

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102458625 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

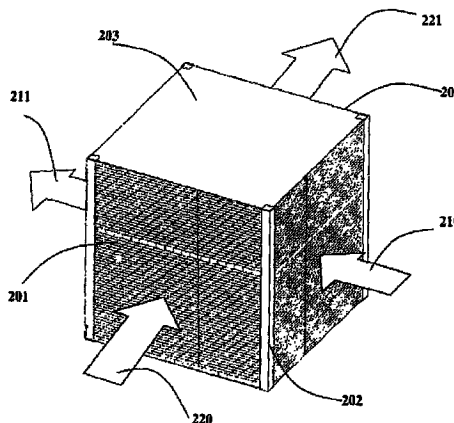
- (21) 申请号 201080027560. 6 *C08J 7/04* (2006. 01)
- (22) 申请日 2010. 05. 17 *F24F 12/00* (2006. 01)
- (30) 优先权数据 *F24F 3/147* (2006. 01)
- 61/179, 026 2009. 05. 18 US *F28F 13/04* (2006. 01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日 *F28F 13/18* (2006. 01)
- 2011. 12. 20 *F28F 17/00* (2006. 01)
- (86) PCT申请的申请数据 *F28F 21/06* (2006. 01)
- PCT/CA2010/000735 2010. 05. 17
- (87) PCT申请的公布数据
- W02010/132983 EN 2010. 11. 25
- (71) 申请人 迪博因特技术公司
- 地址 加拿大不列颠哥伦比亚省
- (72) 发明人 瑞安·尼古拉斯·赫伊津
- (74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
- 代理人 顾晋伟 李翔
- (51) Int. Cl.
- B01D 71/06* (2006. 01)
- B01D 67/00* (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 6 页

(54) 发明名称
用于全热交换和其它应用的涂层膜

(57) 摘要

一种涂层膜包括负载有干燥剂的多孔聚合物基底,所述基底在一个表面上涂覆有可透水聚合物薄层。该膜特别适合用于全热交换器和其它应用,这些应用涉及气流之间的水分交换和任选的热交换,极少或不发生穿过膜的气流混合。这样的膜具有有利的热和水分传递特性,具有合适的机械特性,在膜为湿或干的情况下抗气体交叉,并且通常是低成本的。



1. 一种水输送膜,包括负载有二氧化硅的多孔聚乙烯基底和在所述基底的一个表面上形成的涂层,所述涂层包括交联、透水、非离子聚氨酯-聚醚聚合物。

2. 根据权利要求1所述的膜,其中所述涂层的负载量为约 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ ~ 约 $15\text{g}/\text{m}^2$ 。

3. 根据权利要求1所述的膜,其中所述涂层的负载量为约 0.5 ~ 约 $5\text{g}/\text{m}^2$ 。

4. 根据权利要求1所述的膜,其中所述二氧化硅负载量为所述基底重量的 45% ~ 80% 。

5. 根据权利要求1所述的膜,其中所述基底的厚度为约 40 微米 ~ 约 150 微米,并且所述基底具有大于约 50% 的孔隙率。

6. 根据权利要求1所述的膜,其中所述涂层的负载量为约 $0.25\text{g}/\text{m}^2$ ~ 约 $15\text{g}/\text{m}^2$,所述基底的厚度为约 40 微米 ~ 约 150 微米,并且所述二氧化硅负载量为所述基底重量的 45% ~ 80% 。

7. 一种水输送膜,包括多孔基底和在所述基底的一个表面上形成的涂层,其中所述基底包括负载有干燥剂的聚合物膜并且所述涂层包含透水聚合物。

8. 根据权利要求7所述的水输送膜,其中所述透水聚合物是非离子的和交联的。

9. 根据权利要求7所述的水输送膜,其中所述干燥剂包括二氧化硅。

10. 根据权利要求7所述的水输送膜,其中所述聚合物膜为聚烯烃。

11. 根据权利要求7所述的水输送膜,其中所述透水聚合物包含交联的非离子聚氨酯-聚醚聚合物。

12. 根据权利要求7所述的水输送膜,其中所述水输送膜为基本不透空气的。

13. 一种用于制造水输送膜的方法,所述方法包括:

(a) 将包含透水聚合物的溶液施涂至负载有干燥剂的多孔聚合物基底的一个表面上;

和

(b) 交联所述透水聚合物并且干燥所涂覆的基底,

从而在所述基底的一个表面上形成所述交联透水聚合物的基本连续的涂层。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述溶液是水溶液。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中所述干燥剂包括二氧化硅。

16. 根据权利要求13所述的方法,其中所述多孔基底是负载有干燥剂的聚烯烃膜。

17. 根据权利要求13所述的方法,其中所述透水聚合物包含交联的非离子聚氨酯-聚醚聚合物。

18. 根据权利要求13所述的方法,其中所述溶液还包含用于交联所述透水聚合物的交联剂。

19. 根据权利要求13所述的方法,其中所述溶液还包含水溶性聚合物,并且所述方法还包括在步骤(b)之后,用水处理所述经干燥的涂覆基底,以至少部分溶解和移除所述涂层中的所述水溶性聚合物。

20. 一种水输送膜,其通过以下步骤制造:

(a) 将包含透水聚合物的溶液施涂至包括负载有干燥剂的聚合物膜的多孔基底的一个表面上;和

(b) 交联所述透水聚合物并且干燥所述基底,

由此所述水输送膜包括在所述基底的一个表面上的所述交联透水聚合物的基本连续

的涂层。

21. 一种水输送膜,其通过以下步骤制造:

(a) 将包含透水聚合物和水溶性聚合物的溶液施涂至包括负载有干燥剂的聚合物膜的多孔基底的一个表面上;和

(b) 交联所述透水聚合物并且干燥所述基底,以在所述基底的一个表面上形成具有包含所述水溶性聚合物和所述交联透水聚合物的涂层的中间膜;和

(c) 用水处理所述中间膜以至少部分溶解和移除所述涂层中的所述水溶性聚合物,由此所述水输送膜包括在所述基底的一个表面上的包含所述交联透水聚合物的基本连续的涂层。

22. 一种能量回收通风器芯,包括水输送膜,所述水输送膜包括多孔基底,在所述基底的一个表面上形成有透水涂层,其中所述基底包括负载有干燥剂的多孔聚合物膜,并且所述涂层包含透水聚合物。

23. 根据权利要求 22 所述的能量回收通风器芯,其中所述多孔基底是负载有二氧化硅的聚烯烃膜,并且所述透水聚合物是交联的非离子聚氨酯-聚醚聚合物。

24. 一种用于在建筑物的进入空气流和排出空气流之间传递热和水分的方法,所述方法包括在能量回收通风器芯的相反两侧上引导所述进入空气流和所述排出空气流,所述芯包括水输送膜,所述水输送膜包括多孔基底,在所述基底的一个表面上形成有透水涂层,其中所述基底包括负载有干燥剂的聚合物膜,并且所述涂层包含透水聚合物。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述进入空气流被引导为使其接触所述水输送膜的涂覆表面。

26. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述多孔基底为负载有二氧化硅的聚烯烃膜,并且所述透水聚合物为交联的非离子聚氨酯-聚醚聚合物。

用于全热交换和其它应用的涂层膜

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请涉及并要求 2009 年 5 月 18 日提交的名为“用于全热交换和其它应用的涂层膜”的美国临时专利申请序列号 61/179,026 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含多孔且负载干燥剂的聚合物基底的膜,所述聚合物基底在一个表面上涂覆有透水聚合物的薄层。这样的膜特别适合用于全热交换和其它应用,其涉及气流之间的水分交换和任选的热交换,极少或不发生穿过膜的气流混合。

背景技术

[0004] 热回收通风器 (HRV) 是一种机械装置,其将热交换器与通风系统合并以为建筑物提供受控通风。热交换器利用排出的空气来加热或冷却输入的新鲜空气。也在两个空气流之间交换水分的设备一般称为能量回收通风器 (ERV),有时也被称为全热回收通风器或全热交换器。

[0005] 为了使建筑物具有良好的室内空气质量,需要使室内不新鲜空气与室外新鲜空气进行交换。ERV 可用于这一目的,并且引入一种方法以从带进建筑物中的通风空气中移除多余的湿度或增加湿度。除了改善建筑物内空气质量外,安装 ERV 将导致能量节约。例如,在炎热和潮湿的气候下,在冷空气从建筑物中排出时浪费了可用的能量。在 ERV 中,排出的空气可被用于冷却正从外部送入的暖空气,以降低空调的能耗负荷以及与空调有关的能量。通过适当的设计,可以减小空调的尺寸。如果建筑物趋于过度潮湿,则 ERV 可以降低湿度水平,从而减少引发疾病、旷工和生产损失损失的霉菌、细菌、病毒和真菌的可能性。另一方面,在寒冷干燥的气候下,在从建筑物中排出暖空气时浪费了能量,而且还可能会存在输入空气流过于干燥的额外问题。与将热从排出的空气传递至输入的空气一样,ERV 可以用于从排气流中再循环水蒸汽,从而提高湿度水平,由此减少干燥空气所引起的皮肤刺激、干燥和呼吸道症状。

[0006] 在气流之间传递热和水分的 ERV 系统中的一个重要部件被称为 ERV 芯。两种最常用类型的 ERV 是基于平面膜板式装置的那些和基于旋转焓轮装置的那些。平面板式 ERV 芯包括透水膜层。两个空气流被引导通过 ERV 芯的交替层或在 ERV 芯的两侧通过交替层,并且热和水分经由膜传递。全热轮 ERV(也被称为能量轮)通常具有圆筒或圆盘状的涂覆有干燥剂的蜂窝芯。马达带动圆筒,从而在吸入和排出的空气流之间传递热和水分。ERV 系统通常还包括外壳、移动空气流的泵或风机、管道以及过滤器、控制电子装置和其它部件。

[0007] 由于排出空气主要是为了从建筑物中移除不新鲜和受污染的空气,所以在两个流穿过 ERV 时,优选废气流不应能够与在膜的相反侧的输入流相混合。然而,在许多情况下,存在由于 ERV 中的密封件或接头处的泄漏和/或由于气体穿过膜材料而导致的交叉渗透污染(流之间的泄漏)。

[0008] 优选用于 ERV 芯的膜是薄的以允许在两个流之间充分热交换,这通过流之间的温

度梯度驱动。该膜还是透水的以允许水分穿过该材料,这通过两个流之间的蒸气压差或水浓度梯度驱动。较薄的膜会趋于具有较高的热和水的输送速率。理想的是,该膜还不透空气和污染气体以防止两个流通过膜混合和交叉渗透。

[0009] 已用于或建议用于 ERV 应用的膜包括纤维素膜;涂覆有或浸渍有亲水性聚合物或亲水性聚合物-干燥剂混合物的纤维素纤维或玻璃纤维纸或多孔聚合物膜;经由界面聚合制造的薄膜复合材料;由在非织造支撑层上的吹塑膜制成的层合膜;包括与多孔支撑物粘合的离聚物膜的层合膜;以及磺化和羧化的离聚物膜。然而,所有这些材料都存在缺陷。例如,纤维素膜在潮湿条件下不具备机械和尺寸稳定性,往往发生冷冻/解冻破裂,并且通常相当厚(例如,大于 10 微米),这导致较低的水渗透性。在存在液态水的情况下,水溶性组分往往被从涂覆有亲水性聚合物和/或聚合物-干燥剂混合物的纸或聚合物膜中洗掉。当在涂层中添加干燥剂时,这必然会要求高干燥剂负载(> 80%)和厚的涂层以阻止气体输送;这会减少水的输送。纤维素膜和涂层纸也往往是易燃的并且易于微生物生长。在经由界面聚合制造的薄膜复合材料的情况下,单体在多孔聚合物基底表面上反应以制备化学键合的透水涂层,从而减少涂层被洗掉的问题。这种膜往往是高成本的并且它们的制造涉及使用有机溶剂和其它腐蚀性化学品。此外,可引入的添加剂的类型受到所涉及的化学过程的限制。通过将浇铸离聚物膜与多孔支撑体粘接或将吹塑膜(聚醚嵌段共聚酰胺(PEBA))层合至非织造材料上制成的层合膜往往因为两层的不同尺寸特性(例如,溶胀和热膨胀)以及在它们之间产生强粘合的困难而导致分层。此外,这种层合膜的水输送性能往往是有限的,这是因为离聚物或吹塑膜必须足够厚(例如,大于 5 微米)以便其可被加工成连续的无针孔膜并随后进行处理以制造层合体。磺化和羧化离聚物膜例如 Nafion®和磺化聚醚醚酮(sPEEK)往往是昂贵的,并且经常在潮湿条件下的尺寸稳定性差。此外,这些离聚物聚合物往往由于污染物与聚合物链的反应性离子部分结合的可能而经受污染和中毒。

[0010] 用于全热交换器和涉及气流之间的水分交换和任选的热交换以及极少或不发生穿过膜的气流混合的其它应用的膜的期望特性通常包括:

[0011] ●高水渗透性(蒸汽和液体);

[0012] ●高吸水性;

[0013] ●低或零的空气和污染气体渗透性;

[0014] ●不易燃性;

[0015] ●抗微生物生长性;

[0016] ●干燥或潮湿时的有利机械强度和性能,使得膜易于处理,不易撕破并且优选接受和保持褶皱;

[0017] ●在存在液态水情况下的良好尺寸稳定性并且可清洗,以允许出于维护目的的清洗而不破坏或损害 ERV 芯的功能;

[0018] ●在所需的操作条件下的长寿命,而没有有害的膜组分浸出或损失并且没有明显的水输送性能下降或污染物交叉渗透增加;

[0019] ●在液态水冷凝物的存在下耐受冷冻/解冻循环,而没有显著的性能下降;

[0020] ●低成本;

[0021] ●可不使用有机溶剂或腐蚀性化学品进行生产。

[0022] 通常上述特性代表矛盾的要求。例如,具有低空气渗透性的材料往往也具有低水

渗透性；聚合物膜提供优异的处理，但往往非常易燃；以及专用聚合物和高度工程化的薄膜复合材料和类似材料往往非常昂贵。

[0023] 本文所述的涂层膜在部分或全部上述方面提供优于先前使用的膜的优点。

发明内容

[0024] 一种水输送膜包括多孔基底和在基底的一个表面上形成的涂层，其中所述基底包括负载有干燥剂的聚合物膜并且所述涂层包含透水聚合物。优选地，聚合物涂层是非离子的并且选择性地渗透水。所述聚合物涂层可以是交联的；这往往使水溶性降低。在优选的实施方案中，所述水输送膜基本不透空气。该涂层还可以包含阻燃剂、杀微生物剂和/或其它添加剂。

[0025] 一种制造水输送膜的方法包括将包含透水聚合物的溶液施涂至负载有干燥剂的多孔聚合物基底的一个表面上，并且干燥该涂覆基底以在基底的一个表面上形成基本连续的透水聚合物的涂层。优选所述聚合物涂层是非离子的并且选择性地渗透水。所述透水聚合物可以是交联的，优选在其施涂至基底后进行交联，以在基底的一个表面上形成基本连续的交联透水聚合物的涂层。所述溶液可以是水溶液。所述溶液还可包含用于交联透水聚合物的交联剂和/或杀微生物剂、阻燃剂和/或其它添加剂。在该方法的一些实施方案中，所述溶液还包含水溶性聚合物，并且该方法还包括用水处理干燥的涂层基底以至少部分溶解并移除所述涂层中的水溶性聚合物。

[0026] 提供一种水输送膜，所述水输送膜通过以下步骤制造：将包含透水聚合物的溶液施涂至包含负载有干燥剂的聚合物膜的多孔基底的一个表面上，并且干燥基底使得所述膜包括在基底的一个表面上形成的基本连续的透水聚合物的涂层。透水聚合物可以是交联的，优选在其施涂至基底后进行交联，以在基底的一个表面上形成基本连续的交联透水聚合物的涂层。

[0027] 还提供一种水输送膜，所述水输送膜通过以下步骤制造：将包含透水聚合物和水溶性聚合物的溶液施涂至包含负载有干燥剂的聚合物膜的多孔基底的一个表面上；随后交联所述透水聚合物并干燥所述基底以形成中间膜，所述中间膜具有在基底的一个表面上包含水溶性聚合物和交联透水聚合物的涂层。用水处理所述中间膜以至少部分溶解并移除所述涂层中的水溶性聚合物，由此所述水输送膜包括在基底的一个表面上的基本连续涂层，所述涂层包含交联透水聚合物。

[0028] 水输送膜的一个优选实施方案包括负载有二氧化硅的多孔聚乙烯基底和形成在基底的一个表面上的包含交联、透水、非离子聚氨酯-聚醚聚合物的涂层。这种膜可以通过上述方法制造。在一些实施方案中，基底上的涂层负载量为约 $0.25\text{g}/\text{m}^2$ ~ 约 $15\text{g}/\text{m}^2$ 。在一些实施方案中，基底上的涂层负载量为约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ ~ 约 $5\text{g}/\text{m}^2$ 。在一些实施方案中，二氧化硅负载量为基底重量的 45% ~ 80% 。在一些实施方案中，基底的厚度为约 40 微米 ~ 约 150 微米，并且基底具有大于约 50% 的孔隙率。在一些实施方案中，基底的厚度为约 40 微米 ~ 约 110 微米。

[0029] 上述水输送膜和通过上述方法制造的水输送膜可以用于能量回收通风器芯。例如，能量回收通风器芯包括水输送膜，所述水输送膜包括多孔基底，在基底的一个表面上形成有透水涂层，其中所述多孔基底包括负载有干燥剂的聚合物膜并且所述涂层包含透水聚

合物。

[0030] 一种在建筑物的空气进入流和空气排出流之间进行热和水分传递的方法,包括在本发明的能量回收通风器芯的相反两侧上引导所述空气进入流和空气排出流。例如,所述芯可以包括水输送膜,所述水输送膜包括多孔基底,在基底的一个表面上形成有透水涂层,其中所述基底包括负载有干燥剂的聚合物膜并且所述涂层包含透水聚合物。在该方法的一些实施方案中,引导所述空气进入流以使其接触水输送膜的涂覆表面。

[0031] 本发明的膜优选只涂覆在一个表面上以提供各向异性膜。然而,可以通过将涂层溶液施涂至基底两侧来得到具有不同性质和水输运特性的膜。这提供一种水输送膜,其包括在其两个表面上形成的涂层,其中基底包括负载有干燥剂的聚合物膜,并且涂层包括透水聚合物。而且,优选聚合物涂层是非离子的并且选择性地渗透水。

附图说明

[0032] 图 1 是负载有干燥剂的多孔聚合物基底的扫描电子显微镜图像,示出涂有透水聚合物薄涂层的表面。

[0033] 图 2 是错流 ERV 芯的简化等距视图。

[0034] 图 3 是说明 ERV 系统用途的简化图。

[0035] 图 4a、4b 和 4c 是说明各向异性涂层膜在全热换热器中可如何取向的简化图(不按比例绘制)。

[0036] 图 5 是涂层膜的简化图,其中水溶性且交联的聚合物被引入涂层中,并说明对于从涂层中萃取部分或全部水溶性聚合物的涂层结构的可能影响。

[0037] 图 6 示出各个涂层膜样品的经测量的水通量作为涂层负载量的函数。

具体实施方式

[0038] 在本发明方法中,改进的水输送膜包括负载有干燥剂的多孔聚合物基底,该基底在一个表面上涂覆有透水聚合物薄层,其优选是交联的。已发现这种各向异性(或不对称)的涂层膜提供高度的水分输送,同时在膜为湿或干的情况下基本上阻断空气和污染气体的输送。该膜还具有使其易于处理和加工的合适的机械特性,在终端应用如 ERV 应用方面坚固耐用并且通常为低成本的。该膜也可以制成阻燃的并且具有抗微生物性。

[0039] 选择基底、涂层和任选的添加剂以赋予膜具有用于特定终端应用的期望特性。

[0040] 由于水和水蒸汽输送通过膜,所以对于输送通过该膜的每个组件或层的水的抵抗性将影响整体水输送速率。优选基底具有合适的机械特性并且薄以及孔隙率高,以减少其对于水和热输送的抵抗性。优选透水涂层也是薄的,以减少其对水输送的抵抗性并且牢固粘合至基底。如果基底是具有大孔径的高度多孔材料,则涂层将趋于在干燥前渗透到孔中,得到聚合物填充的基底(浸渍)。这是不期望的,因为浸渍的聚合物(例如,填充孔)往往会比薄表面涂层具有更大的抗水输送性。因此,基底优选具有高孔隙率和小孔径,以使透水聚合物溶液不会渗透进入孔中过深。

[0041] 基底

[0042] 在本发明方法中,多孔基底是负载有干燥剂的聚合物膜。该聚合物膜为成品膜提供机械支撑、强度和处理能力。如本文所定义的,干燥剂是吸湿性材料或亲水性材料,一般

为粉末或颗粒的形式,其基本上是惰性的(至少在膜的预期最终应用中)并且不溶于水。干燥剂提供可以施涂透水涂层的高表面积。在本发明方法中,虽然涂层通常是交联的,但是它不与基底发生化学反应。高表面积的干燥剂提高涂层对基底的机械粘附,也可以提高涂层膜的寿命。负载有干燥剂的聚合物膜的小孔径和弯曲度减少了涂层渗透进入孔中的趋势或减少了基底的厚度。

[0043] 基底中存在干燥剂使其吸收冷凝水和水蒸汽。这被认为有助于使冷凝水从膜表面通过膜的厚度到达另一侧的干燥气体流。而且,由于致密的涂层在接触高分压的水时往往有较高的水输送速率,所以穿过基底向涂层表面提供液态水使得整体输送速率可增加。

[0044] 在制造涂层膜的过程中,在基底中存在干燥剂也可以促进透水聚合物涂层溶液的施涂,这是因为表面往往比不存在干燥剂时更加可润湿。

[0045] 优选基底是不可燃的,因为这通常是成品膜的要求。由于基底往往构成成品膜的主体,所以如果基底是阻燃的,就可以预期膜本身也将是阻燃的。优选基底不促进和/或对抗微生物生长。

[0046] 基底提供大部分的机械支撑并且在很大程度上决定成品膜的处理特性。对于 ERV 应用而言,优选其具有所要求的机械特性以形成为 ERV 芯并与 ERV 装置形成为一体。这些通常包括诸如保持褶皱或折叠的能力、热成型能力、抗撕裂性,足以在肋材或其它支撑物之间支撑自身而没有不必要的变形的刚性以及在某些情况下进行热、振动或超声焊接的能力等特性。

[0047] 基底的厚度一般为约 10 ~ 250 微米。在优选的实施方案中,基底的厚度为约 20 ~ 180 微米,更优选为约 40 ~ 150 微米,甚至更优选为约 40 ~ 110 微米。基底的孔隙率一般为约 30 ~ 90%,优选大于 50%,更优选大于 70%。平均孔径优选为 0.005 ~ 1 微米,或更优选为 0.005 ~ 0.5 微米,最优选为约 0.05 ~ 0.3 微米。在优选的实施方案中,基底的干燥剂负载量为约 25 ~ 85wt%,优选大于 50wt%,更优选为约 45 ~ 80wt%。在较高的干燥剂负载量的情况下,基底往往具有减低的机械强度,而在较低的负载量的情况下,基底的亲水性下降,从而往往可润湿性下降并且更难以涂覆。

[0048] 孔隙率较高和厚度较低的基底有助于降低对于水和水蒸汽输送通过膜的基底部分的对抗性。高孔隙率和低厚度对于约束处理和机械强度是期望的。孔径优选正好足够小以允许在基底表面上形成连续聚合物涂层。

[0049] 在可用作基底的合适的负载有干燥剂的多孔聚合物膜的实例中,该聚合物可以为例如聚烯烃如聚乙烯 (PE) 或聚丙烯 (PP) 或聚氯乙烯 (PVC)。优选超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 聚合物,因为其通常具有较高的强度和较高的耐热性和耐久性。合适的干燥剂包括二氧化硅、二氧化钛、分子筛和氧化铝,特别优选二氧化硅。可以使用不同形式的二氧化硅。例如,沉淀法二氧化硅通常用于微孔基底并且由于二氧化硅中的大孔和中孔使其具有高表面积。二氧化硅表面包含 O-H 基团,使其亲水和吸收水蒸汽。硅胶和气相法二氧化硅也可用于在一定蒸汽压力条件下赋予基底增加的吸收性。

[0050] 已发现特别适合制造用于 ERV 应用的涂层膜的基底是微孔二氧化硅填充的聚乙烯材料。这种材料可从 PPG Industries 作为 Teslin® 基底得到。这些材料是尺寸稳定高度填充的单层微孔膜。Teslin® 基底可以不同的级别得到并且是基于聚烯烃的,其重量的约 60% 是微细磨碎的颗粒硅质非研磨填料并且其体积的约 65% 为空隙空间或空气。类似

的基底也可从 Daramic, ENTEK 和 NSG 商业购得,他们提供主要由超高分子量聚乙烯和二氧化硅构成的微孔聚合物电池隔膜材料。来自 Amer-Sil 的 PVC-二氧化硅隔膜也可以使用,尽管发现它们不适合需要褶皱的涂层膜的应用。

[0051] 还发现微孔二氧化硅填充的聚烯烃基底适合燃料电池加湿器应用,尽管在高温下长期使用发生某些退化。

[0052] 图 1 是负载有干燥剂的多孔聚合物基底的一个表面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像,示出施涂有透水聚合物薄涂层的表面。该样品是商购的负载有二氧化硅的 UHMWPE 基底,具有约 60 ~ 75wt% 的二氧化硅、约 50 ~ 60% 的孔隙率和 180 微米的厚度。

[0053] 没有聚合物涂层的负载有干燥剂的聚合物膜如上述多孔基底已在燃料电池、ERV 和其它应用中使用。它们可以提供足够的水输送,但气体交叉渗透往往是一个问题,特别是当这些材料为干的或处于低湿度下时。也存在通过用透水聚合物涂覆或浸渍多孔聚合物膜制造的水输送膜的已知实例。在某些情况下,干燥剂和 / 或其它添加剂在与聚合物溶液混合后才施用于多孔聚合物膜,如在背景技术部分所讨论的。

[0054] 利用本文所述的负载有干燥剂的多孔基底,基底材料本身将有助于水蒸汽输送,以及施涂透水聚合物薄涂层被用于减少或消除气体交叉渗透。使用负载有干燥剂的多孔基底提供优于现有 ERV 膜的重要益处包括:负载有干燥剂的基底提供机械支撑,同时提高水的输送和吸收。此外,这种基底允许基底容易地涂覆有与基底良好粘合的非常薄且高度可渗透的聚合物层。

[0055] 涂层

[0056] 在本方法中,基底在一面上表面涂覆有透水聚合物涂层。该涂层形成薄且连续的层,用作空气和污染气体输送的选择性屏障,但允许水和水蒸汽通过。它也可以用作容纳期望的添加剂如阻燃剂、附加的干燥剂和杀微生物剂的基体。

[0057] 涂层聚合物选择为具有输送冷凝水和水蒸汽的能力。水输送由通过从膜的湿侧至膜的干侧的浓度梯度穿过聚合物的扩散所驱动。涂层的厚度影响通过涂层的水输送速率,因而较厚的涂层往往具有较低的水输送速率。因此,期望的是减少涂层厚度以提高水输送速率,而不过度损害其作为气体混合屏障的能力。

[0058] 最终涂层优选是柔性的以允许处理、折叠和加工所述涂层膜以形成 ERV 芯或其它此类装置。

[0059] 可以使用各种涂层聚合物,包括例如纤维素及其衍生物如羧甲基纤维素、乙基纤维素、纤维素醋酸酯;聚醚如聚氧化乙烯、聚乙二醇、聚苯醚;乙烯醇如聚乙烯醇;和丙烯酸类如聚丙烯酸酯类和聚丙烯酰胺。然而,这些材料中的一些不具有用于 ERV 应用的足够高的水输送速率,并且一些材料难以交联或趋于导致脆性或易碎的涂层,并且一些材料不易于作为水溶液应用。

[0060] 非离子聚合物涂层用于本发明的膜中。与离子聚合物相比,非离子聚合物不容易中毒或被终端应用装置中的空气和水流中的污染物所改变。离子聚合物涂层如果暴露于酸性或碱性环境、金属离子、盐或其它污染物中可能在操作期间受损。此外,离子聚合物涂层溶液通常必须保持在一定的 pH 范围内,限制了在涂层溶液中可包含的添加剂。

[0061] 优选聚合物涂层可作为水溶液涂覆以减少经常与其它溶剂相关联的健康和环境影响。具有高水蒸汽输送速率的透水聚合物(例如,聚氧化乙烯 (PEO) 和聚乙烯醇 (PVA)

和纤维素)往往也溶于液态水。这意味着它们可以作为水溶液施涂至基底,但往往会在液态水存在时被溶解或浸出。在本方法中,聚合物在基底表面上干燥,优选交联,例如,在干燥过程中或在另一个后涂覆步骤中。这可以使薄聚合物涂层较不溶于水,并且可以提高涂层膜材料的运行寿命,并还允许在ERV芯维护期间清洗材料(这对于大多数当前可得的膜基ERV芯而言是不可能的)。因此,交联剂可用于水性聚合物涂层溶液中,以在其施用于基底后使聚合物不溶。交联聚氨酯-聚醚共聚物是可作为水溶液施涂的具有合适柔性且耐用的透水涂层。例如,已经发现含有用于机械强度的聚氨酯主链“硬”段和用于水渗透和水输送功能的聚氧化乙烯(PEO)“软”段侧链的非离子聚氨酯-聚醚聚合物(例如,可从Lubrizol以商品名PERMAX 230得到的)是合适的。对于这些涂层而言,交联一般会发生在聚合物链的聚氨酯链段的羧基上。交联使聚合物涂层较不溶于液态水,而聚合物软(PEO)段的水输送性能得到充分保留。合适的交联剂包括氮丙啶、三聚氰胺、异氰酸酯、碳二亚胺、硼酸和戊二醛。

[0062] 如果基底是精心选择的,则聚合物溶液可以利用刮刀或类似装置直接施涂到基底上。厚度可通过刮刀的压力和溶液粘度以及涂层溶液的固含量来控制。其它合适的施涂方法包括浸涂、Mayer棒、辊涂上的刮刀、直接凹版印刷、照相凹版胶印、贴胶、槽模和喷涂。随后,湿的涂层基底通常经过干燥机或烘箱以移除多余的水分并且使涂层附着至基底表面。干燥可以例如通过加热空气对流干燥、通过使用红外加热器或两者的组合来实现。干燥机中的高温可以引发或加速聚合物涂层的交联。根据涂层聚合物的不同类型,可以使用其它交联技术(例如,真空干燥或暴露于紫外线)。这些基于涂层二氧化硅-聚烯烃基底的膜可以在卷对卷(roll-to-roll)设备中以连续过程完成,以允许大批量低成本的制造。

[0063] 优选聚合物溶液不显著渗透到基底的孔中或渗透穿过基底厚度。该涂层基本保留在表面处,形成薄但基本连续的致密膜。在优选的实施方案中,涂层厚度为约0.1~25微米,更优选小于5微米。涂层负载量优选为约0.1~15g/m²,更优选为约0.5~5g/m²。非离子聚氨酯-聚醚涂层的使用提供了优于以前使用材料的重要益处,包括这些聚合物具有高的水渗透性和涂层可交联(水渗透性没有显著降低)从而允许膜在运行环境中具有不溶性和可清洗性。这些涂层允许长的工作寿命,同时实质性减少中毒、污染和性能退化的风险。与负载有干燥剂的基底组合,这些涂层可以应用于制造具有薄涂层的膜,所述涂层具有高的水渗透性和高选择性。该离聚物聚氨酯-聚醚聚合物允许向涂层混合物和膜中容易地引入具有期望功能特性的添加剂。

[0064] 添加剂

[0065] 涂层膜的特性可以针对特定终端应用通过在聚合物涂层中引入添加剂而进一步增强。实例包括:

[0066] (a) 通过使用阻燃剂提高阻燃性;和/或

[0067] (b) 通过使用杀微生物剂以对抗霉菌、细菌和/或真菌的生长而改善抗微生物性;和/或

[0068] (c) 通过使用干燥剂和/或其它聚合物而增加水的吸收和渗透。

[0069] 阻燃添加剂可以添加到涂层中以提高成品膜的阻燃性。这在基底本身不阻燃时特别重要,在这种情况下,涂层可以包含足够的添加剂以使成品膜阻燃。即使基底是阻燃的(如通常为本文所述的负载有干燥剂的聚合物膜,特别是在干燥剂负载量高的情况下),也

可以在涂层中添加添加剂以提高成品膜的阻燃性。多种类型的添加剂适合这一目的。这些包括泡沫剂,如可膨胀石墨和膦酸盐/酯;铝三水合物;金属氢氧化物,如氢氧化铝和氢氧化镁;铈化合物如三氧化铈、五氧化铈和铈酸钠;硼化合物,如硼酸、硼砂、硼酸锌;其它金属化合物,如钼化合物、钛化合物、锆化合物、锌化合物如锡酸锌、羟基锡酸锌;磷化合物,如红磷和聚磷酸铵;三聚氰胺;和胍。理想的阻燃添加剂不溶于涂层溶液,并且可以容易地分散在溶液中。期望添加剂是无毒的并且在低负载量下有效。某些产品例如 Flamestop Inc. 的那些具有包含霉菌和细菌生长的抑制剂的附加益处。阻燃添加剂也可以被引入基底的孔中。

[0070] 用于本文所述的膜的优选实施方案中的基底和涂层通常不促进并且在某些情况下抵制霉菌和细菌的生长(与纤维素和其它先前使用的基底和涂层不同)。在涂层中添加杀微生物剂可以进一步阻止在全热换热器或其它装置中霉菌、真菌和细菌的生长。对于作为空气处理系统的一部分的全热交换器而言,材料在有利于霉菌和细菌的生长的黑暗、潮湿和温暖的环境中使用。即使所用的膜材料不能被降解,这些添加剂的添加也可以是有益的。为此目的合适添加剂包括 Microban®、Bioban (bronopol)、Dowicide (2- 苯基苯酚)、Filmguard (3- 碘代丙炔基丁基氨基甲酸酯)、Amical (二碘代甲基对甲苯基砒) 和 Canguard (1,2- 苯基异噻唑啉 -3- 酮)。

[0071] 尽管基底包含干燥剂,但是在某些情况下,可能期望的是在涂层中添加额外的干燥剂以增加材料的水渗透性。优选选自添加至涂层的干燥剂并且其用量使得它们不会不利地增加通过膜的气体渗透并且不会随时间而溶于水。合适的干燥剂可包括氯化锂、二氧化硅、分子筛、氧化铝、氯化钙和硫酸钙,虽然其中的一些往往是水溶性的。

[0072] 水溶性聚合物可以添加到涂层中作为粘度改性剂和成膜剂以提高涂层的稠度和增加制造的方便性。表面活性剂可以添加到涂层中以提高涂层在基底上散布或减少处理工程中涂层溶液中的泡沫。

[0073] 可溶于水和涂层溶液中且不交联的聚合物可以添加到涂层溶液中,然后在涂覆并干燥基底后从涂层中萃取。这可以在涂层中留下孔,使得涂层仍然可以阻止空气和污染物的交叉渗透,但可以减少致密度并因此具有较高的水渗透。例如,图 5 示出在基底 500 上涂覆有可交联聚合物和水溶性聚合物的溶液的放大表面涂层的简化视图。制造后,该涂层包括交联聚合物涂层 510 和水溶性聚合物 520 的混合物。在水萃取步骤 550 后,会产生额外的表面孔 530 并且涂层的表面积会增加。一些水溶性聚合物可仍然被截留在涂层 525 中。交联的透水聚合物涂层 515 仍是理想地完好无损,并且可阻止气体和污染物输送。然而,随着萃取的聚合物被移除,平均涂层厚度和膜的水渗透可高于具有混合涂层的膜或具有交联的透水聚合物涂层的膜(没有引入水溶性聚合物)的水渗透。涂层中的孔形成也可以通过在干燥过程中添加溶剂到溶液中并萃取,添加和萃取盐或其它可被萃取的填料来实现。

[0074] 在一个方面中,本发明涉及引入本文所述类型的水输送膜的 ERV 芯和 ERV 系统。ERV 可以是常规板式 ERV 或具有褶皱膜芯或焓轮的 ERV。这样的装置的一些实例描述在美国专利申请 No. 11/905190 (公布为 US2008/0085437) 和美国专利申请 No. 12/318973 (公布为 US2009/0193974) 中,此二者均通过引用全文并入本文。

[0075] 图 2 是 ERV 芯 200 的实施方案的一个简化的等距视图,所述 ERV 芯包括具有膜 201 的交替层的折叠膜,所述膜 201 具有在相邻层之间的气流通路。流动通路可以包括在膜表

面上方穿过所述芯的通道,所述通道被密封使得气体穿过所述芯从一面流到另一面而通过膜的两个流不混合。该气流被引导穿过 ERV 芯 200,使得每一膜层的一个面暴露于一个气流 210 并且膜层的相反面暴露于另一气流 220。在所示的实施方案中,气体处于错流配置。根据 ERV 芯和歧管的几何形状可以使用逆流、并流和其它相对流动的配置。由于两个气流之间的热和水分的差异导致热和水分的输送通过膜发生。热和水分的流动可发生在穿过膜的两个方向上,具体取决于气流 220 和 210 的条件。当流 210 冷且干燥并且流 220 暖且湿时,热和水分的输送将通过膜发生以使得流 210 在 221 处离开芯之前被加热和加湿。暖湿流 220 将因此在穿过芯并在 221 处离开时被冷却和除湿。同时,冷干流 210 在穿过芯并在 211 处离开时被加热和加湿。

[0076] 折叠膜筒的周边被密封以防止气体在折叠筒的周边和 ERV 壳体内部之间泄漏(图 2 中未示出)。例如,垫圈或密封件 202 和 203 可沿折叠膜筒的边缘和顶表面和底表面设置,使得在 ERV 系统中创建在入口和出口之间的密封以防止流之间的气体短路。

[0077] 图 3 是 ERV 系统 340 的 ERV 芯 300 的简化视图。系统 340 可以包含风机和控制装置以使空气沿图 3 中的箭头所示方向移动通过系统。围绕芯的周边创建密封。ERV 系统在封闭的建筑物空间 350 中的空气和外部环境之间形成接口。该密封允许空气流被引导通过 ERV 芯 300,使得进入建筑物 350 的输入空气 320 穿过芯 300 中的膜层的一侧并且离开建筑物的输出空气 310 穿过芯中的膜层的另一侧。如果输出空气 311 冷且干并且输入空气 320 暖且湿,则热和水分的输送通过芯中的膜发生使得在 310 处排出的空气将获得热和水分,而在 321 处进入封闭体的空气将被冷却和除湿。

[0078] 由于一些透水聚合物的性质,当涂层暴露于较高湿度时,预期涂层的水渗透将增加。一些透水聚合物也可在暴露于较高湿度时表现出减少的水渗透。由于本发明的膜是各向异性的(因为其仅涂覆在一面上),所以膜在某些应用中可能存在优选取向。例如,如图 4a 所示,在 ERV 应用中,当环境空气温暖且湿润(北美的夏季)时,可能期望涂层 401 在膜的潮湿侧,即暴露于输入的潮湿空气 420。由于涂层 401 通常在较高湿度条件下输送更多的水,所以涂层 401 与气流 420 中的水蒸汽直接接触可导致在夏季的更高性能。一旦水 410 穿过涂层 401 后,其将通过开放的多孔基底 400 扩散进入膜的另一侧的冷排出流 421。当外界环境空气凉且干燥 422 时,如图 4b 所示,当其穿过全热换热器时往往会在排出气流 423 中具有冷凝水 411。这可能是由于从建筑物中排出的暖湿空气被快速冷却所致。如果膜的涂层侧暴露于排出流,则涂层可被冷凝水 415 饱和。这可增加涂层膜的水渗透。根据流动方向,膜的各向异性性质可在夏季和冬季的条件下得到更高的性能。在一些温度较高的冷凝条件中,如图 4c 所示,膜可暴露于高湿度高温流 425 并且在膜 424 的另一侧暴露于同样高温但干燥流。在全热交换器中冷凝通常趋于发生在高湿度侧 413。在这些条件下,可能有益的是,使膜 400 的基底表面暴露于冷凝流,以允许负载有干燥剂的基底帮助吸收该过量的液态水 416 和将其分配通过膜到达另一侧上的聚合物薄涂层 401。前述说明并非意在限制膜应如何取向。在特定装置中各向异性膜的优选取向(如果有的话)将取决于最终用途的应用和其所暴露的具体条件。

[0079] 实验实施例 - 膜测试

[0080] 实施例 2 ~ 5 和 8 ~ 12 描述包括负载有干燥剂的聚合物基底与在其一个表面上的透水聚合物涂层的涂层膜的各种实施方案的制备。这些实施例以及实施例 13 也说明使

用这样的膜可得到的一些性能和结果。实施例 2 ~ 5 和 8 ~ 13 中描述的实验的目的是探讨多孔基底、涂层和任选的添加剂的性质可能对成品膜的特性的影响。其它类型的膜的制备和测试也出于对比的目的而进行描述（见实施例 1、6 ~ 7）。

[0081] 实施例 1- 无涂层基底

[0082] 从 Daramic 得到填充有二氧化硅的聚乙烯片材。该材料在商业上作为平板电池隔膜销售，并且是由填充有二氧化硅的聚乙烯构成的微孔材料。该材料的二氧化硅对聚乙烯的比例为 2.6 ~ 1，或约 72wt% 的二氧化硅，厚度为 178 微米，孔隙率为 58%，平均孔径为约 0.2 微米。使用下文中描述的技术，测试基底材料的水渗透、空气渗透、排出空气输送速率 (EATR) 和阻燃性。无涂层基底的所得结果示于下表 1。该无涂层基底具有期望的水通量 $24.3 \pm 1.2 \text{ kg/m}^2/\text{天}$ 。但是，空气交叉渗透速率对于大多数 ERV 应用而言过高，并且排出空气输送速率 (EATR) 和燃烧速率不适合大多数 ERV 应用。EATR 提供可传过该材料从一个流到另一个流的污染气体量的指示；期望该值小于 5%，更期望小于 1%。最优的是 0% 的污染气体输送通过材料。该材料的燃烧速率过快以至于不能通过可燃性试验例如 UL-94HB 所指示的那些或其它认证测试。

[0083] 实施例 2-PVA 涂层基底

[0084] 将水与聚乙烯醇聚合物 (PVA) (得自 Sigma Aldrich 的 85000-124000MW) 加热和混合以形成 4wt% 的溶液。将 4% 硼酸水溶液以重量比为 1 : 4 添加到聚合物溶液中，以交联聚乙烯醇聚合物。利用 Mayer 棒涂覆器将 PVA/ 硼酸水溶液的薄涂层施涂至与实施例 1 中所用相同的基底材料的一个表面上。PVA 的涂层负载量为 3.6 g/m^2 。以与实施例 1 基本相同的方式，测试 PVA 涂层基底的水渗透和空气渗透。该 PVA 涂层基底的结果也示于下表 1。空气交叉渗透减少到 $10 \text{ cm}^3/\text{分钟}$ ，但是发现水通量为 $8.8 \text{ kg/m}^2/\text{天}$ ，其远低于实施例 1 中的无涂层基底，并且可能对于高性能 ERV 应用而言过低。该涂层基底相当脆并且难以折叠、处理和卷绕。结果表明 PVA 不是优选的涂层聚合物。

[0085] 实施例 3- 聚氨酯 - 聚醚涂层基底

[0086] 从 Lubrizol 得到以商品名 PERMAX 230 制造的聚氨酯 - 聚醚 (PU/PE) 共聚物混合物。该聚合物以固含量 33% 的水溶液供应。该溶液进一步用蒸馏水稀释至固含量 16.5%。使用 0.08mm 直径钢丝缠绕的 Mayer 棒涂覆器，在与实施例 1 和 2 中使用的相同基底材料的一个表面上，将该溶液涂覆在基底上。该材料随后被干燥以生产透水聚氨酯 - 聚醚的薄表面涂层。涂层负载量为 3.0 g/m^2 。以与实施例中基本相同的方式测试该聚氨酯 - 聚醚涂层基底的水渗透和空气渗透。该涂层基底的结果也示于下表 1 中。与实施例 1 的无涂层基底相比，空气渗透和 EATR 明显减少，并且与实施例 1 的无涂层基底相比，该材料具有有利的高水输送速率。该涂层基底易于处理、打褶和卷绕。然而，当膜在水中于约 80°C 被加热 1 小时，涂层从膜表面移除，表明该涂层应优选交联使它不溶于水。

[0087] 表 1

[0088]

测试	无涂层基底 (实施例 1)	PVA 涂层基底 (实施例 2)	PU/PE 涂层基底 (无交联) (实施例 3)
水通量	24.3 kg/m ² /天	8.8 kg/m ² /天	18.9 kg/m ² /天
空气交叉渗透	800 cm ³ /分钟	10 cm ³ /分钟	5 cm ³ /分钟
EATR (O ₂)	45 %	未测量	0.5 %
燃烧速率	0.76 cm/秒	未测量	0.76 cm/秒

[0089] 实施例 4- 交联聚氨酯 - 聚醚涂层基底

[0090] 利用聚碳二亚胺交联剂 (从 Picassian Polymers 以商品名 XL-702 得到) 以不同的聚合物对交联剂的重量比制备聚氨酯 - 聚醚聚合物水溶液 (基于 Lubrizol PERMAX 230)。这些溶液用于涂覆与实施例 1 ~ 3 中所用相同的 Daramic 基底材料的称重样品。另一相同基底材料的称重样品涂覆有不含交联剂的聚氨酯 - 聚醚。该涂层使用 Mayer 棒涂覆器施涂。

[0091] 膜在 100°C 下干燥并重新称重, 涂层负载量报告在表 2 中。膜随后放置在约 80°C 的水中 1 小时, 随后再次干燥和称重。确定涂层损失百分数并在下表 2 中示出每个样品的涂层损失百分数。结果表明, 使用交联剂交联涂层使得涂层较不溶于水, 而不明显影响膜的水通量。预期这赋予涂膜更长的工作寿命和随时间保持低交叉渗透。

[0092] 表 2

	交联剂 wt%	涂层负载量 g/m ²	涂层损失 %
[0093]	0	5.5	100
	3	5.5	45
	7	4.0	36
	10	5.0	0

[0094] 实施例 5- 涂层负载量的影响

[0095] 通过使用相同的聚氨酯 - 聚醚混合物 (基于 Lubrizol PERMAX 230) 和得自 Picassian Polymers 的聚碳二亚胺交联剂 (XL-702) 的水溶液涂覆实施例 1 ~ 4 中使用的相同的 Daramic 基底材料的样品来制备具有不同的涂层负载量的膜, 所述水溶液的聚合物浓度为 16 ~ 33wt%。聚合物对交联剂的比率在 10 份聚合物对 1 份交联剂的重量基础上保持不变。使用卷绕有 0.05 ~ 0.3mm 直径钢丝的 Mayer 棒涂覆器将该溶液涂覆在基底的一个表面上。测试所得涂层膜样品的水渗透, 结果示于图 6。它们表现出在较低涂层负载量下较高水通量的明确线性趋势。因此, 重要的是减少或尽量减少涂层的厚度或重量, 以增加膜中的水通量。然而, 会有下限: 在一定的涂层负载量 (这将取决于具体的基底、涂层和其它因素) 以下, 膜的选择性将受损并且污染物交叉渗透将增加。该实施例中的具有约 1.1g/m² 的低涂层负载量的膜具有零空气交叉渗透和 EATR, 并且水通量率为约 23kg/m²/天, 其只低于无涂层基底 4 ~ 8%。降低涂层厚度还会增加水通量, 但污染物交叉渗透也增加。

[0096] 实施例 6- 基底厚度和孔隙率的影响

[0097] 为了研究基底厚度和孔隙率的影响, 从 PPG 得到商品名为 Teslin® 的一系列材料。这些材料从 145 到 356 微米。将材料密度与空气交叉渗透和水输送进行比较, 如表 3 所示。降低材料密度使得交叉渗透和水输送速率增加; 这是因为在越薄越多孔的材料中对水

输送的抵抗越低。这表明较薄和致密度较低（或孔隙度较高）的基底往往有更好的表现，因此通常优选薄的高孔隙率基底。从 PPG 得到定制的具有较高孔隙率的较薄基底。这种材料具有与测试的其它 Teslin® 材料类似的组成，但厚度为 104 微米。它具有很大改进的水通量，如表 3 所示。具有该基底的涂层选择性膜的生产和测试的进一步细节可参见实施例 8。

[0098] 表 3

	厚度 (μm)	基重 (g/m ²)	密度 (kg/m ³)	空气交叉渗透 (cm ³ /分钟)	水通量 (kg/m ² /天)
	104	49	470	1420	33.8
[0099]	145	90	621	500	17.3
	178	115	646	220	13.9
	203	134	660	187	12.7
	305	206	675	143	10.4
	356	243	683	121	6.4

[0100] 实施例 7- 具有大孔并且无干燥剂负载的基底

[0101] 从 Crane and Co. 得到以商品名 CU404 销售的非织造聚合物片材。这种材料是具有高孔隙率和大孔径的压延聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的非织造材料，Gurley 流量为 21 秒 /100cm³。该材料为 101 微米厚。将含 30wt% 聚氨酯 - 聚醚 (PERMAX 230) 和 3wt% 交联剂 (XL-702) 的涂层溶液涂覆至该非织造基底的一个表面上，填充材料的孔隙。在最初的涂覆之后，空气交叉渗透仍大，在相同表面上涂覆第二涂层。双涂层且干燥的材料具有零的测量空气交叉渗透速率和 EATR，但是水通量发现只有 3.4kg/m²/天。看来，当涂覆该非织造的高孔隙率高分子材料时，涂层不再保持为表面层，而是导致具有低水通量的高度或完全填充或浸渍材料。这表明存在超过其涂层就会不再保持为薄表面层的孔径限制。

[0102] 实施例 8- 具有干燥剂负载的高孔隙率、低孔径的薄基底

[0103] 从 PPG 得到定制的负载有二氧化硅的基底，其具有高孔隙率、低孔径和减少的厚度。该材料的厚度为 104 微米（见实施例 6）。无涂层基底的空气交叉渗透速率为 1420cm³/分钟，水通量发现为 33.8kg/m²/天。利用溶液中 15wt% 聚合物的聚氨酯 - 聚醚 (PERMAX 230) 和溶液中 1.5wt% 的 Picassian XL-702 交联剂来涂覆基底。用 Mayor 棒涂覆器涂覆涂层，并且干涂层负载量为 2.0g/m²。涂层基底的空气交叉渗透为零，EATR 也为零。发现该膜的水通量为 28kg/m²/天，这比使用较厚且较低孔隙率基底的实施例 5 中的测试材料要显著地低大约 20%。含干燥剂添加剂的具有较高孔隙率的较薄基底允许制备具有低涂层负载量的膜并且其具有低的气体 and 污染物交叉渗透速率和高水通量。

[0104] 实施例 9- 具有杀微生物剂的涂层基底

[0105] 制备 16wt% 聚氨酯 - 聚醚聚合物 (PERMAX 230)、1.6wt% 交联剂 (XL-702) 和杀微生物添加剂 (Microban AF) 的溶液。杀微生物剂的量在溶液中为 0.25 ~ 5wt% 和在干涂层中为 1 ~ 20wt%。该涂层涂覆在来自 PPG 的二氧化硅 - 聚烯烃基底的表面上，基底厚度为 150 微米。对样品进行测试，在 AATCC 30 测试中测试杀曲霉真菌和在 Kirby-Bauer 测试中测试杀金黄色葡萄球菌和肺炎克雷伯菌。所有样品表现出微生物的零抑制。涂层中含 2.5wt% 杀微生物剂的涂层材料样品在 60℃ 水中清洗 2 小时。样品随后在 AATCC 30 测试中进行杀曲霉真菌的测试。样品表现出大于 4mm 的无生长区和 100% 表面真菌抑制，这表明膜

对于防止膜上或膜附近的真菌和霉菌生长有效。

[0106] 实施例 10- 具有阻燃剂的聚氨酯 - 聚醚涂层基底

[0107] 制备聚氨酯 - 聚醚溶液并与不同比例的阻燃剂混合, 各溶液的其余部分为蒸馏水。聚合物溶液得自 Lubrizol, 阻燃剂添加剂为得自 Fire Stop Inc. 的 FRX 粉末。使用刮刀涂覆器将这些混合物用于涂覆与实施例 1 ~ 4 中所用相同的基底材料, 所述刮刀涂覆器类似于其它实施例中所用的 Mayer 棒涂覆器, 但更适合涂覆溶液中固含量高的涂层溶液。结果列于表 4。

[0108] 表 4

[0109]

溶液中的聚 合物 %	溶液中的阻 燃剂 %	涂层负载量 g/m ²	水通量 kg/m ² /天	空气交叉 渗透 cm ³ /分钟	EATR %	燃烧速率 cm/秒
25.0	40.0	6.2	17.9	25	2.0	0.28
20.0	40.0	6.7	21.1	325	16.4	0.05
50.0	40.0	11.2	12.4	0	0	0.18
25.0	20.0	2.1	20.3	320	14.7	0.51
50.0	20.0	4.0	15.4	0	0.5	0.41
37.5	30.0	4.8	16.6	5	0.5	0.41
20.0	35.0	4.5	22.6	700	24	0.15
25.0	35.0	6.6	19.8	30	1.5	0.20
50.0	0	3.0	18.9	5	0.5	0.76

[0110] 不含阻燃剂的涂层基底的燃烧速率在表 4 底部显示为 0.76cm/秒; 涂层中添加阻燃剂显著降低燃烧速率, 如表 4 所示。与对燃烧速率的影响一样, 阻燃剂对膜的水通量也有显著影响。含有 40% 阻燃剂, 实现低燃烧速率, 但如果聚合物的量很低 (如 20%), 则空气交叉渗透速率和 EATR 高。在 50% 的聚合物时, 涂层负载量较高 (11.2g/m²) 并且水通量下降到 12.4kg/m²/天, 大概是因为涂层的厚度所致。

[0111] 结论是这些添加剂对于给定基底具有优选的涂层混合比例, 此时可满足低可燃性要求, 同时保持低气体交叉渗透速率和污染物迁移率, 而不过分降低水输送性能。

[0112] 实施例 11- 其它添加剂: 二氧化硅

[0113] 将平均粒径为 7 微米的微粒硅胶干燥剂 (来自 Grace Davison 的 Syloid AL-1) 添加到聚氨酯 - 聚醚 (PERMAX 230) 水溶液。该溶液包含 30wt% 聚氨酯 - 聚醚聚合物和 3wt% 交联剂以及 3wt% 的二氧化硅颗粒。该硅胶干燥剂添加到涂层溶液中, 以努力进一步提高涂层的水吸收和渗透性能。将溶液涂覆在与上述实施例 1 ~ 5 中使用的基底类似的微孔二氧化硅填充聚合物基底的表面上。但是由于涂层中二氧化硅的大粒径, 使得必须在基底上施涂较高的涂层负载量以充分阻挡气体渗透。在涂层负载量为 7.5g/m² 时, 空气交叉渗透速率为零, 但水通量略低为 17.9kg/m²/天。具有类似的 6.7g/m² 涂层负载量但没有二氧化硅添加剂的样品的空气交叉渗透速率为零, 但水通量略低为 15.6kg/m²/天。因此, 基于相对的涂层负载量, 包含硅胶干燥剂添加剂的涂层具有较高的水蒸汽输送。然而, 由于为了制备选择性膜而必需的高涂层负载量, 使得性能低于制备的其它选择性膜。例如, 实施例 5 中具有较低涂层负载量 (1g/m²) 的膜具有约 23kg/m²/天的较高性能。这可能是由于大粒径二氧化硅添加剂所致。小颗粒二氧化硅添加剂可进一步改善涂层并提高膜材料的水输送

性能。

[0114] 实施例 12- 其它添加剂: 聚合物

[0115] 从 PPG 得到厚度为 104 微米的二氧化硅 - 聚乙烯材料样品。对无涂层样品进行水输送测试, 水通量率为 $33.8 \text{ kg/m}^2/\text{天}$, 空气交叉渗透速率为 $1420 \text{ cm}^3/\text{分钟}$, 并且 EATR 大于 50%。将 15wt% 聚氨酯 - 聚醚 (PERMAX230) 的溶液与 3wt% 交联剂 (XL-702) 和 3wt% 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) (Luviskol K90) 混合。用 Mayer 棒涂覆器涂覆基底。干涂层负载量为 2.3 g/m^2 , 空气交叉渗透速率为零, EATR 是零, 并且水通量为 $28.6 \text{ kg/m}^2/\text{天}$ 。随后将膜浸泡在 50°C 水浴中以萃取至少部分的水溶性 PVP 聚合物。经萃取的膜被干燥并且涂层重量发现为 1.0 g/m^2 , 交叉渗透仍是零, EATR 仍是零, 并且经萃取的膜的水通量为 $31.3 \text{ kg/m}^2/\text{天}$ 。这表明在涂层中引入水溶性和非交联聚合物和随后从涂层中萃取它可以提高涂层膜的水输送。看来, 使用这种技术 (在含有可交联聚合物和交联剂的涂层溶液中加入水溶性聚合物, 涂覆并干燥所述膜, 随后从涂层中萃取水溶性聚合物) 可能在涂层中引入一些孔隙率, 降低其密度、平均厚度和 / 或增加其较高的表面积, 并且这可提高膜涂层的水输送, 而不会不利地增加空气和污染物交叉渗透。

[0116] 实施例 13- 方向性

[0117] 在一定条件下, 使膜的涂层或无涂层表面面对干燥器或加湿器的气流可能是有利的。在这些测试中使用实施例 5 的涂层负载量为 2.9 g/m^2 的负载有干燥剂的涂层基底。膜的一个表面具有涂层, 并且另一表面具有暴露的负载有干燥剂的基底。在表 5 列出的不同组的条件下完成测试, 其中涂层表面面对湿流, 然后涂层表面面对干流。结果示于表 6。

[0118] 表 5

[0119]

条件	干流温度 ($^\circ\text{C}$)	干流相对湿度 (%)	湿流温度 ($^\circ\text{C}$)	湿流相对湿度 (%)
A	50	0	50	45
B	50	0	65	100
C	-10	0	35	60

[0120] 表 6

条件	方向	水通量 ($\text{kg/m}^2/\text{天}$)
A	涂层 湿	19.8
A	涂层 干	18.3
B	涂层 湿	116.7
B	涂层 干	161.1
C	涂层 湿	37.9
C	涂层 干	34.2

[0122] 在条件 A (其中湿流处于只存在水蒸汽的低湿度) 下, 水通量比涂层面对湿侧时高 7.5%。在操作条件 B 下, 当湿流的温度和湿度水平较高时, 会有来自湿气流的大量冷凝水并冲击膜。在操作条件 B 下, 当涂层只在干侧 (负载有干燥剂的基底位于湿侧) 时, 膜显示出 38% 的输送增加。这表明在一定条件下, 使膜的无涂层表面面对湿流是有益的。最后, 在

操作条件 C 下,膜的一个表面暴露于干燥寒冷的空气 (-10°C),并且膜的另一表面暴露于温暖潮湿的空气。当空气冷却时,在湿流中会冷凝一些水。在这些条件下,当膜的涂层表面面对湿侧时,膜的性能提高几乎 10%。在此,透水聚合物涂层可能不会与在低于冰点温度下暴露于干气流时一样地输送水。而且,冷凝水量可能不会显著足以证明在操作条件 B 期间观察到的益处。膜的不对称性及其最优取向方式可能是根据膜所暴露的操作条件的重要考虑因素。

[0123] 实施例中使用的测试方法的总结

[0124] 开发动态水蒸汽输送测试程序,其设计为在类似于可能使用它们的条件下测试膜。膜材料的样品被密封在测试设备中,在膜两侧的流场通路将气体均匀分配在材料的两个表面上,气体被膜分离。每个入口气流的流量、温度和相对湿度可被控制,并且每个气流的出口温度和相对湿度可被测量。该气体在膜的相反表面上逆流供应和引导。在测试夹具中的膜的有效面积为 33cm²。在一个典型测试中,将 24°C 和 0% 相对湿度的第一气流供应至膜上一侧的入口。将 35°C 和 50% 相对湿度的第二气流供应至膜上另一侧的入口,流量与第一气流相同。测量并记录在出口处的两个流的水含量和温度。根据这些值,确定测试样品的水输送速率,以质量 / 时间 (g / 小时) 为单位。结果也可通过除以其上发生输送的膜面积而报告为水通量,单位为质量 / 面积 / 时间 (g/m² / 小时)。通过将水通量除以在测试模块中的计算平均水蒸汽压差,可以确定水渗透值,单位为质量 / 面积 / 时间 / 蒸汽压差 (g/m² / 小时 / kPa)。由于结果的比例关系,发现最方便报告的水输送数据为水通量值,其单位为 kg/m² / 天。

[0125] 为了评估上述实施例中的膜材料的空气渗透或空气交叉渗透性能,将膜材料的样品密封在测试设备中。向膜的一侧供应加压空气,并且记录通过材料的空气流。在一个典型测试中,加压空气在 3PSI 或 20.7kPa 下应用。记录通过测试样品的交叉渗透流量,单位为立方厘米 / 分钟 (cm³ / 分钟)。这个值可以通过除以所施加的压力和膜面积 (在典型测试中为 33cm²) 而转换成空气渗透值。空气渗透可以报告为 cm³ / 分钟 / cm² / kPa。

[0126] 排出空气转移率 (EATR) 提供关于可穿过膜材料的污染气体量的指标。开发确定膜的 EATR 的测试。在这个测试中,再次将膜样品放置在分隔膜两侧的测试设备中,使得可在膜的两侧上提供独立的气流。在膜的一侧上,基本纯的氮气流穿过膜表面。在膜的另一侧,空气流穿过膜表面。两个流之间的压差保持为零,使得穿过膜只有扩散输送而没有对流输送。在氮流出口处放置氧传感器以测量氧气浓度。由于空气中的氧浓度是已知的,并且在入口处氮流基本不含氧,因此通过扩散穿过膜的氧百分数可报告如下:

$$[0127] \quad \text{EATR}\% = \{ [C(\text{O}_2, 1)] / [C(\text{O}_2, 2)] \} \times 100$$

[0128] 其中,C 指在点 1 和点 2 处的氧 (O₂) 的百分数浓度,其中点 1 为氮侧出口 (通过传感器测量),并且点 2 为空气侧入口 (已知,20.95%)。

[0129] 所用的火焰测试是基于来自 Underwriter Laboratories 的 UL-94HB 水平燃烧测试标准,其设计为确定材料的可燃性。膜样品被切割成 1.25×12.5 厘米。该样品水平支撑并随后长度方向倾斜与水平成 45° 角。向倾斜的膜样品的下部短边缘施加高度为约 1 厘米的丙烷火焰。火焰保持至样品直至火焰蔓延超过 2.5 厘米的材料。在燃烧 2.5 厘米后,移除火焰并允许火焰传播通过材料。记录燃烧时间和燃烧距离并确定燃烧速率,单位为 cm / 秒。如果材料在 10cm 标记前自熄灭并且材料的燃烧速率小于 0.125cm / 秒,则材料通过 HB

测试。

[0130] 为了在实验室规模上准确和一致地涂覆膜,使用 Mayer 棒涂覆器。此类装置也可称为 Mayer 杆、斜角棒、Mayer 棒、测量杆、涂覆棒、平衡杆、刮刀棒或计量棒涂覆器。在这些类型的装置中,围绕棒紧密缠绕钢丝线。相邻钢丝卷之间产生的间隙间隔取决于用于卷绕所述棒的钢丝直径。在上述实施例中所用的涂覆装置中,将钢丝缠绕棒置于基底顶部上的基本恒定的向下压力处,随后将聚合物溶液通过移液管沉积在棒前的基底表面上。线性启动器驱动所述棒以恒定速率横过基底表面从而将涂层散布在基底上。沉积在基底表面上的湿涂层的厚度将取决于用于卷绕所述棒的钢丝的直径。所用钢丝的直径为 0.05 ~ 0.3 毫米,以允许控制湿膜沉积范围为约 4 微米~约 24 微米。该涂层通过重力设定为湿厚度基本均匀的膜,其后该材料被干燥和固化以移除溶剂和产生具有一致的干涂层厚度和涂层负载量的涂层基底。进一步完善涂层负载量可以通过改变所用溶液的固含量、粘度、密度和表面张力特性来实现。

[0131] 本发明的膜特别适用于全热交换器,但也可适合用于其它应用,包括在气流之间很少或没有气流穿过膜的混合的水分交换和可选的热交换。这样的潜在应用包括房屋包封、木材包裹、燃料电池加湿器、气体干燥、除湿、医用气体加湿、脱盐和飞机加湿、水过滤、气体分离以及烟气热和水回收。

[0132] 本发明的膜优选仅在一个表面上涂覆有透水聚合物薄层以得到上述各向异性膜。然而,通过施涂上述涂层至基底两侧可得到具有不同性质和水输送特性的膜,以提供在基底两侧上形成的透水聚合物的薄表面层。对于一些焓轮应用,使用负载有干燥剂的多孔基底就已足够,而无需使用聚合物涂层。

[0133] 虽然已经示出和描述了本发明的特定筒、实施方案和应用,当然应当理解的是,本发明不限于此,这是因为本领域技术人员可以在不偏离本公开范围的情况下,特别是在前述教导的启示下进行修改。



图 1

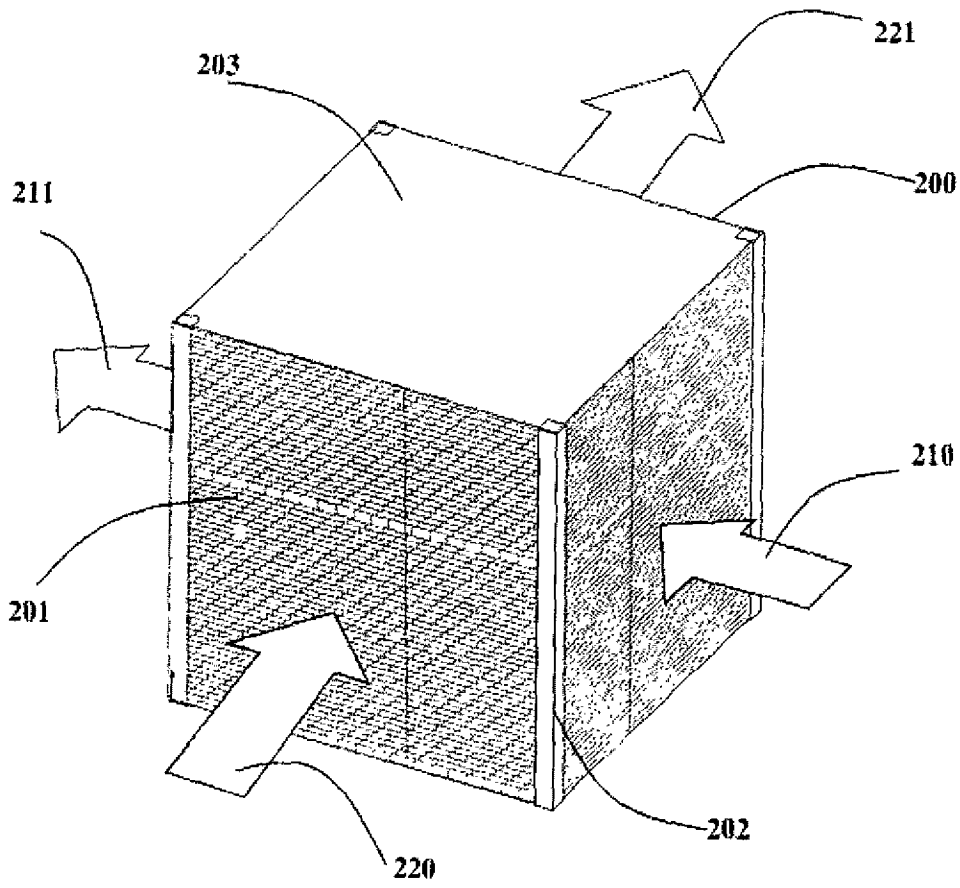


图 2

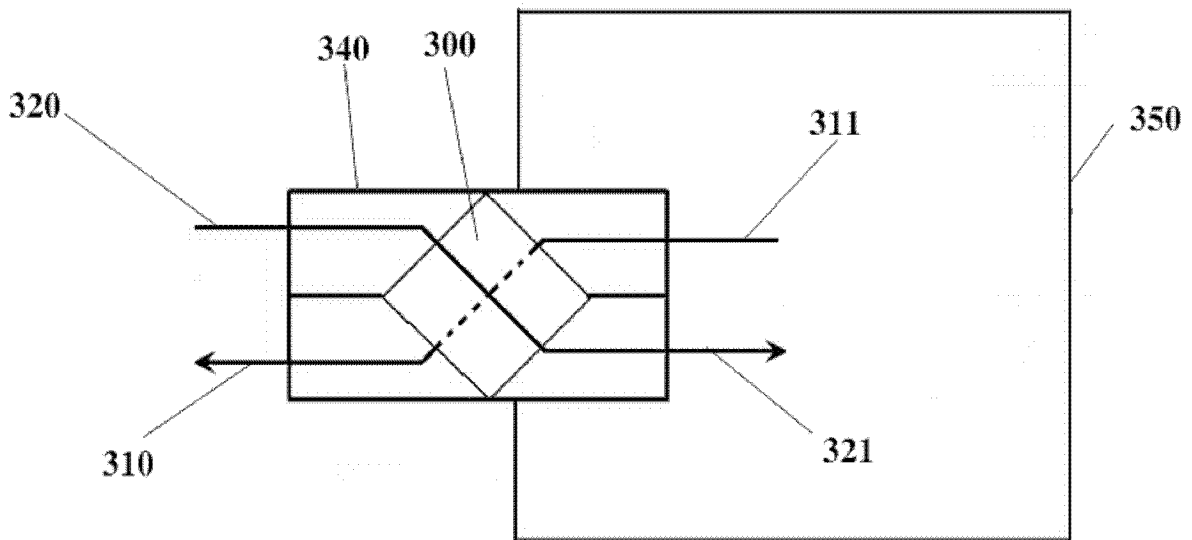


图 3

冷却条件:

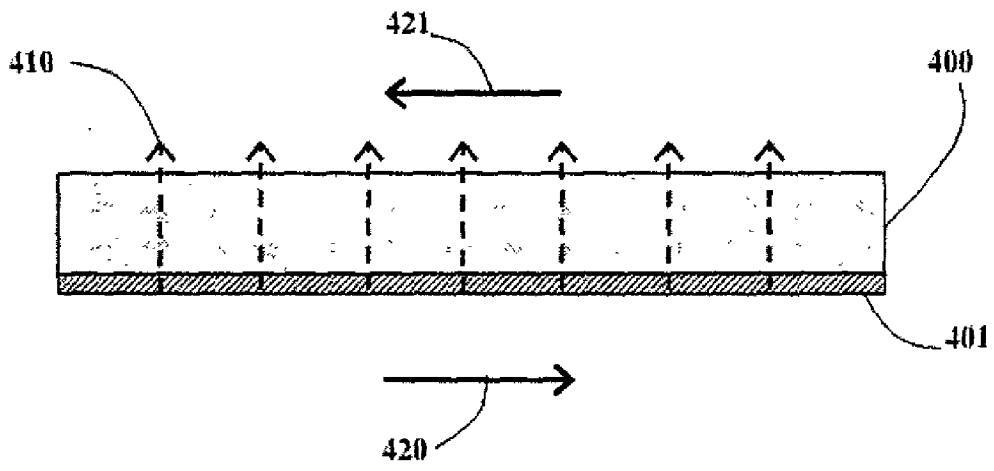


图 4a

加热条件:

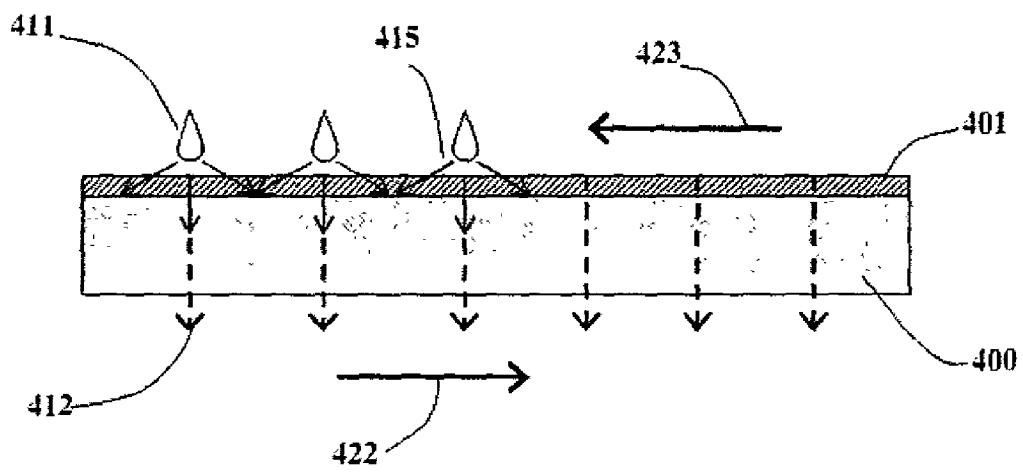


图 4b

较高温度条件:

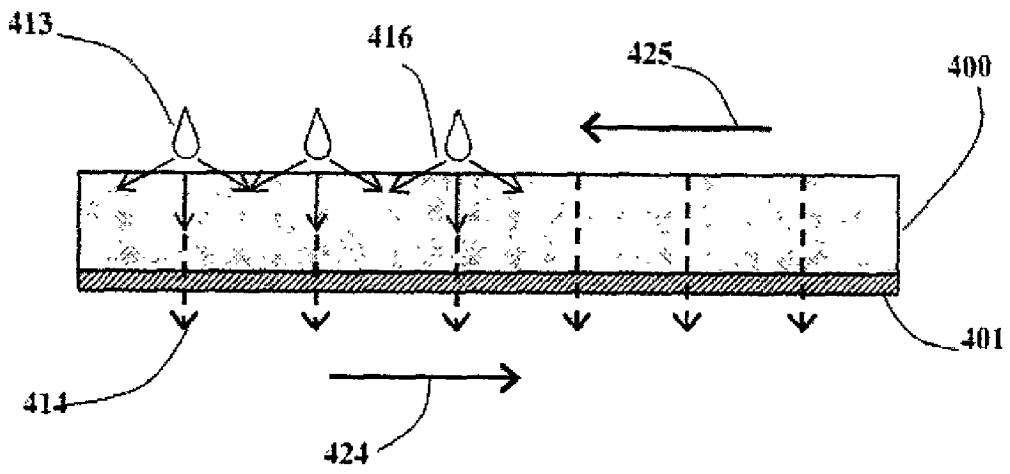


图 4c

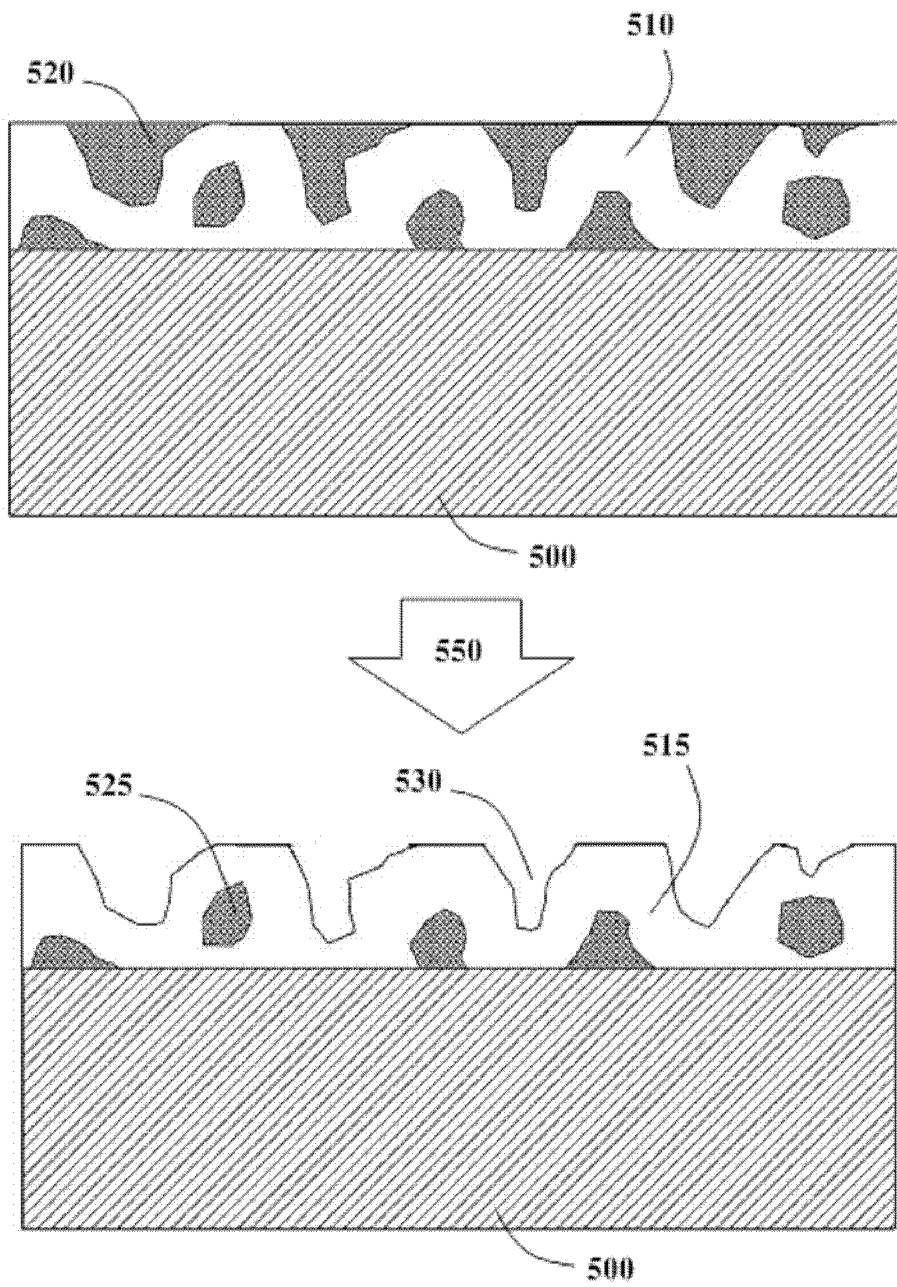


图 5

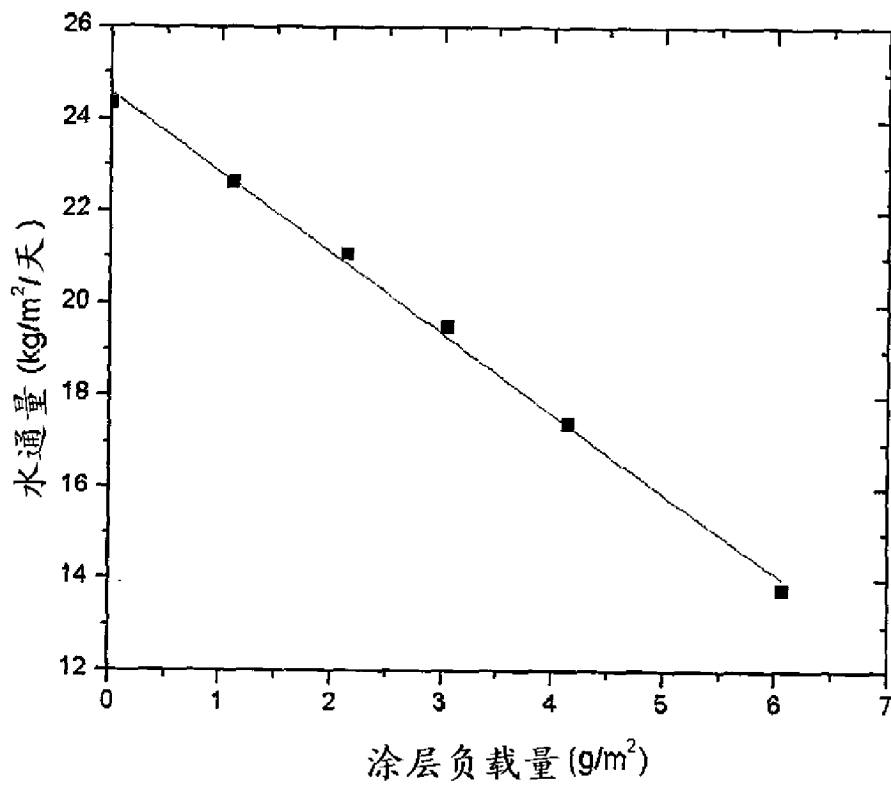


图 6