

聚芳醚砜多孔材料在空调防凝露领域的应用

李云蹊, 李本卫, 张江, 唐合存, 王志刚
海信(山东)空调有限公司, 青岛市, 266000
青岛科技大学, 青岛市, 266000
Tel: 0532-55752846, Email: liyunxi@hisense.com

摘要:

空调在制冷过程中, 出风口边缘, 导风片以及空调导风板等冷表面遇到室内湿度较高的热空气时, 在表面发生水滴的凝结, 形成凝露。空调的凝露会导致水滴吹出, 影响用户体验, 是空调亟待解决的问题。本文基于磺化聚芳醚树脂, 提供一种高耐久性空调防凝露材料及其制备方法, 材料含有亲水基团同时具有微米级多孔结构, 能够有效的对贮存水份, 同时由于微孔结构的高比表面积, 易于加强水分挥发, 达到重复利用的目的。同时材料具有优异的抗氧化性和力学性能, 有利于材料的长期使用。

关键词: 多孔材料; 凝露; 全芳香树脂; 空调器; 制冷

HIGH-PERFORMANCE POROUS AROMATIC POLYMERS FOR APPLICATIONS IN ANTI-CONDENSATION OF AIR CONDITIONER

Yunxi Li, Benwei Li, Jiang Zhang, Hecun Tang, Zhigang Wang

Hisense Air Conditioner R&D Centre, Hisense (Shandong) Air Conditioner Co. Ltd., Qingdao, 266000
School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, 266000

Abstract Condensation often causes serious flooding of air conditioners during the refrigeration process. The generated water droplets could be blown out which greatly affected user experiences. The ponding water could also lead to mildew and further problems. To solve this problem, we developed a method via fabrication of porous hydrophilic polymers. The resulting material possesses extremely high water capacity and the porous structure also provides high contact areas which enhances the evaporation of absorbed water for the recycling usage. The material exhibited excellent oxidative stabilities as well.

Keywords Porous matrix; Condensation; Aromatic resin; Air conditioner; Refrigeration

前言

空调在制冷过程中, 出风口边缘冷表面遇到室内湿度较高的湿热空气时, 温度达到露点在表面发生水滴的凝结, 成为空调的凝露现象。空调的凝露会导致有水珠吹出, 影响用户体验, 是空调亟待解决的重要难题^[1-2]。目前, 凝露主要发生在空调室内机内部风道、贯流风叶、电加热器等部分, 同时出风口周围、扫风叶片和导风板等也是凝露发生的主要部位, 如不避免凝露现象不但会导致水珠大量凝结, 甚至有水滴从出风口吹出, 影响用户体验, 随着积水增加也会滋生细菌、污染空气甚至存在电器隐患。凝露现象的发生与空调整体的系统匹配、结构设计、工艺制作等均密切相关, 常用的凝露解决方法为在出风框周围添加电加热系统或在易凝露部位贴植绒, 植绒布有吸水作用, 可以吸附形成凝露水滴, 达到防止水滴吹出的作用。

亲水性多孔材料同样具有较强的贮水能力, 其亲水基团可以与水分子结合, 同时亲水基团带来的表面亲水性^[3-5]利于水分进入多孔结构的大量孔隙空

*基金项目:

作者简介: 李云蹊, (1989-), 男, 工程师, 从事高分子材料相关工作。

间, 进一步提升贮水能力。亲水聚合物具有溶胀作用, 为了使得材料在反复吸水溶胀和脱水收缩过程中有更长的使用寿命, 主链芳香结构的聚芳醚砜树脂可以作为多孔材料的基体。聚醚砜材料作为一类高性能工程塑料具有优异的机械性能、耐候性及耐腐蚀性, 由于分子链中含有大量的芳香结构, 材料刚性强, 又因为醚键的存在, 材料分子链同时具备优异的柔性, 是制备高分子薄膜的优异材料^[6]。磺化聚醚砜为使用一定比例磺化二氯二苯砜聚合而成的含有磺酸基改性的材料, 磺酸基团为亲水性基团, 因而材料在引入磺酸基之后具有更好的亲水吸水性能。

本文为了解决凝露问题, 设计制备了一种聚醚砜基微孔膜材料并对其孔径形貌、材料稳定性和凝露吸收能力进行了研究。由于凝露发生材料表面, 本实验通过改变材料微观形貌, 制备微孔结构的薄膜材料, 具有高比表面积和内部蓄水能力, 对凝结水分进行吸收。同时, 水在空调停止使用的时间里水分在比表面积很高的多孔结构作用下快速蒸发^[7], 达到反复使用的目的。

实验部分

实验试剂——联苯二酚 (AR, 国药), 4, 4 二氯二苯砜 (AR, 国药), 乙醇 (98%, 北京化工), 甲醇 (95%, 北京化工), N-甲基吡咯烷酮 (AR, 北京化工), 碳酸钾 (AR, 北京化工), β -环糊精 (AR, Aladdin), 过氧化氢 (30wt. %, Aladdin), 硫酸亚铁 (AR, 国药)。

磺化聚芳醚砜树脂的制备——本实验中, 利用亲核反应和多元共聚技术, 制备了磺化聚芳醚砜树脂, 合成路线见图 1 所示, 其中反应的的双氯结构单体中, 含有 30%摩尔比的磺化单体, 从而使聚合物具备亲水性, 提高聚合物吸水率, 磺化双氯的合成方法参见^[8-9]。聚合物聚合路线如下: 首先, 将 4, 4 二氯二苯砜 0. 00886mol, 4, 4-二氯二苯砜-3, 3-二磺酸钠 0. 00186mol, 0. 00062mol), 联苯二酚 0. 0062mol, 碳酸钾 0. 00744mol, 环丁砜 8. 0ml 和甲苯 4. 0ml 加入到一个 25mL 的三口圆底烧瓶中, 圆底烧瓶配备分水器, 球形冷凝管, 机械搅拌桨和氮气通口。所加入的呼和无首先在室温, 氮气存在的条件下持续搅拌三十分钟, 以除去瓶中空气避免加热过程中双酚氧化, 而后反应体系升温至 150°C, 甲苯回流带水。回流四个小时后, 放出分水器中的甲苯与水并使体系温度升高至 180°C。整个反应恒温下继续进行五个小时。聚合结束后, 待体系温度在氮气流存在下自然降温至 60°C, 将得到的粘稠聚合物溶液缓慢出料在搅拌中的去离子水中。而后得到产物经粉碎机粉碎后, 分别由去离子水和乙醇各回流半小时洗五次后烘干保存。

*基金项目:

作者简介: 李云蹊, (1989-), 男, 工程师, 从事高分子材料相关工作。

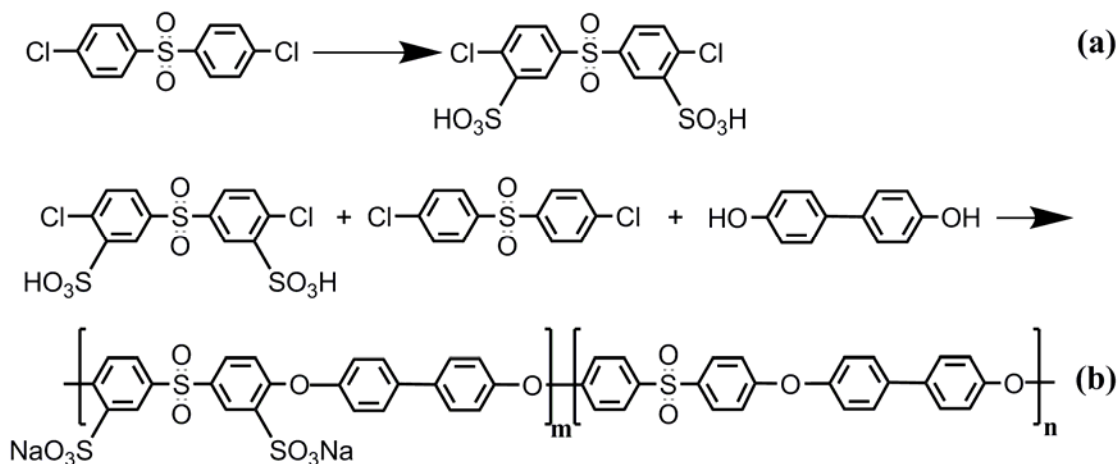
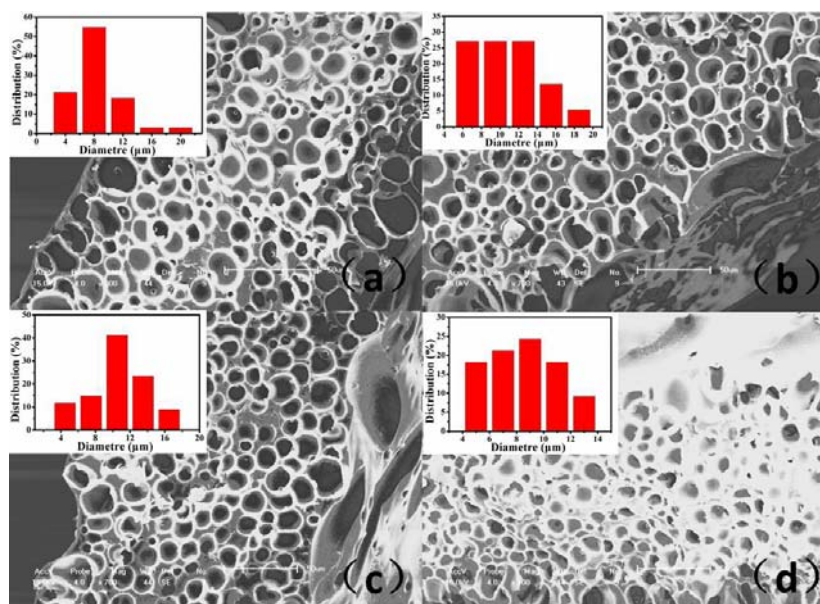


图 1、磺化聚芳醚树脂合成示意图。

聚芳醚砜多孔膜的制备——多孔膜制备使用小分子模板聚合物溶液铺膜法。使用 β -环糊精乙醇溶液作为多孔膜制备的致孔剂。首先将 β -环糊精加入乙醇溶液中搅拌 4 小时制备 β -环糊精乙醇溶液， β -环糊精固含量为 20%。同时制备磺化聚芳醚砜铸膜液，溶剂为 N-甲基吡咯烷酮，含固量 10%，而后再将 β -环糊精乙醇溶液按照一定比例加入到磺化聚芳醚砜铸膜液中，使得 β -环糊精相对于化聚芳醚砜质量占比分别为：0.001%，0.005%，0.01%，0.05%。混合液在室温下继续搅拌 12 小时后得到均匀铸膜液。铸膜液经过滤后浇铸于水平玻璃板表面，在 60°C 烘箱 72 小时中烘干成膜，而后在真空环境 80°C 两小时除去剩余的溶剂小分子。得到的透明平板膜由玻璃板表面取下后，在 95% 甲醇溶液中回流 30 分钟，除去膜中的 β -环糊精，固定孔的形貌，得到不透明的磺化聚醚砜多孔膜。得到的多孔膜微观形貌及孔径分布图如图 2 所示。



*基金项目：

作者简介：李云蹊，（1989- ），男，工程师，从事高分子材料相关工作。

图 2、多孔膜截面扫描电镜及孔径分布图 (a), (b), (c), (d) 分别为 PPES-01、PPES-02、PPES-03、PPES-04。

由图 2 可以看出, (a), (b), (c), (d) 分别为 β -环糊精与磺化聚醚砜质量比为 0.001%, 0.005%, 0.01%, 0.05% 的比例下制备的多孔膜的扫描电镜图。根据孔径统计结果可得制备的多孔膜孔径尺寸分别为 (a) 11.36 μm , (b) 7.99 μm , (c) 10.15 μm 和 (d) 8.92 μm , 如表 1 所示。由此可知, 小分子 β -环糊精的添加量并未对孔径尺寸产生规律性的影响, 在保证处理条件不变的情况下, 孔径形貌及平均尺寸相近。

同时, 在电镜图中我们可以看到, 多孔膜孔径较大, 且孔分布密集, 如若成孔机理为小分子占位, 我们所添加的环糊精含量远不能填满孔位, 因而我们可以得知环糊精的作用并非是传统的占位作用, 其作用实质类似于为成孔提供点位, 孔的形成是在不断的甲醇回流过程中, 高分子链在极性溶剂高温相变的作用下发生蠕变而形成最终的孔径及其形貌。因此, 小分子 β -环糊精的添加量对孔径尺寸并未呈现规律性的影响。

表 1. 不同比例 β -环糊精添加量样品平均孔径及性能比较。

| | <i>β-cyclodextrin</i> / wt. % | <i>Diameter</i> / μm | <i>Water uptake</i> / wt. % | <i>Oxidative stabilities</i> / h |
|----------|---|------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| PSPES-01 | 0.001 | 11.36 | 23.1 | $\geq 99\%$, $\geq 6\text{h}$ |
| PSPES-02 | 0.005 | 7.99 | 22.0 | $\geq 99\%$, $\geq 6\text{h}$ |
| PSPES-03 | 0.01 | 10.15 | 23.2 | $\geq 99\%$, $\geq 6\text{h}$ |
| PSPES-04 | 0.05 | 8.92 | 24.1 | $\geq 99\%$, $\geq 6\text{h}$ |

为了研究膜在空调出风口长期使用的化学稳定性, 我们对材料的氧化稳定性进行了测试, 针对这一材料多孔膜氧化稳定性的测试是通过将样品膜浸没在 Fenton 试剂 (3% H_2O_2 水溶液, 含有 2 ppm FeSO_4) 中测试其氧化稳定性的表现来实现。分别取两块样品膜, 一块用来测试膜在 80 $^\circ\text{C}$ 芬顿试剂中开始溶解的时间, 另一块用来测试膜在 80 $^\circ\text{C}$ Fenton 试剂中处理一小时后剩余质量百分比。测试结果表明, 材料在芬顿试剂中 2 小时质量剩余均大于 99%, 且材料发生溶解时间均大于 6 小时, 证明材料具有优异的氧化稳定性, 可以在严苛的温度条件下长期工作。

*基金项目:

作者简介: 李云蹊, (1989-), 男, 工程师, 从事高分子材料相关工作。

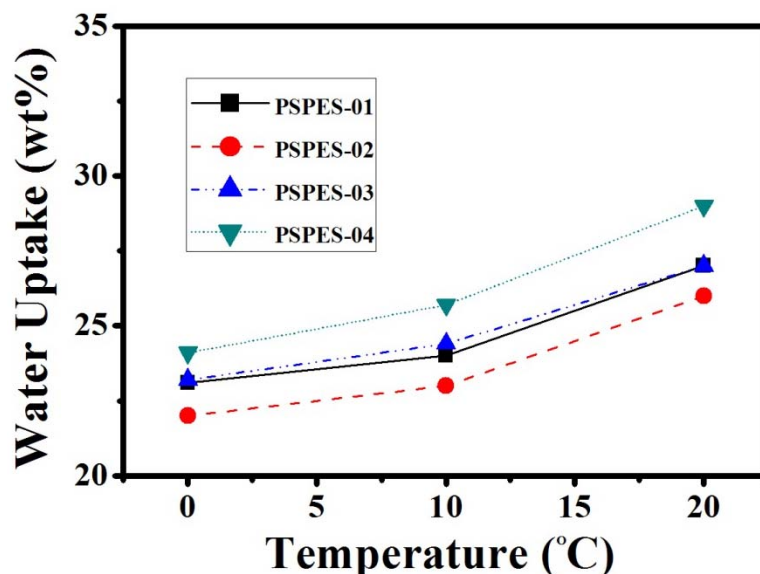


图 3、多孔材料在 0℃—20℃温度内的吸水率。

材料的防凝露机理主要是通过对于水分的吸收，因而对多孔膜的吸水性能进行了测试。将尺寸为5cm×5cm的多孔膜样条首先置于 100℃ 的真空烘箱中24小时除水。干膜的重量被记录为 (W_{dry})。测试过程中，样条分别被浸没在0℃, 10℃和20℃的去离子水中10分钟，之后立刻对样品质量 (W_{wet}) 进行测量。样品膜的吸水率的测试结果通过以下公式进行计算：

吸水率

$$Water\ uptake\ (wt\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (1)$$

经对样品质量变化的测量，如图 4 所示，发现首先样品均随着温度的升高吸水率不断提高，在由 0℃到 20℃的分为能，随温度升高，吸水率普遍提高 11% 以上能；由材料的化学结构及多孔形貌可知，材料的吸水作用主要包括两个部分(1)磺酸基团的结合水 (2) 孔隙中填充的水分，因而材料具有较强的吸水性能，在 10℃时，浸没在水中仅 10 分钟的情况下吸水率均达到 20%以上，证明此多孔磺化聚芳醚砜树脂具有优异的吸水性能。

结论

通过环糊精占位法制备了一系列多孔磺化聚醚砜，同时对小分子模板用量对孔径分布影响进行了研究。发现孔径大小与小分子添加量无关，其孔径形成极性溶剂作用产生。得到的多孔材料经过吸水率及芬顿试剂耐氧化性的测试，结果表明，材料由于其亲水结构及多孔形貌拥有极高的贮水能力，能够快速吸收水分，证明材料能够较好的完成吸收凝露的作用。同时材料由于其主链芳香结构，具有优异的氧化稳定性，能够长期使用在温度严苛的工作环境中。多孔

*基金项目：

作者简介：李云蹊，（1989- ），男，工程师，从事高分子材料相关工作。

膜可直接使用在空调出风口凝露易发生位置（如导风板、面板下沿、导风叶等部位），多孔膜对凝露具有吸附作用，同时在空调停止使用时，多孔结构中较大的比表面积有利于积存的水分快速蒸发，从而可进行循环使用。

参考文献

- [1] Zhao M, Zhengrong F U. Radiant Air Conditioning System Miniaturization and Anti-condensation in Hot Summer and Cold Winter Region. Refrigeration, 2012.
- [2] Ge T S, Hao R Y, Dai Y J, et al. Experimental investigation on anti-condensation characteristic of desiccant coated metal cabinet. Renewable Energy, 2017, 113:835-845.
- [3] Del Col D, Parin R, Bisetto A, Bortolin S, Martucci A. Int. J. Heat and Mass Transfer, 2017, 107: 307–318.
- [4] Grzebielec A, Rusowicz A. Experimental and theoretical studies on heat and mass transfer in anti-condensation coatings. Archives of Thermodynamics, 2011, 32:45-56.
- [5] Hou Y, Xu H, Tang J. Experimental study on anti-condensation of vacuum glazing for low-temperature freezer. Refrigeration and Air-Conditioning, 2016.
- [6] Yang Q, Adrus N, Tomicki F, Ulbricht M. Composites of functional polymeric hydrogels and porous membranes, J. Mater. Chem., 2011, 21: 2783-2811.
- [7] Avcı A, Can M, Etemoğlu A B. A theoretical approach to the drying process of thin film layers[J]. Appl. Therm. Engineering, 2001, 21:465-479.
- [8] Liu B., Ying D., Robertson G.P., et al. A comparative structure-property study of methylphenylated and fluoromethylphenylated poly (aryl ethers) and their gas permeabilities and permselectivities. Polymer, 2005, 46: 11279-11287.
- [9] Ueda M., Toyota H., Ouchi., et al. Synthesis and characterization of aromatic poly (ether sulfone)s containing pedant sodium sulfonate groups. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 2003, 31:853-858.

*基金项目:

作者简介: 李云蹊, (1989-), 男, 工程师, 从事高分子材料相关工作。