2.1345ml的NMP中得到溶液C,向溶液A中加入1.64ml醋酸酐和1.4ml吡啶,然后将溶液B、溶液C依次加入溶液A中,搅拌5min左右后倒入方形玻璃模具中,摇晃模具

使其覆盖均匀,用保鲜膜封住,十分钟左右得到PI/TPU湿凝胶。

[0060] 间隔八小时后,倒入老化液一(25%乙醇+75%NMP),溶剂置换一天后,倒掉老化液一,倒入老化液二(25%NMP+75%乙醇),一天后倒掉老化液二,倒入老化液三(乙醇),每天换一次乙醇,持续五天。倒掉老化液,进行CO₂超临界干燥,得到PI/TPU气凝胶薄膜。

[0061] 2) PI/TPU气凝胶薄膜空气过滤性能测试

[0062] 所使用的过滤测试设备型号为众瑞ZR1006,测试面积为100cm²的样品被夹持在上下夹头之间,控制通过样品的气流速度为15L/min或32L/min,气溶胶发生器能产生0.1μm~10μm的NaCl雾化颗粒,上下游的颗粒数目(分别记为N1和N2)可以由所连接的激光粒子计数器检测得到,另外,电脑端可以根据效率公式 $\eta = (N1 - N2) / N1 \times 100\%$ 自动给出粒径 $\leq 0.3\mu\text{m}$, $\leq 0.5\mu\text{m}$, $\leq 1\mu\text{m}$, $\leq 2.5\mu\text{m}$, $\leq 5\mu\text{m}$, $\leq 10\mu\text{m}$ 颗粒的过滤效率,压阻是通过压力传感器测得,测试时间共30秒。

[0063] 对比例1

[0064] 采用专利201810084271.8实施例3的方法制备的聚氨酯/聚酰亚胺多孔复合材料,对PM0.3的过滤效率为98%,压阻910Pa。

[0065] 最后应该说明的是,以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

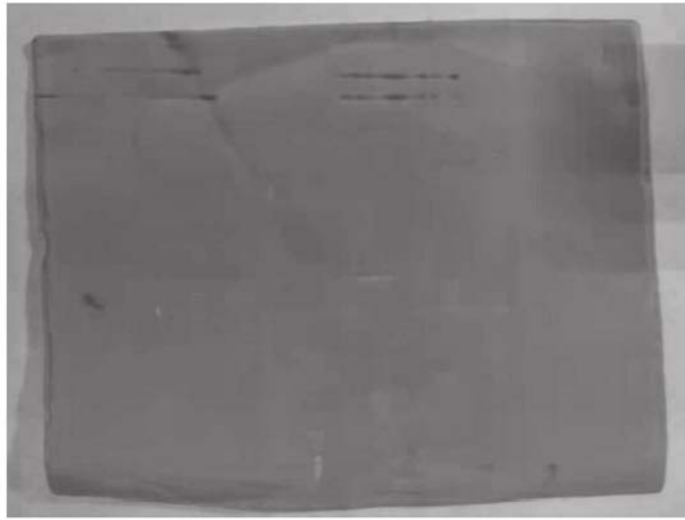


图1

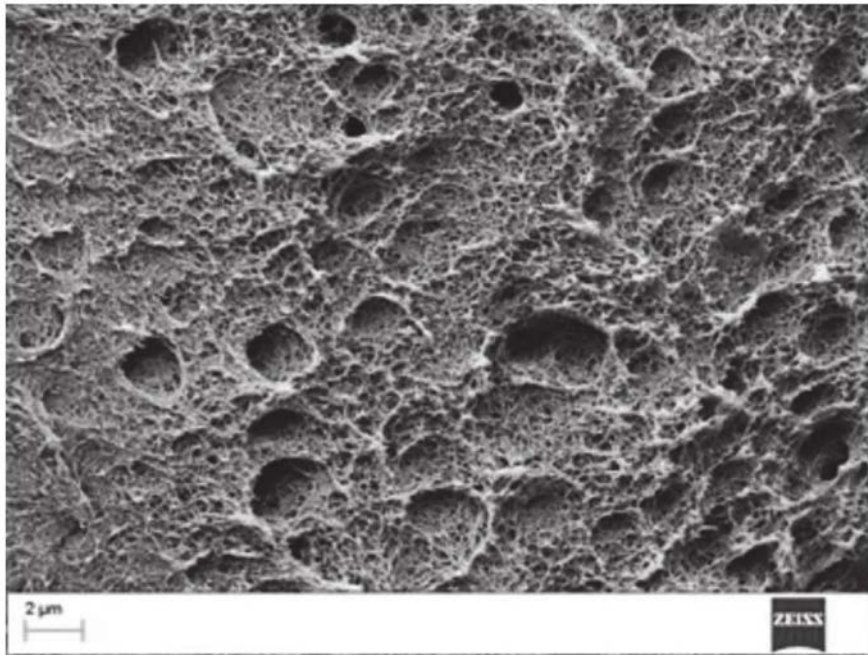


图2