



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101822948 A

(43) 申请公布日 2010. 09. 08

(21) 申请号 201010122637. X

B01D 69/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 03

B01D 53/22 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 53/26 (2006. 01)

12/379, 828 2009. 03. 03 US

(71) 申请人 奥莱登医学 1987 有限公司

地址 以色列耶路撒冷

(72) 发明人 阿莫斯·奥菲 埃亚·科恩

大卫·迪肖恩

约书亚·刘易斯·科尔曼

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 杨淑媛 郑霞

(51) Int. Cl.

B01D 71/06 (2006. 01)

B01D 71/32 (2006. 01)

B01D 71/78 (2006. 01)

B01D 67/00 (2006. 01)

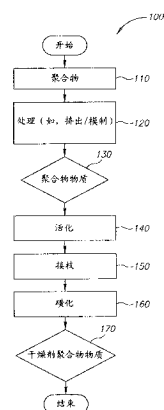
权利要求书 3 页 说明书 32 页 附图 9 页

(54) 发明名称

干燥物质、制备及其用途

(57) 摘要

本文提供了一种干燥剂聚合物物质,其包括含有两种或更多种聚合物的多相聚合物组合物,其中两种或更多种聚合物中的至少一种包括磺基,其中该物质适于使流体渗透蒸发。流体可以包括水、水蒸气或两者。本文还提供了一种用于制备适于使流体(诸如水、水蒸气或两者)渗透蒸发的干燥剂聚合物物质的工艺,该工艺包括混合两种或更多种聚合物以产生多相聚合物组合物,其中两种或更多种聚合物中的至少一种可以包括适于被磺化的基团;以及将聚合物共混物处理成期望的形式。



1. 一种干燥剂聚合物物质,所述干燥剂聚合物物质包括:
多相聚合物组合物,其包括两种或更多种聚合物,其中所述两种或更多种聚合物中的至少一种包括磺基,其中所述物质适于使流体渗透蒸发。
2. 根据权利要求1所述的干燥剂聚合物物质,其中所述流体包括水、水蒸气或两者。
3. 根据权利要求1所述的干燥剂聚合物物质,其中所述物质还包括相容性试剂。
4. 根据权利要求1所述的干燥剂聚合物物质,其中所述多相聚合物组合物具有基本上共连续的相结构。
5. 根据权利要求1所述的干燥剂聚合物物质,其中所述两种或更多种聚合物中的至少一种包括聚烯烃、含氟聚合物或其组合。
6. 根据权利要求5所述的干燥剂聚合物物质,其中所述含氟聚合物包括聚(偏二氟乙烯)(PVDF)或其任何衍生物。
7. 根据权利要求1所述的干燥剂聚合物物质,其中包括磺基的所述聚合物包括磺化的聚苯乙烯、磺化的苯乙烯共聚物或其任何混合物或衍生物。
8. 根据权利要求7所述的干燥剂聚合物物质,其中所述苯乙烯共聚物是热塑性弹性体(TPE)。
9. 根据权利要求1所述的干燥剂聚合物物质,所述干燥剂聚合物物质包括分别为约70/20/10的比的聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、聚苯乙烯(PS)和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或其任何盐或衍生物。
10. 根据权利要求1所述的干燥剂聚合物物质,所述干燥剂聚合物物质包括分别为约49/49/2的比的聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)和甲基丙烯酸甲酯丁二烯苯乙烯(MBS)或其任何盐或衍生物。
11. 根据权利要求1所述的干燥剂聚合物物质,其中所述干燥剂聚合物物质包括膜。
12. 根据权利要求1所述的干燥剂聚合物物质,其中所述干燥剂聚合物物质包括干燥剂管。
13. 根据权利要求12所述的干燥剂聚合物物质,其中所述管在22℃的温度和34%的湿度下具有超过100%的吸水率,其中所述管的内径是 1.0 ± 0.1 毫米(mm);所述管的外径是 1.24 ± 0.02 mm,且所述管的长度是50mm。
14. 根据权利要求12所述的干燥剂聚合物物质,其中所述管在22℃的温度和34%的湿度下具有超过150微升/小时的水蒸发速率,其中所述管的内径是 1.0 ± 0.1 毫米(mm);所述管的外径是 1.24 ± 0.02 mm,且所述管的长度是50mm。
15. 根据权利要求12所述的干燥剂聚合物物质,其中所述干燥剂管具有基本上圆形的内截面。
16. 根据权利要求12所述的干燥剂聚合物物质,其中所述干燥剂管具有基本上圆形的内截面和非圆形的外截面。
17. 根据权利要求12所述的干燥剂聚合物物质,其中所述干燥剂管具有非圆形的内截面和基本上圆形的外截面。
18. 根据权利要求12所述的干燥剂聚合物物质,其中所述干燥剂管具有非圆形的内截面和匹配的非圆形的外截面。
19. 根据权利要求1所述的干燥剂聚合物物质,其中所述干燥剂聚合物物质包括干燥

剂管,其中所述干燥剂管包括内导管,其中所述内导管的至少一部分的内截面是基本上非圆形的且适于收集所述内导管的内壁附近的液体,且因而允许所述干燥剂管中的流基本上不含液体。

20. 根据权利要求 19 所述的干燥剂聚合物物质,其中所述内导管的所述截面基本上类似于 n 角星,其中 n 是具有 2-10 之间的值的整数。

21. 根据权利要求 19 所述的干燥剂聚合物物质,其中所述内导管的所述截面基本上类似于 n 瓣花,其中 n 是具有 2-10 之间的值的整数。

22. 一种用于制备适于使流体渗透蒸发的干燥剂聚合物物质的工艺,所述工艺包括:
混合两种或更多种聚合物以产生多相聚合物组合物,其中所述两种或更多种聚合物中的至少一种包括适于被磺化的基团;以及
将聚合物共混物处理成期望的形式。

23. 根据权利要求 22 所述的工艺,其中所述流体包括水、水蒸气或两者。

24. 根据权利要求 22 所述的工艺,其中所述多相聚合物组合物具有基本上共连续的相结构。

25. 根据权利要求 22 所述的工艺,其中混合包括与相容性试剂混合。

26. 根据权利要求 22 所述的工艺,所述工艺还包括磺化能够被磺化的一个或多个基团,由此获得适于使水渗透蒸发的干燥剂管。

27. 根据权利要求 26 所述的工艺,其中所述干燥剂聚合物物质的磺化百分比在 40% -100% 的范围内。

28. 根据权利要求 22 所述的工艺,其中所述两种或更多种聚合物中的至少一种包括聚烯烃、含氟聚合物或其组合。

29. 根据权利要求 28 所述的工艺,其中所述含氟聚合物包括聚(偏二氟乙烯)(PVDF)或其任何衍生物。

30. 根据权利要求 22 所述的工艺,其中包括能够被磺化的基团的所述聚合物包括聚苯乙烯、苯乙烯共聚物或其任何混合物或衍生物。

31. 根据权利要求 30 所述的工艺,其中所述苯乙烯共聚物是热塑性弹性体(TPE)。

32. 根据权利要求 22 所述的工艺,其中所述干燥剂聚合物物质包括分别为约 70/20/10 的比的聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、聚苯乙烯(PS)和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或其任何盐或衍生物。

33. 根据权利要求 22 所述的工艺,其中所述干燥剂聚合物物质包括分别为约 49/49/2 的比的聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)和甲基丙烯酸甲酯丁二烯苯乙烯(MBS)或其任何盐或衍生物。

34. 根据权利要求 22 所述的工艺,其中所述期望的形式包括管,且其中所得到的干燥剂聚合物物质包括干燥剂管。

35. 根据权利要求 34 所述的工艺,其中所述干燥剂管具有基本上圆形的内截面。

36. 根据权利要求 34 所述的工艺,其中所述干燥剂管具有基本上圆形的内截面和非圆形的外截面。

37. 根据权利要求 34 所述的工艺,其中所述干燥剂管具有非圆形的内截面和基本上圆形的截面。

38. 根据权利要求 34 所述的工艺,其中所述干燥剂管具有非圆形的内截面和匹配的非圆形的外截面。

39. 根据权利要求 34 所述的工艺,其中所述干燥剂管包括内导管,其中所述内导管的至少一部分的内截面是基本上非圆形的且适于收集所述内导管的内壁附近的液体,且因而允许所述干燥剂管中的流基本上不含液体。

40. 一种呼吸气体取样系统,其包括:

干燥剂聚合物管,所述干燥剂聚合物管包括含有两种或更多种聚合物的多相聚合物组合物,其中所述两种或更多种聚合物中的至少一种包括磺化基团,其中所述管适于使流体渗透蒸发;以及下述部件中的至少一种:

连接器,其适于将所述干燥剂聚合物管连接至呼吸气体取样管;以及
增强元件。

41. 根据权利要求 40 所述的系统,其中所述流体包括水、水蒸气或两者。

42. 根据权利要求 40 所述的系统,其中所述连接器、所述增强元件或两者与所述干燥剂聚合物管一起被模制。

43. 一种用于制造适于使水渗透蒸发的管件系统的方法,所述方法包括:

混合两种或更多种聚合物以产生多相聚合物组合物,其中所述两种或更多种聚合物中的至少一种包括适于被磺化的基团;以及

将所述多相聚合物组合物模制成管的形式,所述管具有至少一个连接器、至少一个增强元件或其组合。

44. 根据权利要求 43 所述的方法,所述方法还包括磺化所述适于被磺化的基团,由此获得管件系统,所述管件系统包括适于使水渗透蒸发的管和适于连接至一个或多个另外的管的至少一个连接器和 / 或至少一个增强元件。

干燥物质、制备及其用途

[0001] 相关申请

[0002] 对同此同一日期提交的共同拥有的、在审的 () 进行交叉引用。

[0003] 领域

[0004] 本发明涉及呈现水渗透蒸发特性的膜和其他物质的领域。

[0005] 背景

[0006] 从诸如有机气体的气体中分离或去除诸如水的液体是化学、石化、医疗和能源工业中重要的工艺。在各种各样的有机溶剂的初级生产 (primary production), 在回收和循环用过的溶剂以及在从化学平衡反应中除水以将反应驱动向优选的产物中, 除水是很重要的。

[0007] 要求不含或基本上不含诸如水的液体的气体的另一种应用是医学呼吸分析, 施行该分析以提供与患者的病情有关的信息。通常施行的气体分析的示例是二氧化碳浓度监测仪 (capnography), 其监测呼吸的二氧化碳 (CO_2) 浓度, 该浓度通常是随时间变化的。随时间变化的呼吸的 CO_2 浓度可以用于直接监测呼入的和呼出的 CO_2 的浓度, 并间接监测患者血液中的 CO_2 浓度。还可以单独或组合测量诸如氧气 (O_2)、一氧化碳 (CO)、氮气或类似气体的其他气体。

[0008] 在呼吸分析系统中, 例如二氧化碳浓度监测仪, 可以对呼吸气体进行取样, 诸如通过主流分析仪或侧流分析仪进行取样。在主流分析仪中, 样品室被设置在患者的气流中, 通常在患者的呼吸系统的末端附近。此装置通常比侧流系统更重和更麻烦。

[0009] 在侧流分析仪中, 通常通过管从呼吸系统中提取气体。管 (其可以被连接至管接头) 将气体驱动至取样位置 (诸如取样室)。优选的是, 在流体样品的情形中随时清除取样线的液体如冷凝出来的液体, 以便进行连续的、无干扰的监测。

[0010] 冷凝出来的液体通常指的是在取样管中从湿气 (呼吸中的水蒸气) 冷凝出来的水。冷凝出来的液体是通常妨碍呼吸分析, 尤其是妨碍侧流二氧化碳浓度监测仪的主要问题。由于呼出的和吸入的呼吸气体是潮湿的且相对温暖的, 所以管内的内部湿度水平是高的, 尤其在呼吸连接区域附近是高的。根据气道湿化系统和患者的需要, 在通常用在通常高于环境温度 (如, 约 34°C) 的温度下具有高达 100% 湿度的气体 (如, 空气) 进行人工通气的被插管的患者时, 也是这种情形。湿气 (水蒸气) 通常在管的内部冷凝, 当管延伸得离呼吸连接区域更远而因温度降低时尤其如此。

[0011] 已经用于使流体脱水的各种工艺包括较新的基于膜的技术, 诸如渗透蒸发和蒸气渗透。渗透蒸发是一种涉及膜与进料侧或上游侧上的流体 (其可以包括气体和 / 或液体) 和与渗透侧或下游侧上的蒸气进行接触的工艺。通常, 将真空或惰性气体施加到膜的蒸气侧以提供此工艺的驱动力。通常, 下游压力低于渗透物的饱和压力。除了在膜的进料侧上接触蒸气而不是接触液体之外, 蒸气渗透非常类似于渗透蒸发。因为适于渗透蒸发分离的膜通常也适于蒸气渗透分离, 所以本文中使用的术语“渗透蒸发”包括“渗透蒸发”和“蒸气渗透”两者。

[0012] 已经描述了使用在渗透蒸发脱水工艺中的多种不同类型的膜。用于制备膜的材料包括亲水性有机聚合物, 诸如聚乙烯醇、聚酰亚胺、聚酰胺和聚电解质。此外, 已经使用了具

有微孔结构的诸如分子筛和矿物（如，沸石，其是铝硅酸盐矿物）的无机材料。

[0013] 起先，基于聚合物的渗透蒸发膜包括密实的、均匀的膜。这种膜的典型示例由 Yamasaki 等人进行描述 [J. Appl. Polym. Sci. 60 (1996) 743-48]，该文献在此以引用方式全文并入。当这些膜相当厚时，它们存在通量（每单位时间流过单位膜面积的流体的量）低的缺陷。虽然通过减小膜的厚度可以增大膜的通量，但是这导致机械强度和坚固性的降低。

[0014] 两种途径通常已经用于克服上述膜（其中一些膜可以被认为是均匀的膜）所遇到的问题。第一种途径涉及使用不对称膜，其中密实的表面层被支撑在由相同的聚合物制成的更多孔的材料上。这种不对称膜的典型示例由 Huang 等人公开 [Sep. Sci. Tech. 28 (1993) 2035-48]，该文献在此以引用方式全文并入。

[0015] 第二种途径涉及在合适的支撑膜的表面上形成密实的薄膜，其中密实的表面层和支撑膜的化学组成通常是不同的。通常，支撑膜是超滤膜，该超滤膜可以包含结合入的织物以提供额外的强度。这些薄膜复合膜的示例描述在美国专利第 4,755,299 号、美国专利第 5,334,314 号、美国专利第 4,802,988 号和 EP0,381,477 中。然而，这些薄膜复合膜的一个主要的缺陷是它们的脆性。例如，通常使用的支撑在聚丙烯腈超滤膜载体上的交联的聚（乙烯醇）膜通过在膜内形成裂纹且通过膜的下落离开载体的部分而易于受到破坏。因此，当安装和使用这些膜时，必须相当地小心。用使这些膜不含缺陷的方式制备这种膜也是困难的。

[0016] 特殊形式的薄膜复合膜被称为“Simplex”膜。这些膜由使用相反电荷的聚电解质的交替层的薄膜形成。这些膜是通过连续地浸渍在两种不同的聚电解质的溶液中制成的，使得形成多层复合体（参见，如 Krasemann 等人 [J. Membr. Sci. 150 (1998) 23-30]；Krasemann 等人 [J. Membr. Sci. 181 (2001) 221-8] 和 Haack 等人 [J. Membr. Sci. 184 (2001) 233-43]），这些文献在此以引用方式全文并入。虽然借助 Simplex 膜可以获得高选择性和合理的通量，但是这些膜制备复杂，因为它们需要多次涂覆步骤。为了得到理想的性能，有时候需要高达 60 次浸渍操作。另一个明显的缺陷在于以下事实：这些膜不能允许高于 25% 的给水含量而不损失多层中的一些。

[0017] **Nafion®**膜

[0018] 用于通过渗透蒸发使气体脱水的通常使用的方式是利用质子传导膜，诸如使用在质子交换膜燃料电池中的膜。作为 DuPont 的以商品名 **Nafion®** 销售的示例的这些膜由全氟化的磺酸聚合物制成，**Nafion®** 膜是充分氟化的聚合物，它们具有高的化学稳定性和热稳定性且在高达约 100°C 的温度下的强碱、强氧化酸和强还原酸、 H_2O_2 、Cl $_2$ 、 H_2 和 O_2 的化学侵蚀中是稳定的。**Nafion®** 由含氟聚合物主链组成，该主链上被化学键合了磺酸基。然而，虽然通常提供足够的性能，但是 **Nafion®** 是昂贵的材料，这使其在大多数应用中在经济上没有吸引力。

[0019] **Nafion®**管已经用于呼吸分析应用（诸如二氧化碳浓度监测仪），如上所述，此应用要求基本上不含液体的被取样气体。**Nafion®**管包括共轴安装在外管的腔内的内管。由全氟化聚合物制造的内管具有与呼吸-呼吸响应时间一致的预定的小内径。所采用的 **Nafion®**塑料呈现出对湿气（水蒸气）高的渗透性，但不易通过其他呼吸气体，诸如氧气和二氧化碳。

[0020] 当 **Nafion®** 使用在呼吸分析中时，其是患者的气道和呼吸取样系统的一部分，且

因而,不能从一位患者转移到另一位患者,以及甚至不能重复用于同一位患者。**Nafion®**的此一次性性质增大了成本因素。在要求相对长的**Nafion®**管的应用中,成本变得甚至更显著。例如,当以 150ml (毫升)/ 分钟 (如,其是二氧化碳浓度监测仪中常用的流量) 进行取样时,需要 6 英寸的**Nafion®**。此**Nafion®**的长度可能比整个管件系统 (tubingsystem) (诸如呼吸气体取样系统) 多花费至少一个数量级。

[0021] 由于**Nafion®**管在许多应用中具有非常薄的壁 (通常是 0.002 英寸 -0.003 英寸),所以水非常快地渗透过该管。然而,此薄壁还要求使用次级结构支撑体以防止壁坍塌。这些结构支撑体使产品的制造变得复杂且还减少了水渗透。

[0022] **Nafion®**管是通过被称为吹膜挤出的工艺制造的。此工艺涉及下面的步骤,所述步骤类似于制造垃圾袋,垃圾袋是具有壁的材料,壁也是太薄了以致不能支撑它们自身的重量。典型的垃圾袋具有 0.002 英寸或 0.003 英寸的壁厚 (特别大的垃圾袋可以稍微厚一些)。典型的**Nafion®**医学气体“线”管的壁厚通常是 0.0025 英寸。且就像垃圾桶固定垃圾袋的开口一样,网状插入物 (mesh insert) 或外部套应该分别用于从内部或从外部固定管件开口。网状物可以被足够松地编织,使得其允许气体循环至管件的表面;然而,正如上面提到的,在管的内部或外部存在网状插入物可以干扰渗透蒸发工艺的效率,通常使水渗透蒸发效率降低了 50% 以上。**Nafion®**的另一个不足是用于其制备的原材料的化学侵蚀性质和处理这些材料的难度。例如,需要专门的挤出装置以便允许处理**Nafion®**。而且,使**Nafion®**集成入管件系统 (诸如呼吸气体取样系统) 中是复杂的且需要专门的装置。

[0023] 因而,存在对呈现出水渗透蒸发特性的膜和其他基材的需求,这些膜和其他基材是有效的、易于处置和制造的且是有成本效益的。

[0024] 概述

[0025] 结合系统、工具和方法描述并阐释了下面的实施方案和其各方面,它们被指定是示例性和阐释性的,而不是限制范围。在多个实施方案中,已经减少或消除了上述问题中的一个或多个,而其他实施方案涉及了其他优势或改进。

[0026] 根据一些实施方案,本发明提供了一种被设计用于通过渗透蒸发工艺从诸如空气和 CO₂ 的极性较低的气体中选择性地去除诸如水的极性流体的耐用的、高性能的物质 (诸如膜或管)。

[0027] 根据一些实施方案,提供了一种包括多相聚合物组合物的干燥剂聚合物物质 (dryer polymer substance),多相聚合物组合物包括两种或更多种聚合物,其中两种或更多种聚合物中的至少一种包括磺基,其中该物质适于使流体渗透蒸发。流体可以包括水、水蒸气或两者。该物质还可以包括相容性试剂,诸如但不限于,聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 或甲基丙烯酸甲酯丁二烯苯乙烯 (MBS)。

[0028] 根据一些实施方案,提供了一种呼吸气体取样系统,该系统包括:干燥剂聚合物管,该干燥剂聚合物管包括含有两种或更多种聚合物的多相聚合物组合物,其中两种或更多种聚合物中的至少一种包括磺基,其中管适于使流体 (诸如水、水蒸气或两者) 渗透蒸发;以及下述部件中的至少一种:适于将干燥剂聚合物管连接至呼吸气体取样管的连接器和增强元件。连接器、增强元件或两者可以与干燥剂聚合物管一起被模制。

[0029] 根据一些实施方案,多相聚合物组合物具有基本上共连续的相结构。

[0030] 根据一些实施方案,两种或更多种聚合物中的至少一种可以包括聚烯烃、含氟聚

合物或其组合。含氟聚合物可以包括聚(偏二氟乙烯)(PVDF)或其任何衍生物。包括磺基的聚合物可以包括磺化的聚苯乙烯、磺化的苯乙烯共聚物或其任何混合物或衍生物。苯乙烯共聚物可以是热塑性弹性体(TPE)。根据一些实施方案,含氟聚合物,诸如PVDF或其衍生物,可以包括磺基。

[0031] 根据一些实施方案,干燥剂聚合物物质可以包括分别为约70/20/10的比的聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、聚苯乙烯(PS)和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或其任何盐或衍生物。根据一些实施方案,干燥剂聚合物物质可以包括分别为约49/49/2的比的聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)和甲基丙烯酸甲酯丁二烯苯乙烯(MBS)或其任何盐或衍生物。

[0032] 根据一些实施方案,干燥剂聚合物物质可以包括膜。根据一些实施方案,干燥剂聚合物物质可以包括干燥剂管。

[0033] 根据一些实施方案,管在22°C的温度和34%的湿度下可以具有超过100%的吸水率,其中管的内径是 1.0 ± 0.1 毫米(mm);管的外径是 1.24 ± 0.02 mm,且管的长度是50mm。

[0034] 根据一些实施方案,管在22°C的温度和34%的湿度下可以具有超过150微升/小时的水蒸发速率,其中管的内径是 1.0 ± 0.1 毫米(mm);管的外径是 1.24 ± 0.02 mm,且管的长度是50mm。

[0035] 根据一些实施方案,干燥剂管可以具有基本上圆形的内截面。干燥剂管可以具有基本上圆形的内截面和非圆形的截面。干燥剂管可以具有非圆形的内截面和匹配的非圆形的截面。

[0036] 根据一些实施方案,干燥剂聚合物物质可以包括干燥剂管,其中干燥剂管可以包括内导管,其中内导管的至少一部分的内截面是基本上非圆形的且适于收集内导管的内壁附近的液体,且因而允许干燥剂管中的流基本上不含液体。内导管的截面可以基本上类似于n角星,其中n是具有2-10之间的值的整数。内导管的截面可以基本上类似于n瓣花,其中n是具有2-10之间的值的整数。

[0037] 根据一些实施方案,提供了一种用于制备适于使流体(诸如水、水蒸气或两者)渗透蒸发的干燥剂聚合物物质的工艺,该工艺:包括混合两种或更多种聚合物以产生多相聚合物组合物,其中所述两种或更多种聚合物中的至少一种包括适于被磺化的基团;以及将聚合物共混物处理成期望的形式,如通过模制或通过挤出。多相聚合物组合物具有基本上共连续的相结构。

[0038] 根据一些实施方案,混合可以包括与相容性试剂混合。

[0039] 根据一些实施方案,该工艺还包括磺化能够被磺化的一个或多个基团,由此获得适于使水渗透蒸发的干燥剂管。干燥剂聚合物物质的磺化百分比可以在40%-100%的范围内。

[0040] 根据一些实施方案,两种或更多种聚合物中的至少一种可以包括聚烯烃、含氟聚合物或其组合。含氟聚合物可以包括聚(偏二氟乙烯)(PVDF)或其任何衍生物。包括磺基的聚合物可以包括磺化的聚苯乙烯、磺化的苯乙烯共聚物或其任何混合物或衍生物。苯乙烯共聚物可以是热塑性弹性体(TPE)。

[0041] 根据一些实施方案,干燥剂聚合物物质可以包括分别为约70/20/10的比的聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、聚苯乙烯(PS)和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或其任何盐或衍生物。

根据一些实施方案,干燥剂聚合物物质可以包括分别为约 49/49/2 的比的聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)和甲基丙烯酸甲酯丁二烯苯乙烯(MBS)或其任何盐或衍生物。

[0042] 根据一些实施方案,管在 22℃ 的温度和 34% 的湿度下可以具有超过 100% 的吸水率,其中管的内径是 1.0 ± 0.1 毫米(mm);管的外径是 1.24 ± 0.02 mm,且管的长度是 50mm。根据一些实施方案,管在 22℃ 的温度和 34% 的湿度下可以具有超过 150 微升/小时的水蒸发速率,其中管的内径是 1.0 ± 0.1 毫米(mm);管的外径是 1.24 ± 0.02 mm,且管的长度是 50mm。

[0043] 根据一些实施方案,期望的形式可以包括膜。根据一些实施方案,期望的形式可以包括管,且所得到的干燥剂聚合物物质可以包括干燥剂管。

[0044] 干燥剂管可以具有基本上圆形的内截面。干燥剂管可以具有基本上圆形的内截面和非圆形的外截面。干燥剂管可以具有非圆形的内截面和基本上圆形的外截面。

[0045] 干燥剂管可以具有非圆形的内截面和匹配的非圆形的外截面。

[0046] 根据一些实施方案,干燥剂聚合物物质可以包括干燥剂管,其中干燥剂管可以包括内导管,其中内导管的至少一部分的内截面是基本上非圆形的且适于收集内导管的内壁附近的液体,且因而允许干燥剂管中基本上不含液体的流。内导管的截面可以基本上类似于 n 角星,其中 n 是具有 2-10 之间的值的整数。内导管的截面可以基本上类似于 n 瓣花,其中 n 是具有 2-10 之间的值的整数。

[0047] 根据一些实施方案,提供了一种用于制造适于使水渗透蒸发的管件系统的方法,该方法包括:混合两种或更多种聚合物以产生多相聚合物组合物,其中所述两种或更多种聚合物中的至少一种可以包括适于被磺化的基团;以及将多相聚合物组合物模制成管的形式,该管具有至少一个连接器、至少一个增强元件或其组合。该方法还包括磺化适于被磺化的基团,由此获得管件系统,该管件系统包括适于使水渗透蒸发的管和适于连接至一个或多个另外的管的至少一个连接器和/或至少一个增强元件。

[0048] 除了上述示例性的方面和实施方案,通过参考附图和通过研究下面的详细描述,另外的方面和实施方案将会变得明显。

[0049] 附图简述

[0050] 图 1 显示了描述根据一些实施方案制造干燥剂聚合物物质的一般工艺的流程;

[0051] 图 2 显示了根据一些实施方案制造干燥剂聚合物物质的工艺方案的流程图;

[0052] 图 3 显示了根据一些实施方案,温度和结晶度(%晶体(% crystalline))对接枝度(% DOG)的影响的图;

[0053] 图 4 显示了描述根据一些实施方案制造干燥剂聚合物物质的一般工艺的流程;

[0054] 图 5 显示了描述根据一些实施方案制造干燥剂聚合物物质的一般工艺的流程;

[0055] 图 6 显示了根据一些实施方案制造干燥剂聚合物物质的工艺方案的流程图;

[0056] 图 7a-d 显示了根据一些实施方案的示例性的干燥剂管;

[0057] 图 7e 显示了根据一些实施方案的不对称的多孔干燥剂管;以及

[0058] 图 8a-c 显示了根据一些实施方案的连接至管件系统的干燥剂管的纵向截面。

[0059] 详细描述

[0060] 在下面的描述中,将描述本发明的多个方面。为了解释的目的,提出了具体的构型

和细节以便提供对本发明的彻底理解。然而,还将对本领域的技术人员明显的是,无需本文呈现的具体细节也可以实施本发明。而且,众所周知的特征可以被省略或简化以便不会使本发明不分明。

[0061] 根据本发明的一些实施方案,提供了一种聚合物物质,诸如,但不限于,膜或管(诸如微管),其适于干燥流体(诸如极性流体,如水和/或水蒸气)中的气体(诸如空气、氧气(O₂)、氧化的空气、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)或任何其他气体)。聚合物物质还可以适于允许气体流动(沿着膜或通过管),同时基本上维持其他气体组分(诸如二氧化碳CO₂、氧气、氮气或任何其他气体)的浓度。

[0062] 聚合物物质可以适于被引入取样系统和/或分析系统中,诸如引入到呼吸气体测试分析系统中。在呼吸气体测试分析中(尤其是在侧流呼吸气体测试分析中)对来自受治疗者的呼出的呼吸气体取样并使其通过管件系统通至分析仪,这提供了有关气体样品的组成和/或气体组分中的任一种(如,CO₂)的特征和/或行为的信息。为了获得呼出气体的准确的分析结果,呼吸气体样品应该保持初始组成和某些组分的特征,但还应该基本上不含水。根据本发明的一些实施方案,聚合物物质适于干燥来自水分子中的取样气体,同时基本上维持其他组分的组成和性质,对分析来说,这是必须的。根据一些实施方案,聚合物物质还可以适于润湿气体。例如,在管或膜的情形中,在管或膜的一侧上,气体是干燥的,而在另一侧上,气体是湿润的。

[0063] 根据一些实施方案,聚合物物质可以呈现出对流体的渗透性,这取决于流体的极性,其中渗透性随极性增大而增强。例如,聚合物物质可以呈现出对水(其是极性化合物)比对CO₂(其基本上是非极性化合物)更好的渗透性。

[0064] 根据一些实施方案,术语“渗透性”可以指材料(诸如聚合物物质,如膜或管)传输(渗透)流体(诸如水和/或水蒸气)的能力。

[0065] 根据一些实施方案,术语“极性”可以指分子的正电荷(即使小的正电荷)端到另一个分子或同一个分子的负电荷(即使小的负电荷)端之间的偶极-偶极分子间力。

[0066] 根据一些实施方案,聚合物物质可以呈现出渗透蒸发能力(诸如水的渗透蒸发和/或水蒸气渗透蒸发)。

[0067] 根据本发明的一些实施方案,术语“渗透蒸发”可以指包括流体转移通过膜(诸如干燥剂聚合物管的壁)的工艺,其中流体以蒸气或液体进入无孔的或多孔的膜并以蒸气渗透过膜。流体可以包括水、湿气、水蒸气或诸如甲醇或任何其他流体的其他流体。

[0068] 根据本发明的一些实施方案,聚合物物质可以替代Nafion®使用且也可以呈现比Nafion®好(或基本上类似)的水渗透蒸发性能。更好的水渗透蒸发可以包括在所选的操作参数下,使水更快转移通过材料。

[0069] 根据一些实施方案,用于气体干燥(或润湿)目的的(干燥剂)聚合物物质应该适于允许流体(诸如水和/或水蒸气)的渗透蒸发,但还基本上保持可接受的机械性能(诸如强度和挠性)。根据一些实施方案,聚合物物质可以适于基本上维持其最初的尺寸(如,在它们使用在渗透蒸发中之前的它们的尺寸)中的一个或多个。根据其他实施方案,聚合物物质可以适于改变其最初的尺寸中的一个或多个。例如,在聚合物物质使用在流体的渗透蒸发中的过程中或之后,其尺寸中的一个或多个可以发生改变(如,增大)。例如,当流体通过时,膜和/或管的厚度和/或长度可以增大。

[0070] 根据一些实施方案, 聚合物物质可以适于在活性环境中是耐用的, 诸如在呼吸气体取样管中, 患者可以通过该取样管呼出或吸入药物或其他活性材料。

[0071] 根据一些实施方案, 提供了三种主要类型的聚合物物质, 诸如聚合物物质膜或管, 它们通过三种主要的途径来制备: “接枝(密实)途径”、“共混(密实)途径”和“多孔途径”。根据一些实施方案, 本文中提供的聚合物物质适于被容易制造和处置、耐久的、结构上稳定的和/或易于集成入诸如膜系统或管件系统的期望的系统中。

[0072] A) 干燥剂聚合物物质 - “接枝(密实)途径”

[0073] 根据一些实施方案, 提供了一种干燥剂聚合物物质, 诸如, 但不限于, 膜或管, 其包括与具有下述基团的化合物接枝的聚合物, 这些基团诸如芳基, 如苯基, 这些基团能够被磺化。这种基团的示例可以包括苯乙烯及其任何衍生物。根据一些实施方案, 干燥剂聚合物物质还可以包括适于产生选择性的水(蒸气或液体)传输的任何材料, 尤其是, 但不限于磺基类型的基团(或其任何衍生物或盐)。这种干燥剂聚合物物质的示例是聚(偏二氟乙烯)-接枝-聚(苯乙烯磺化酸)(PVDF-g-PSSA)共聚物。

[0074] 根据一些实施方案, 术语“芳基”可以包括, 不饱和键、孤电子对和/或空轨道的共轭环, 其呈现出的稳定比单独共轭的稳定所期望的强。

[0075] 根据一些实施方案, 术语“磺基”可以包括具有磺酸残基($-S(=O)_2-OH$)的任何基团、化合物(诸如阴离子)或其任何盐(诸如 $R-S(=O)_2-ONa$)或衍生物。

[0076] 根据一些实施方案, 术语“苯基”(也可以被称为苯环或-Ph)可以包括具有式 $-C_6H_5$ 的原子的任何基团或其任何衍生物。根据一些实施方案, 术语“苯基”可以覆盖未取代的或取代的苯基。

[0077] 术语“苯乙烯”(也可以被称为乙烯基苯、桂皮烯、苯乙烯(styrol)、乙烯苯、苯乙烯(phenethylene)、苯乙烯(phenylethene)以及其他名称)是具有化学式 $C_6H_5CH=CH_2$ 的有机化合物。

[0078] 根据一些实施方案, 术语“聚合物”可以包括主要由通常由共价化学键彼此连接的重复结构单元组成的任何分子。根据一些实施方案, 术语“聚合物”可以包括均聚物(其是由一种单体物质衍生得到的聚合物)、共聚物(其是由两种(或更多种)单体物质衍生得到的聚合物)或其组合。正如本文所指的, 聚合物可以包括聚合物的混合物。正如本文所指的, 聚合物可以包括线型聚合物和支化聚合物, 支化聚合物由单主链与一个或多个聚合侧链组成。

[0079] 根据一些实施方案, 术语“接枝的(grafted)”或“接枝(grafting)”可以包括键合(如, 共价键合)到聚合物或共聚物、化合物(诸如单体化合物)上以产生含有键合的化合物的聚合物或共聚物(接枝聚合物)。接枝聚合物的示例可以包括与具有与聚合物的主链不同的组成或构型的侧链接枝的聚合物。接枝的更具体的示例可以包括下述方法, 其中将苯乙烯单体引入和键合到聚合物(诸如聚偏二氟乙烯(PVDF))以产生聚(偏二氟乙烯)-接枝-聚苯乙烯(PVDF-g-PS)共聚物。

[0080] 正如本文所指的, 共聚物可以包括交替共聚物、周期共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物或其任何组合。

[0081] 根据一些实施方案, 术语“干燥剂聚合物物质”可以包括包含至少一种聚合物的任何物质, 其包括但不限于, 管或膜, 其中该物质适于施行渗透蒸发。

[0082] 聚合物的示例可以包括聚烯烃（诸如聚丙烯、聚乙烯及其共聚物）和 / 或含氟聚合物，如聚偏二氟乙烯（PVDF）或任何其他含氟聚合物，诸如可以见于下述网址中的那些含氟聚合物：http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/dyneon_fluoropolymers/Home/Products_and_Solutions/Products/Fluoroplastics/PVDF，该网站内容在此以引用方式并入。

[0083] PVDF 可以包括 PVDF（均聚物）和 PVDF（共聚物）。PVDF（均聚物）可以包括 1,1-氟-乙烯的聚（偏二氟乙烯）。PVDF（均聚物）的化学结构是 $-\text{[CF}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$ ，其中 n 是大于 1 的整数。

[0084] PVDF（共聚物）可以包括具有 $-\text{[CF}_2\text{-CH}_2\text{]}_x\text{-[CF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)]}_y-$ 的化学结构的 HFP（六氟丙烯）-PVDF 共聚物，其中 x 和 y 独立地是整数。

[0085] 被接枝的聚合物（诸如 PVDF）的性质和特征影响干燥剂聚合物物质的性能和特征。例如，聚合物的接枝百分比（诸如聚偏二氟乙烯（PVDF）与苯乙烯相关的化合物，或任何其他合适的化合物）可能受到聚合物的结晶度的影响。例如，对于具有较低结晶度的聚合物（诸如 PVDF 共聚物），可以比具有较高结晶度的聚合物（诸如 PVDF 均聚物）更易于进行接枝。聚合物的接枝度（诸如苯乙烯接枝，其还可以被称为苯乙烯化（styrenization））与可以键合到接枝聚合物上的磺酸基团（或其任何衍生物或盐）的量有关。聚合物中的苯乙烯化合物越多，可以被键合的磺酸基团越多。正如上文提到的，磺酸基团对水具有高的亲和力，且因而决定了干燥剂聚合物物质的渗透蒸发特征（当然，其他因素也可以影响干燥剂聚合物物质的渗透蒸发特征）。根据一些实施方案，术语“晶体”可以指具有结构顺序的固体，诸如聚合物。结构顺序可以包括以规则的、周期性的方式排列的分子。结晶性即固体中的结构顺序，可以被检测，如通过衍射技术。材料（诸如聚合物）可以包括晶体区域和无定形（未显示出原子 / 分子的位置是长程有序的固体）区域。根据一些实施方案，术语“结晶度”可以指聚合物样品中的结晶性的部分的量（按体积计或按质量计）。“结晶聚合物”可以包括至少在其一些区域显示出结晶性的聚合物。

[0086] 可以使用不同的制剂（如，不同比的均聚物 / 共聚物）以便使结晶度最佳，且因而使干燥剂聚合物物质的接枝度、磺化和渗透蒸发性能最佳。均聚物 / 共聚物的比还可以影响机械性能和 / 或进行挤出的能力。例如，与如 100% 的共聚物相比，使用含有约 25% 的均聚物和 75% 的共聚物的混合物所产生的聚合物物质将呈现出具有更硬结构的中等程度的接枝能力。

[0087] 根据一些实施方案，接枝（诸如苯乙烯化）温度和苯乙烯化持续时间也影响干燥剂聚合物物质的性能和特征。

[0088] 根据一些实施方案，接枝（如苯乙烯化）百分比可以在 20% -50% 的范围内，如 25% -40%（wt）的范围内，且更具体为 33%（wt）。根据一些实施方案，苯乙烯化（接枝）温度可以在 20℃ -70℃ 的范围内，更具体地在 25℃ -60℃ 的范围内，如 25℃、40℃ 或 55℃。根据一些实施方案，苯乙烯化包括浸渍在 50% -100% 的苯乙烯（如甲苯中的 80% 的苯乙烯）内。

[0089] 在接枝聚合物之后，进行磺化以便产生聚合物物质的渗透蒸发特征。

[0090] 干燥剂聚合物物质可以通过聚（偏二氟乙烯）（PVDF）（如 PVDF 均聚物、共聚物或两者）的改性来生产，改性是通过辐射诸如 ‘γ’ 辐射，然后化学处理 PVDF 基础结构，结合

了苯乙烯的接枝,并然后引入磺酸基团以施行聚苯乙烯基团的磺化。这种工艺的产物是聚(偏二氟乙烯)-接枝-聚(苯乙烯磺化酸)(PVDF-g-PSSA)共聚物。

[0091] 现在参考图 1,图 1 阐释了描述制造干燥剂聚合物物质的一般工艺的流程 100。步骤 110 包括获得聚合物(如,呈固体形式,诸如粉末、颗粒或丸)或聚合物混合物/制剂,如 PVDF 均聚物、共聚物或其组合。步骤 120 包括处理聚合物,如,通过挤出或通过模制(诸如注射成型)以产生期望结构的聚合物物质 130(如,聚合物管或膜)。聚合物制剂和聚合物的处理最终决定了聚合物物质 130 的结晶性水平。步骤 140 包括聚合物物质 130 的活化,这有利于下述步骤中的接枝。活化影响物质的松密度(bulk),活化可以通过辐射聚合物物质 130(如,管或膜)或使用如过氧化物的化学活化来进行。通常为 γ 辐射的辐射形成了末端(通过去除氢原子形成的碳基),苯乙烯基团将在下一步骤中键合到该末端。步骤 150 包括具有适于被磺化的基团的化合物的接枝。这种化合物可以是包括苯乙烯的单体,其中苯乙烯适于被磺化。此过程包括将苯乙烯单体接枝到聚合物中,此过程还可以被称为苯乙烯化。苯乙烯单体键合到步骤 140 中形成的末端。在预定的温度或温度梯度下且持续预定的持续时间来进行诸如苯乙烯化步骤的接枝步骤(步骤 140),预定的温度或温度梯度和预定的持续时间以及聚合物物质 130 的结晶性水平决定了苯乙烯化水平。此步骤还包括聚合适于被磺化的化合物(诸如苯乙烯单体)以形成聚合物(诸如聚苯乙烯)。步骤 160 包括磺化适于被磺化的化合物(诸如苯乙烯基团)以产生干燥剂聚合物物质 170。流程图 100 显示了用于生产干燥剂聚合物物质 170 的工艺,干燥剂聚合物物质 170 可以包括干燥剂管或膜。如可从流程图 100 中看到的,步骤 120 包括处理聚合物(如,通过挤出或通过模制),在辐射步骤(步骤 140)、苯乙烯化步骤(步骤 150)和磺化步骤(步骤 160)之前进行步骤 120。令人惊奇地发现,在处理聚合物(步骤 120)之前进行辐射步骤(步骤 140)、苯乙烯化步骤(步骤 150)和磺化步骤(步骤 160)限制了可以被添加到聚合物上的苯乙烯和磺酸基团的量。换句话说,当苯乙烯化和磺化超过某一水平时,处理(如,挤出)是非常成问题的且通常是不可能的。根据本发明的一些实施方案,在辐射步骤(步骤 140)、苯乙烯化步骤(步骤 150)和磺化步骤(步骤 160)之前进行处理聚合物(如,通过挤出或通过模制)。此顺序可以使聚合物中的苯乙烯/磺酸的百分比增大,且因而增强了干燥剂聚合物物质的渗透蒸发性能。在苯乙烯磺酸已经存在于 **Teflon**[®] 中(作为与全氟乙烯醚磺酸酯(perfluorovinyl ether sulfonate)的共聚物)之后,挤出诸如 **Nafion**[®] 的已知的干燥物质。这限制了能够存在于 **Nafion**[®] 中的苯乙烯/磺酸的量,(因为添加的全氟乙烯醚磺酸酯基团越多,则其处理越困难),且因而限制了其渗透蒸发性能。此外,在 **Nafion**[®] 的情形中,在苯乙烯磺酸已经存在于共聚物中之后进行挤出导致更复杂的挤出过程,如处理温度高(通常为 300℃)且需要专门的设备以避免因“侵蚀”**Nafion**[®] 化学品造成的损坏。应注意,根据一些实施方案,本文公开的聚合物(诸如 PVDF)的处理是容易的且不要求像 **Nafion**[®] 处理中的特殊条件。此外,与 **Nafion**[®] 材料相反,类似 PVDF 的聚合物是碱性的且不昂贵。

[0092] 根据一些实施方案,当通过模制来处理聚合物以产生期望结构的聚合物物质(诸如管)时,获得了若干优势。模制过程可以改善干燥剂聚合物物质在期望的系统内的集成且同时还改善了物质的机械性能。例如,一个或多个连接器、结构支撑体和/或增强元件(诸如肋状物)或任何其他部件可以与干燥剂管一起被模制。此外,通过模制过程,可以由

聚合物化合物形成任何形状,如呼吸气体取样插管。

[0093] 现在参考图 2,图 2 阐释了描述在可以被称为“接枝(密实)途径”的工艺中制造干燥剂管的工艺方案(包括接枝过程)的示例的流程图。步骤 1 描述了获得作为原材料的 PVDF 和在 230℃下以受控的牵伸比进行挤出过程以产生 PVDF 管(当然,也可以以类似的方式产生不同于管的其他物质,如,诸如膜)。在步骤 2 中,将 PVDF 管密封在惰性气氛(诸如在氮气或氦气中)中并在低温下以 2.5Mrad 用量的 γ 辐射进行辐射,以产生辐射过的 PVDF(i-PVDF)管。步骤 3 描述了将苯乙烯接枝物结合入 i-PVDF 管中。在 55℃下,在苯乙烯(100%)中回流 i-PVDF 管 24 小时,通过 Soxhlet 在甲苯中洗涤 8 小时,且然后在室温(RT)(通常为 25℃)下在乙醇中进行洗涤以产生 PVDF-接枝-聚苯乙烯(PVDF-g-PS)管。步骤 4 描述了聚苯乙烯基团在 PVDF-g-PS 管上的碘化。在 RT 下,将 PVDF-g-PS 管浸渍在 0.5 摩尔(M)的在二氯乙烷中的氯磺酸中 24 小时,随后用二氯乙烷和蒸馏水洗涤产物 2 小时。此步骤产生未中和的聚(偏二氟乙烯)-接枝-聚(苯乙烯碘化酸)(PVDF-g-PSSA)管,该管然后在步骤 5 中,在 RT 下通过在 0.5M 的 KOH 中水解 16 小时来中和。

[0094] 施行了比较研究,以便评估 PVDF-g-PSSA 管的性能并将其与 Nafion®管的性能进行比较。此研究的结果概述在下面的表 1 中。

[0095] 表 1:PVDF-g-PSSA 管的性能与 Nafion®管的性能的比较

[0096]

测试	温度(℃)	RH(相对湿度[%])	PVDF-g-PSSA 管	中和的 PVDF-g-PSSA 管	Nafion®
吸水率[%]	22	34	261.5	395.5	22
渗漏[μL/分钟]	22	34	10.08	10.08	10.08
ΔCO_2	23	55	1	1	1
水蒸发[μL/小时]	22	34	292	352	155
蒸气渗透[μL/小时]	22	34	在阱(trap)中没有明显的水	在阱中没有明显的水	151

[0097] 对本文测试的管来说,内径:1.0±0.1 毫米(mm);外径:1.24±0.02mm;长度是 50mm。

[0098] 如表 1 所示,评估了每一种类型的管(PVDF-g-PSSA、中和的(诸如 Na)PVDF-g-PSSA 和 Nafion®)的下面 5 个因素:

- [0099] 1. 吸水率[%];
- [0100] 2. 渗漏[微升/分钟];
- [0101] 3. ΔCO_2 (二氧化碳的变化)
- [0102] 4. 水蒸发[微升/小时]
- [0103] 5. 水蒸气渗透[微升/小时]

[0104] 在特定的温度[℃]和相对湿度(RH)[%]下测试了这 5 个因素。

[0105] 通过在 RT 下,将管浸没在蒸馏水中 24 小时(或在沸水中 2 小时)并检查重量增加[%]来进行吸水率测量。增加得越大,管能够吸收的水越多。

[0106] 通过使管连接至差示压力计,在管内产生真空并监测压力随时间的变化来施行渗漏测量。将结果转换成微升/分钟,结果标示了管在阻止诸如空气的气体进入或离开管方面的性能。正如本文中提到的,具有良好气体阻止特征的管是优选的,这是因为在测量过程

中,该管维持气体成分的浓度。

[0107] 通过使已知浓度(如 5%)的 CO_2 流过带膜的和不带膜的(诸如管膜)测量设备并比较测量时的 CO_2 浓度来施行 ΔCO_2 测量。两种 CO_2 浓度读数(带膜的和不带膜的)之间的差表示渗漏出系统或从系统中“散逸”的 CO_2 的量。

[0108] 通过将水捕集在密闭的管内并在某一时段后称重管来施行水蒸发测量。重量降低表示水从管中蒸发。

[0109] 通过使 35°C 的湿气流过管并在阱内捕集剩余的冷凝出的水(如果留下的话)来施行水蒸气渗透测量。阱内的水的量表示管没有吸收/渗透蒸发的水蒸气的量。换句话说,阱内的水越多,管没有吸收/渗透蒸发的水蒸气越多。

[0110] 下面是令人惊奇的发现(正如概述在表 1 中的):

[0111] -PVDF-g-PSSA 管显示出比 **Nafion®** 管明显好(高)的吸水率。

[0112] -PVDF-g-PSSA 管显示出比 **Nafion®** 管好(高)的水蒸发速率。

[0113] -PVDF-g-PSSA 管显示出比 **Nafion®** 管好的水蒸气渗透性能(与 **Nafion®** 管中的 151[微升/小时]相反,0 迹象的水蒸气渗透)。

[0114] -同时发现了 PVDF-g-PSSA 管并没有显示出任何 CO_2 阻透性的降低。换句话说,在使用过程中很明显基本上没有从管中损失 CO_2 ,且因此,PVDF-g-PSSA 管可以用于,如呼吸气体测试中的 CO_2 分析。

[0115] 正如可以从上面的表 1 中看到的,PVDF-g-PSSA 管(呈其两种形式,中和的和未中和的)证明了比 **Nafion®** 管好的水渗透蒸发结果。而且,每 1 小时连续地进行渗漏测试,同时进行蒸气渗透测试。发现 PVDF-g-PSSA 管的渗漏几乎保持在 0,即使在蒸气测试 8 小时之后。换句话说, PVDF-g-PSSA 管促进了水渗透蒸发,同时保持其他气体组分,诸如 CO_2 ,且因此允许可靠的气体(诸如呼吸气体)分析。

[0116] 虽然中和的(如,Na 中和的,诸如通过使用 SO_3Na)PVDF-g-PSSA 管显示出比未中和的 PVDF-g-PSSA 管好的水渗透性,但是两种管都显示出用于进行气体(诸如呼吸气体)干燥剂管应用的足够的性能。另一方面,未中和的 PVDF-g-PSSA 管比 Na PVDF-g-PSSA 管呈现出好的机械性能。

[0117] 而且,在湿度条件下, PVDF-g-PSSA 管吸收一定量的水,这又改善了它们的机械性能(如,挠性增强)。根据一些实施方案,考虑到优良的机械性能和以下事实:两种类型在蒸气渗透测试中均显示出类似的性能,所以未中和的膜可以被认为更有利的。

[0118] 控制接枝度的其中一个关键参数是结晶度。PVDF 共聚物的结晶度越大,其吸收苯乙烯单体的能力越弱,苯乙烯单体参与接枝过程。结晶度的控制可以按照下述方式进行,当相对于结晶灵敏度改变材料制剂时:如,均聚物或共聚物或其混合物,以及当用不同的冷却介质和介质温度改变冷却速率时:冷却介质如,水、空气、油。下面的表 2 显示了由共聚物、均聚物或其混合物制得的 PVDF-g-PSSA 管的结果(包括化学反应中和渗透蒸发作用过程中的尺寸稳定性)。苯乙烯化反应发生在 55°C 下以及还发生在室温(25°C)下。

[0119] 表 2:与 PVC 管和 **Nafion®** 管的性能相比较的不同方式制备的类型的 PVDF-g-PSSA 管的性能

[0120]

测试	PVC 管	Nafion®	PVDF-g- PSSA 管 (55℃ 时 的共聚物)	PVDF-g- PSSA 管 (25℃ 时 的共聚物)	PVDF-g- PSSA 管 (55℃ 时 的均聚 物)	PVDF-g- PSSA 管 (55℃ 时 的均聚物 和共聚物)	PVDF-g- PSSA 管 (25℃ 时的 均聚物和共 聚物)
----	----------	---------	--	--	--	--	--

[0121]

接枝度[%]	-	-	132	60	30	35	28
吸水率[%]	-	22	260	60	15	65	22
渗漏[μL/分钟]	0	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
ΔCO ₂	-	1	1	1	1	1	1
水蒸发[μL/小时]	-	155	260	230	43	155	102
蒸气渗透[μL/小时] (来自 PVC 的 Δ)	433 (0)	151 (282)	阱中没有 明显的水	145 (288)	305 (128)	159 (274)	194 (239)
由于化学反应 导致的厚度变 化[%]	-	-	146	60	6	45	12.5
由于化学反应 导致的直径变 化[%]	-	-	97	60	9	37	15
由于渗透蒸发 作用导致的厚 度变化[%]	-	-	42	36	3	25	11
由于渗透蒸发 作用导致的直 径变化[%]	-	-	15	14	3	13	10

[0122] 表 3 概述了聚氯乙烯 (PVC) 管和六种类型的 PVDF-g-PSSA 管的试验结果：

[0123] 1. PVDF-g-PSSA 共聚物，其中苯乙烯化在 55℃ 下进行；

[0124] 2. PVDF-g-PSSA 共聚物，其中苯乙烯化在 25℃ 下进行；

[0125] 3. PVDF-g-PSSA 均聚物，其中苯乙烯化在 55℃ 下进行；

- [0126] 4. PVDF-g-PSSA 均聚物和共聚物,其中苯乙烯化在 55℃下进行 ;
- [0127] 5. PVDF-g-PSSA 均聚物和共聚物,其中苯乙烯化在 25℃下进行 ;以及
- [0128] 6. **Nafion®**。
- [0129] 评估了下面 10 个因素 :
- [0130] 1. 接枝度 [%] ;
- [0131] 2. 吸水率 [%] ;
- [0132] 3. 渗漏 [微升 / 分钟] ;
- [0133] 4. ΔCO_2 (二氧化碳的变化) ;
- [0134] 5. 水蒸发 [微升 / 小时] ;
- [0135] 6. 水蒸气渗透 [微升 / 小时] 和来自 PVC 测量的 Δ (差) ;
- [0136] 7. 由于化学反应 (苯乙烯化和磺化) 导致的厚度变化 [%] ;
- [0137] 8. 由于化学反应 (苯乙烯化和磺化) 导致的直径变化 [%] ;
- [0138] 9. 由于渗透蒸发作用导致的厚度变化 [%] ;以及
- [0139] 10. 由于渗透蒸发作用导致的直径变化 [%] 。
- [0140] 在 23℃的温度和 50%的相对湿度 (RH) 下测量这些参数。
- [0141] 下面是令人惊奇的发现 :
- [0142] 下面的管的吸水率类似于或高于**Nafion®**的吸水率 :
- [0143] PVDF-g-PSSA 共聚物,其中苯乙烯化在 55℃下进行 ;PVDF-g-PSSA 共聚物,其中苯乙烯化在 25℃下进行 ;PVDF-g-PSSA 均聚物和共聚物,其中苯乙烯化在 55℃下进行 ;以及 PVDF-g-PSSA 均聚物和共聚物,其中苯乙烯化在 25℃下进行。
- [0144] 下面的管的水蒸发类似于或高于**Nafion®**的水蒸发 :
- [0145] PVDF-g-PSSA 共聚物,其中苯乙烯化在 55℃下进行 ;PVDF-g-PSSA 共聚物,其中苯乙烯化在 25℃下进行 ;以及 PVDF-g-PSSA 均聚物和共聚物,其中苯乙烯化在 55℃下进行。
- [0146] 与在 55℃下所获得接枝度相比,在较低的接枝温度诸如 25℃,接枝度达到较低的水平 (这还可以造成较低量的磺基)。然而,即使较低的接枝温度诸如 25℃,管的性能对水渗透蒸发目的来说是可接受的,且在一些情形中, (PVDF-g-PSSA) 管 (25℃时的共聚物) 的性能远好于 Nation 的性能。
- [0147] 根据本发明的另外的 / 可选择的实施方案,本文提供了一种监测和 / 或控制聚苯乙烯的接枝度的方法。这可以通过以下方式来实现 :例如通过调整共聚物与均聚物之间的 PVDF 材料的组合、改变 (如,减少) 聚苯乙烯预期和接枝工艺的持续时间和 / 或改变 / 优化以挤出方式制造管的期间的冷却过程 (如,图 2 的步骤 1)。现在参考图 3,图 3 显示了描述反应温度和结晶度 (% 晶体) 可以如何控制接枝度 (% DOG) 的流程图。接枝度 (% DOG) 随结晶度 (% 晶体) 的减小而增大。对给定的结晶度 (% 晶体) 来说,升高温度增大了接枝度 (% DOG)。
- [0148] 根据情况和目的,可以选择特定的干燥剂聚合物物质和制造条件。根据本发明的另外的 / 可选择的实施方案,本文提供了一种通过确定 PVDF-g-PSSA 管的长度来控制 PVDF-g-PSSA 管的性能 (如,吸水率、水蒸气渗透或任何其他类型的性能) 的方法。
- [0149] 根据一些实施方案,可以在聚合物物质的特定区域进行接枝,而其他区域可以维持未接枝 (如,但不限于,通过封闭 (block) 聚合物物质的不期望进行接枝的区域)。因此,

由本发明的一些实施方案的范围覆盖的聚合物物质可以包括含有接枝区域（如，与 PSSA 接枝）和未接枝区域的聚合物物质。这可以允许，如控制干燥剂聚合物物质的渗透蒸发性能，但可以用于任何其他应用。

[0150] 气体干燥剂管的机械性能

[0151] 下面的表 3 显示了与 Nafion® 管的机械性能相比较的 PVDF-g-PSSA 管的机械性能。

[0152] 详细描述在下面的表中的机械性能获取自用 Instron 万能试验机根据 ASTM D638 以 25mm/ 分钟的拉伸速率对管试样进行的拉伸测试的输出结果 (output)。基于比较的目的，表中所有的值都被归一化。

[0153] 表 3 : 与 Nafion® 管的机械性能相比较的 PVDF-g-PSSA 管的机械性能

[0154]

管样品类型	极限拉伸强度[MPa]	杨氏模量[MPa]	极限伸长率[%]
Nafion®管	20.2	152.8	81
PVDF-g-PSSA 管 (共聚物, 55°C)	25.6	281.3	362

[0155] 根据一些实施方案，术语“极限拉伸强度”可以指材料破裂或永久性变形时的应力（每单位面积施加的力的平均量）。拉伸强度是体积性能，且因此并不取决于测试试样（诸如管）的尺寸（诸如长度或宽度）。极限拉伸强度被归一化到壁厚。

[0156] 根据一些实施方案，术语“杨氏模量”可以指弹性（如，各向同性的）材料的刚性的量度（弹性体对因施加力引起的变形的抵抗力）。杨氏模量被归一化到壁厚。

[0157] 根据一些实施方案，术语“极限伸长率”可以指应变至断裂的百分比。

[0158] 可以从表 3 中看到，与 Nafion® 管相比，PVDF-g-PSSA 管更坚韧、更刚性且更不易脆。

[0159] B) 气体干燥剂膜 - “共混（密实）途径”

[0160] 根据一些实施方案，提供了一种干燥剂聚合物物质，其包括含有两种或更多种聚合物的多相聚合物组合物，其中两种或更多种聚合物中的至少一种包括磺基，其中该物质具有对液体的渗透性，这取决于液体的极性，其中渗透性随极性增大而增强。例如，聚合物物质可以呈现出对水（其是极性化合物）比对 CO₂（其基本上是非极性化合物）更好的渗透性。

[0161] 术语“多相聚合物”或“多相聚合物组合物”可以指存在至少两种相：连续量或基体相和为分布在基体相中的分散相的另一相。此分散相可以是不连续的（诸如分散的岛）或可以是共连续相（诸如，其中分散的岛聚结成较大的岛）。

[0162] 根据一些实施方案，术语“共连续相”结构可以指以使两种相在整个材料的至少一部分中保持基本上连续的方式相缠绕的两种或更多种相。此形态可以类似于浸泡在水中的海绵的形态，其中海绵和水都形成连续系统。

[0163] 根据一些实施方案，提供了一种包括具有基本上多相结构（如，共连续相结构）的两种或更多种聚合物的干燥剂聚合物物质，诸如，但不限于，膜或管，其中两种或更多种聚合物中的至少一种包括下述基团，诸如苯基，该基团能够被磺化。这种基团的示例可以包括苯乙烯或其任何衍生物。这种聚合物可以包括，如聚苯乙烯 (PS) 和 / 或苯乙烯共聚物，诸

如苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯 (SEBS) 或其任何衍生物。

[0164] 根据一些实施方案,干燥剂聚合物物质还包括适于产生选择性的水(蒸气或液体)传输的任何材料,尤其是,但不限于,磺酸类型的物质。这种干燥剂聚合物物质的示例是聚(偏二氟乙烯)/聚苯乙烯磺化酸(PVDF/PSSA)和聚(偏二氟乙烯)/苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯磺化酸(PVDF/SEBS-SA)。可以替代PVDF使用或除了PVDF之外还可以使用的其他聚合物包括聚丙烯-均聚物(PP-homo)、聚丙烯-无规共聚物(PP-raco)、中等密度聚乙烯(MDPE)或任何其他合适的聚合物。根据一些实施方案,产生了形成多相结构的聚合物中的至少一种(诸如PVDF)。

[0165] 应注意,两种聚合物之间的符号“/”(正斜杠)表示两种聚合物适于形成或基本上形成多相的相结构(诸如共连续的相结构)。这不同于两种聚合物之间的符号“g”(接枝),这表示其中一种聚合物被接枝到另一种聚合物中。

[0166] 根据一些实施方案,可以通过以下方式产生干燥剂聚合物物质:用相容性试剂使两种或更多种聚合物和/或共聚物(诸如PVDF与聚苯乙烯(PS)和/或苯乙烯共聚物,诸如苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS))物理共混,然后形成期望的形式,诸如管或膜(如,通过挤出或通过模制,诸如注射成型),接着进行磺化以产生干燥剂聚合物物质。此工艺在此可以被称作“共混(密实)途径”。例如,可以按照下述方式产生聚(偏二氟乙烯)/聚苯乙烯磺化酸(PVDF/PSSA)管,如:

[0167] i) 用添加的独特的相容性试剂将PVDF与聚苯乙烯(PS)(或苯乙烯共聚物)物理共混成基本上均匀的共混物化合物;

[0168] ii) 通过挤出产生管;以及

[0169] iii) 应用磺化工艺以产生PVDF/PSSA干燥剂管。

[0170] 接着,洗涤并干燥此产物,如干燥1天。

[0171] PVDF与PS是基本上不相溶的材料(不能混合形成均匀溶液的材料)。可能是因此缺陷,所以磺化PVDF与PS的混合物的尝试失败了。令人惊奇地发现,当添加合适的相容性试剂(诸如,聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或甲基丙烯酸甲酯丁二烯苯乙烯(MBS))时,形成了PS共连续相并实现了磺化工艺。

[0172] 通常来说,“共混(密实)途径”过程包括三个主要步骤:

[0173] i) 用相容性试剂将两种或更多种聚合物和/或共聚物(诸如,PVDF与聚苯乙烯(PS)和/或苯乙烯共聚物,诸如苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS))混合成基本上均匀的共混物化合物;

[0174] ii) 处理聚合物混合物以产生期望的形式,诸如管(如,通过挤出或通过模制,诸如注射成型);以及

[0175] iii) 应用磺化工艺以产生干燥剂管。

[0176] 现在参考图4,图4阐释了描述制造干燥剂聚合物物质的一般工艺的流程图400。步骤410包括用相容性试剂混合两种或更多种聚合物和/或共聚物,其中两种或更多种聚合物中的至少一种包括能够被磺化的基团(如,混合PVDF与聚苯乙烯(PS)和/或苯乙烯共聚物,诸如苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS))。混合物可以形成基本上多相的聚合物组合物(诸如共连续相结构组合物)。步骤420包括处理聚合物,如通过挤出或通过模制(诸如注射成型)以产生期望结构的聚合物物质430(例如,聚合物管或聚合物膜)。步骤

460 包括磺化能够被磺化的基团,诸如苯乙烯基以产生干燥剂聚合物物质 470。流程图 400 显示了制造干燥剂聚合物物质 470 的工艺,其可以包括干燥剂管或膜。

[0177] 开发了两种类型的化合物:

[0178] (i)PVDF/PS/PMMA-70/20/10(70% PVDF/20% PS/10% PMMA),

[0179] (ii)PVDF/SEBS(KRATON)/MBS(PARALOID 相容性试剂)-49/49/2

[0180] (49% PVDF/49% SEBS/2% MBS)。

[0181] 发现了两种化合物(a和b)表现为与共连续的PS相部分相溶的共混物,这与本文中提到的PVDF-g-PSSA共聚物起到类似的质子交换作用。这些化合物易于被磺化以获得水蒸气渗透蒸发性能。磺化可以通过,如二氯乙烷中0.5M的氯磺酸来只进行1小时。

[0182] 下面的表4中提供了对由化合物a和b制成的膜实施的结果,并与PVDF膜和PVDF-g-PSSA膜(在被转变成渗透蒸发管的形式之前)进行比较。PVDF-g-PSSA、70% PVDF/20% PS/10% PMMA和49% PVDF/49% SEBS/2% MBS的水蒸气透过性明显好于PVDF的水蒸气透过性。

[0183] 表4:不同膜材料的水蒸气透过性

[0184]

膜材料	水蒸气透过性 [g/A*天]
PVDF	22
PVDF-g-PSSA(55℃时的共聚物苯乙烯化)	884
70% PVDF/20% PS/10% PMMA	1000
49% PVDF/49% SEBS/2% MBS	980

[0185] 在证明了共混物的膜(膜(film))的可行性之后,由70% PVDF/20% PS/10% PMMA的共混物和49% PVDF/49% SEBS/2% MBS的共混物来制造管。在与纯共聚物管相同的条件下,在挤出机中处理两种共混物。

[0186] 下面的表5显示了与PVDF-g-PSSA管、Nafion®管和PVC管的性能相比较的共混的管,70% PVDF/20% PS/10% PMMA管、49% PVDF/49% SEBS/2% MBS管的性能。

[0187] 表5:与Nafion®管和PVC管的性能相比较的PVDF-g-PSSA管、PVDF/PS/PMMA管、PVDF/SEBS/MBS管的性能

[0188]

测试	PVC 管	Nafion® 管	PVDF-g-PSSA 管 (55℃时的共聚物)	PVDF/PS/PMMA 管	PVDF/SEBS/MBS 管
吸水率[%]	-	22	260	-	-
渗漏 [μL/分钟]	0	0-10	0-10	0-10	0-10
ΔCO ₂	-	1	1	1	1
水蒸发[μL/小	-	155	260	170	211

[0189]

时]					
蒸气渗透[μL/ 小时](来自 PVC的Δ)	433	151 (282)	阱中没有明显的水	147 (285)	125 (308)

[0190] 如表 5 所示,对每一种类型的管(PVDF-g-PSSA 管、PVDF/PS/PMMA 管、PVDF/SEBS/MBS 管、Nafion®管和 PVC 管)评估了下面 5 个因素(按照上述方法):

[0191] 1. 吸水率[%];

[0192] 2. 渗漏[微升/分钟];

[0193] 3. ΔCO₂(二氧化碳的变化);

[0194] 4. 水蒸发[微升/小时];以及

[0195] 5. 水蒸气渗透[微升/小时]。

[0196] 在 23℃的温度和 50%的相对环境湿度(RH)下测量了这些参数。

[0197] 从详细描述在表 5 中的结果可以看出,70% PVDF/20% PS/10% PMMA 管和 49% PVDF/49% SEBS/2% MBS 管的水蒸发性能比 Nafion®管的水蒸发性能好。70% PVDF/20% PS/10% PMMA 管和 49% PVDF/49% SEBS/2% MBS 管的蒸气渗透和 ΔCO₂ 性能接近 Nafion®管的蒸气渗透和 ΔCO₂ 性能。

[0198] 应注意,在 Nafion®的情形中,例如,共聚物(Teflon®与全氟乙烯醚磺酸酯)的粘度和处理温度高(处理温度约 300℃)。这限制了可以被添加到共聚物上的官能团(诸如磺基)的量(更多的磺基将进一步增大粘度并升高处理温度)。根据本发明的一些实施方案,处理温度(诸如图 1 中的步骤 120 和图 4 中的步骤 420)可以显著低于 300℃,如在 180℃-230℃的范围内。根据本发明的一些实施方案,在处理(如,图 1 中的步骤 120 和图 4 中的步骤 420)之后进行磺化(如,图 1 中的步骤 160 和图 4 中的步骤 460),且因而没有限制磺化的量且可以达到约 100%。

[0199] 还应注意,用于制备 Nafion®的共聚物(Teflon®与全氟乙烯醚磺酸酯),即使当被中和时,其对处理设备(尤其是带金属的处理设备)也是非常反应性的(甚至是侵蚀性的)。根据本发明的一些实施方案,相比之下,用于制备干燥剂聚合物物质的聚合物对处理设备是基本上非反应性的。

[0200] 气体干燥剂管的机械性能

[0201] 下面的表 6 显示了与 Nafion®管的机械性能相比较的 PVDF/SEBS/MBS 管的机械性

能。

[0202] 详细描述在下面的表中的机械性能获取自 Instron 万能试验机根据 ASTM D638 以 25mm/ 分钟的拉伸速率对管试样进行的拉伸测试的输出结果。出于比较的目的,表中所有的值都被归一化。

[0203] 表 6 :与Nafion®管的机械性能相比较的共混(密实)途径管的机械性能

[0204]

管样品类型	极限拉伸强度[MPa]	杨氏模量[MPa]	极限伸长率[%]
Nafion®管	20.2	152.8	81
PVDF/SEBS/MBS ‘密实共混’管	18.5	105.6	93

[0205] 从表 6 中可以看出,“密实混合”管的机械性能与Nafion®管的机械性能在相同的数量级上。正如本文中描述的,根据一些实施方案,可以例如通过使支撑体区域和 / 或增强元件(诸如肋状物)与管一起模制来改善管的机械性能。支撑体区域可以从结构上支撑管。

[0206] C) 干燥剂聚合物物质 - “多孔途径”

[0207] 根据一些实施方案,本发明提供了一种设计用于通过渗透蒸发工艺从诸如空气和 CO₂ 的极性较低的气体中选择性地去除诸如水的极性流体的耐用的、高性能的物质(诸如膜或管)。根据一些实施方案,这种物质(其可以在本文中被称作脱水物质或干燥剂物质)可以包括含有支撑体构件的复合膜,通常为支撑体聚合物膜(诸如支撑体膜或支撑体管),其内以受控的比结合了既具有正电荷官能性又具有负电荷官能性的交联共聚物以得到期望的选择性和通量。通过改变带电基团的比和结合入支撑体构件中的共聚物的量,可以控制通量和选择性以便使用在特定的应用中。

[0208] 应注意,术语“膜”和“管”可以互换地使用。还应注意,术语“脱水”和“干燥(drying)/干燥剂(dryer)”可以互换地使用。

[0209] 根据一些实施方案,术语“交联”或“交联的”可以包括支化点,不同的链从支化点发散。

[0210] 可以用于产生气体(诸如空气)脱水物质的用于支撑体聚合物(作为支撑体膜)的优选的材料包括聚砜(PSU)和聚醚砜(PES)。

[0211] 在一个方面,本发明提供了一种复合膜,其包括:

[0212] (a) 支撑体构件,其具有延伸穿过支撑体构件的多个孔(或微通道),以及

[0213] (b) 交联共聚物,其包括(i) 阳离子单体和阴离子单体和 / 或(ii) 两性离子单体,交联共聚物填充支撑体构件的孔,交联共聚物具有对流体的渗透性,这取决于流体的极性,其中渗透性随极性增大而增强。

[0214] 根据一些实施方案,术语“阴离子”或“阴离子的”可以指带负电荷的离子。

[0215] 根据一些实施方案,术语“阳离子”或“阳离子的”可以指带正电荷的离子。

[0216] 根据一些实施方案,术语“两性离子”或“两性离子的”可以指能够同时具有正电荷和负电荷的化合物。该化合物的总的净电荷可以是 0(电中性的)。

[0217] 根据本发明的一些实施方案,在复合膜中,交联共聚物横向填充支撑体构件的孔,即基本上垂直于穿过复合膜的流的方向。就“填充”而言,其意指在使用中,穿过复合膜的基本上所有的流体必须穿过交联共聚物。支撑体构件的孔包含满足此条件的这种量的交联

共聚物,这样的支撑体构件被认为是被填充的。假设满足流体穿过交联共聚物的条件,那么不需要支撑体构件的空隙容积完全被交联共聚物占据。

[0218] 在一个优选的实施方案中,空气脱水膜可以是涂覆丙烯酰氨基-甲基-丙烷磺酸酯 (AMPS) 的聚砜中空纤维膜,或涂覆聚乙烯醇的聚砜膜,或涂覆聚乙烯醇的聚醚砜 (PES) 膜。

[0219] 根据本发明的一些实施方案使用的空气脱水膜实现了选择性地去除水蒸气,同时并不显著改变进料流中存在的氧气和氮气的相对浓度。

[0220] 交联共聚物提供了复合膜在渗透蒸发分离中的分离功能,且交联共聚物通常在诸如水的极性溶剂的存在下发生溶胀。在一些实施方案中,交联共聚物是水凝胶。支撑体构件为交联共聚物提供了机械强度,且当交联共聚物是可溶胀的时,支撑体构件妨碍交联共聚物的溶胀。

[0221] 优选地,将交联共聚物锚固在支撑体构件内。术语“锚固的”预期意指交联共聚物被固定在支撑体构件的孔内,但该术语并不必须受限于交联共聚物被化学键合到支撑体构件的孔的意思。通过被支撑体构件的结构元件缠住和缠绕而施加到其上的物理限制可以固定交联共聚物,而实际上不会化学接枝到支撑体构件,尽管在一些实施方案中,交联共聚物可以被接枝到支撑体构件的孔的表面。

[0222] 当使用在本文中时,术语“阳离子型/阴离子型共聚物”指用阳离子单体和阴离子单体制备的共聚物。就阳离子单体而言,其意指具有正电荷的单体或具有可以被离子化以形成正电荷的基团的单体。类似地,就阴离子单体而言,其意指带负电荷的单体或具有可以被离子化以形成负电荷的基团的单体。复合膜的性能主要由锚固在支撑体构件的孔内的共聚物的性质决定。共聚物内存在的阴离子位和阳离子位导致共聚物内的分子内相互作用增大,这导致当共聚物在极性流体的存在下发生溶胀时更紧凑的共聚物结构。此紧凑性质有助于增强复合膜的选择性,因为此紧凑性质提供了流体必须通过的更密实的共聚物结构。复合膜的选择性也通过支撑体构件的存在而得到增强,因为除了提供机械强度外,支撑体构件还限制了锚固的共聚物的溶胀,这再次增大了共聚物的密度。

[0223] 根据本发明的一些实施方案使用的阴离子单体优选是水溶性的,尽管可以使用显示很小的水溶解度或无水溶解度的阴离子单体。优选的阴离子单体包括不饱和羧酸或其盐或酐,以及不饱和磺酸或其盐或酐。不饱和的阴离子单体可以包含一个或超过一个的碳-碳双键。

[0224] 合适的阴离子单体的示例可以包括含有磺基的阴离子,诸如磺酸或其盐,诸如 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、2-丙烯-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸。阴离子单体的其他示例(其可以或不可以与包括磺基的阴离子一起使用)可以包括丙烯酸、2-乙酰氨基丙烯酸、反式-3-苯甲酰丙烯酸、2-溴代丙烯酸、3-氯代丙烯酸、反式-3-(4-氯苯甲酰基)丙烯酸、2,3-二氯丙烯酸、3,3-二氯丙烯酸、3,3-二甲基丙烯酸、呋喃基丙烯酸、甲基丙烯酸、2-苯基丙烯酸、反式-3-(3-吡啶基)丙烯酸、三氯丙烯酸、2-(三氟甲基)丙烯酸、丙炔酸(丙炔酸(propionic acid))、苯基丙炔酸、巴豆酸、异巴豆酸、3-溴-2-丁烯酸、2-氯-2-丁烯酸、3-氯-2-丁烯酸、2,3-二溴-4-氧代-2-丁烯酸、2,3-二氯-4-氧代-2-丁烯酸、2,3-二甲基-2-丁烯酸、2-乙基-2-丁烯酸、反式-2-甲基-2-丁烯酸(惕各酸)、顺式-2-甲基-2-丁烯酸(当归

酸)、4-氧代-4-苯基-2-丁烯酸、2-苯基-2-丁烯酸、4,4,4-三氟-3-甲基-2-丁烯酸、3-丁烯酸、2-羟基-4-苯基-3-丁烯酸、2-甲基-3-丁烯酸、2-丁炔酸(丁炔酸)、2-戊烯酸、4-羟基-2-戊烯酸、2-甲基-2-戊烯酸(反式)、4-羟基-3-戊烯酸、4-戊烯酸、2,2-二甲基-4-戊烯酸、3-甲基-4-戊烯酸、2,4-戊二烯酸、2-戊炔酸、4-戊炔酸、2-己烯酸、2-乙基-2-己烯酸、3-己烯酸、2-乙酰基-5-羟基-3-氧代-4-己烯酸(脱水酸)、5-己烯酸、2,4-己二烯酸(山梨酸)、1-己烯-1-基硼酸、5-己炔酸、莽草酸、6-庚烯酸、2,6-庚二烯酸、6-庚炔酸、2-辛烯酸、反式-1-辛烯-1-基硼酸、富马酸、溴代-富马酸、氯代-富马酸、二羟基富马酸、二甲基富马酸(dimethylfumaric acid)、富马酸一乙酯、甲基富马酸、马来酸、溴代马来酸、氯代马来酸、二氯马来酸、二羟基马来酸、二溴马来酸、马来酰胺酸、柠康酸、戊烯二酸、3-甲基-2-戊二烯酸、衣康酸、粘康酸、粘溴酸、粘氯酸、乙炔二羧酸、苯乙烯基醋酸、3-丁烯-1,1-二羧酸、乌头酸、3-丁烯-1,2,3-三羧酸、2-丙烯酰氨基羟基乙酸、甲基丙烯酸2-磺乙酯、丙烯酸3-磺丙酯、甲基丙烯酸3-磺丙酯、3-乙烯基苯甲酸、4-乙烯基苯甲酸、反式-2-(4-氯苯基)乙烯基硼酸、反式-2-(4-氟苯基)乙烯基硼酸、反式-2-(4-甲基苯基)乙烯基硼酸、2-乙烯基苯基硼酸、4-乙烯基苯基硼酸、乙烯基膦酸、磷酸单丙烯酰氧基乙酯、肉桂酸、 α -乙酰氨基肉桂酸、 α -溴代肉桂酸、2-溴代肉桂酸、3-溴代肉桂酸、4-溴代肉桂酸、3-溴-4-氟肉桂酸、4-溴-2-氟肉桂酸、5-溴-2-氟肉桂酸、2-羧基肉桂酸、2-氯代肉桂酸、3-氯代肉桂酸(顺式)、4-氯代肉桂酸(反式)、4-氯-2-氟肉桂酸、反式-2-氯-6-氟肉桂酸、反式-2,4-二氯肉桂酸、3,4-二氯肉桂酸、反式-2,4-二氟肉桂酸、反式-2,5-二氟肉桂酸、反式-2,6-二氟肉桂酸、反式-3,4-二氟肉桂酸、反式-3,5-二氟肉桂酸、2,3-二甲氧基肉桂酸、2,4-二甲氧基肉桂酸、2,5-二甲氧基肉桂酸、3,4-二甲氧基肉桂酸、3,5-二甲氧基肉桂酸(反式)、3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂酸、4,5-二甲氧基-2-硝基肉桂酸、 α -乙基-顺式-肉桂酸、 α -氟代肉桂酸、2-氟代肉桂酸、反式-3-氟代肉桂酸、4-氟代肉桂酸、4-甲酰基肉桂酸、2-羟基肉桂酸、3-羟基肉桂酸、4-羟基肉桂酸、3-羟基-4-甲氧基-反式-肉桂酸、4-羟基-3-甲氧基-反式-肉桂酸、4-异丙基-反式-肉桂酸、2-甲氧基肉桂酸、3-甲氧基肉桂酸(反式)、4-甲氧基肉桂酸(反式)、 α -甲基肉桂酸、3,4-(亚甲基二氧基)肉桂酸、4-甲基-3-硝基肉桂酸、 α -甲基-3-硝基肉桂酸、 α -甲基-4-硝基肉桂酸、2-硝基肉桂酸、3-硝基肉桂酸(反式)、4-硝基肉桂酸(反式)、2,3,4,5,6-五氟肉桂酸、2-(三氟甲基)肉桂酸、3-(三氟甲基)肉桂酸、反式-4-(三氟甲基)肉桂酸、2,3,4-三氟肉桂酸、3,4,5-三氟肉桂酸、3,4,5-三甲氧基肉桂酸(反式)、2,4,6-三甲基肉桂酸(顺式)以及它们的相应的酐或盐。

[0225] 阳离子单体也优选是水溶性的,尽管还可以使用显示出很小的水溶解度或无水溶解度的阳离子单体。阳离子单体可以是带正电荷的,或它们可以具有诸如胺的基团,这些基团在水中被部分质子化以形成铵基团。优选的阳离子单体包括不饱和的胺和不饱和的铵盐。不饱和的阳离子单体可以包含一个或超过一个的碳-碳双键。

[0226] 合适的阳离子单体的示例可以包括具有铵基(NH_4^+)(或其盐或衍生物)的阳离子,诸如4-乙烯基苄胺、3-(丙烯酰氨基丙基)三甲基铵盐、[2-(丙烯酰氧基)乙基](4-苯甲酰基苄基)二甲基铵盐、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵盐、二烯丙基二甲基铵盐、[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲基铵盐、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵盐、氯丙炔胺、乙烯基苄基三甲基铵盐。阳离子单体的其他示例(其可以或不可以与具有铵基的

阳离子一起使用)可以包括烯丙基胺、N-烯丙基苯胺、烯丙基环己胺、烯丙基环戊胺、烯丙基甲胺、N-丙烯酰基三(羟甲基)胺、N-叔戊基-1,1-二甲基烯丙基胺、N-叔戊基-1,1-二甲基炔丙胺、二烯丙基胺、3,3'-二烯丙基-氧代-二异丙醇胺、1,1-二乙基炔丙胺、N-乙基-2-甲基烯丙基胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、1-乙炔基环己胺、香叶基胺、N-甲基烯丙基胺、炔丙胺、乙烯胺、[2-(丙烯酰氧基)乙基](4-苯甲酰基苄基)二甲基铵盐、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵盐、甲基丙烯酸2-氨乙酯盐酸盐、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺盐酸盐、2-(N,N-二甲基氨基)乙基丙烯酸酯二甲基盐、2-(N,N-二甲基氨基)乙基丙烯酸酯甲基盐、2-(N,N-二甲基氨基)乙基甲基丙烯酸酯二甲基盐、2-(N,N-二甲基氨基)乙基甲基丙烯酸酯甲基盐、乙基-3-氨基-3-乙氧基丙烯酸酯盐酸盐、4-乙炔基吡啶盐酸盐以及N-2-乙烯基-吡咯烷酮。

[0227] 交联共聚物中的阴离子单体对阳离子单体的摩尔比优选在95:5到5:95的范围内,更优选在1:9到1:1的范围内,且阴离子单体对阳离子单体的比特别优选在1:9到1:3的范围内。通过改变阴离子单体对阳离子单体的摩尔比,可以改变复合膜的性能。

[0228] 通过使用两性离子单体来形成交联共聚物也可以获得共聚物的阴离子/阳离子性质。两性离子单体可以具有阴离子基团和阳离子基团,或它们可以具有能够被离子化以形成负电荷和正电荷的基团。优选的两性离子单体包括不饱和的两性离子或可以易于被转化成两性离子的其前体。不饱和的两性离子单体可以包括一个或超过一个的碳-碳双键。

[0229] 合适的两性离子单体的示例包括4-咪唑丙烯酸、4-氨基肉桂酸盐盐酸盐、4-(二甲基氨基)肉桂酸、1-(3-磺丙基)-2-乙烯基吡啶鎓氢氧化物内盐(1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium hydroxide inner salt)、3-磺丙基二甲基-3-甲基丙烯酰氨基丙基铵内盐以及5-氨基-1,3-环己二烯-1-羧酸盐盐酸盐。两性离子单体还可以与阴离子单体、与阳离子单体或与这两种单体结合使用。

[0230] 虽然支撑体构件优选是亲水性的以有利于引入带电的交联共聚物并有利于通过极性流体,但是疏水性支撑体构件也可以用在某些应用中,诸如当使用表面活性剂或包含水和有机溶剂的混合溶剂时,此混合溶剂润湿支撑体构件。适于进一步亲水化以产生亲水性支撑体构件的材料包括,如乙酸纤维素(CA)、聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)、尼龙6、聚(乙烯-共-乙烯醇)(EVAL)以及聚丙烯腈(PAN)。适于制造疏水性支撑体构件的材料包括,如聚丙烯、聚(四氟乙烯)(PTFE)和聚(氯乙烯)(PVC)。

[0231] 支撑体构件的平均孔径可以显著变化。根据一些实施方案,平均孔径的范围可以在约0.001微米到约20微米,如约0.002微米到约5微米且尤其是约0.005微米到约1微米。根据一些实施方案,支撑体构件的孔隙率是孔体积(也称为空隙容积)的量度,其范围可以在约25%到约95%,如约45%到约85%且尤其是约0.60到约80%。由具有小于25%的孔隙率的支撑体构件制备的复合膜可以具有低的通量,而具有高于95%的孔隙率的支撑体构件通常不会对锚固共聚物提供足够的机械强度。

[0232] 根据一些实施方案,所使用的支撑体构件可以是对称的多孔膜或不对称的多孔膜。微滤膜适于作为对称的多孔膜,且它们优选具有约10微米到300微米的厚度,更优选约20微米到150微米的厚度,且尤其是50微米到120微米的厚度。支撑体构件越薄,通量越高。

[0233] 不对称的支撑体构件通常具有多层性质,且具有较小孔的密实层被支撑在具有较

大孔的衬里层上。超滤膜适于用作不对称的支撑体构件。虽然这些支撑体构件被描述为具有“层”，但是它们只包括单独的连续相的单种聚合物。层表示具有不同的物理特征但具有相同的化学特征的区域。不对称的膜还可以包括非编织材料（如，聚酯），其作为机械强化材料。对于不对称的支撑体构件来说，每一层的厚度可以是不关键的，只要保持足够的机械刚性就可。因此，在不对称的复合膜中，支撑构件的空隙容积可以不完全被交联共聚物占据。当根据本发明的一些实施方案的复合膜由不对称的支撑体构件制备时，密实层的厚度决定了膜的通量。还观察到不对称填充的复合膜，诸如使用作为支撑体构件的超滤膜获得的那些复合膜，导致具有更高通量的渗透蒸发膜。

[0234] 不对称的复合膜也可以由对称的支撑体构件制备，这通过用交联共聚物不对称地填充支撑体构件的孔。这种不对称的复合膜可以通过在支撑体构件的单一侧上引发交联反应来制备，因而获得了交联共聚物穿过支撑体构件的厚度的不等分布。

[0235] 将交联共聚物制备在支撑体构件内

[0236] 根据本发明的一些实施方案，将交联共聚物制备在支撑体构件内（复合膜）可以包括下述步骤：

[0237] i. 多孔支撑体构件的制备；

[0238] ii. 表面-活化；

[0239] iii. 将单体溶液浸渍入多孔支撑体构件中；

[0240] iv. 单体的接枝共聚合；以及

[0241] v. 交联。

[0242] a. 多孔支撑体构件的制备：

[0243] 聚合物支撑体构件可以通过本领域已知的任何方法来制备。施行用水或水溶液来洗涤所获得的聚合物支撑体构件，以便提取（去除）存在于聚合物支撑体构件的孔内的水溶性聚合物并产生期望的多孔支撑体构件。因而，此洗涤或提取步骤清除了孔中的不期望的杂质（诸如均聚物）。

[0244] 表面活性剂型化学品（诸如任何商业上已知的化学表面活性剂，如 Triton、Tetronic、Pluronic 和 Softanol）也可以用于更好地清洁孔。可以使用其他表面活性剂，如低分子量表面活性剂，诸如十二烷基硫酸钠（SDS）和十二烷基苯磺酸钠（SDBS）。也可以使用其他通常使用的处理材料以便更有效地清洁孔；这种材料可以包括诸如异丙醇（IPA）和乙醇的低分子量的醇和诸如 Freon（氯化烃）的溶剂。根据一些实施方案，多孔支撑体构件可以基于目的被制造或市售得到。

[0245] b. 表面-活化：

[0246] 在制造多孔支撑体构件后，可能需要表面-活化步骤。表面-活化步骤影响支撑体构件的表面和/或多孔支撑体构件的孔的表面。表面-活化适于促进极性单体（诸如阳离子单体和阴离子单体/两性离子单体，它们稍后被聚合并交联以形成共聚物的孔“填料”）粘合到多孔支撑体构件的孔（更准确地说是孔的表面）。当多孔支撑体构件是疏水性（诸如 PES）时，尤其需要此步骤。根据一些实施方案，表面-活化步骤包括氧化且适于将羰基（其能够键合到单体）引入到聚合物多孔支撑体构件中。

[0247] 当使用疏水性多孔支撑体构件（诸如 PES）时，表面-活化步骤可以被称为增大极性单体的粘合的多孔支撑体构件的亲水化（或“润湿”）。亲水化可以通过氧化来进行。通

过诸如过硫酸铵或任何其他氧化剂的任何合适的试剂来实现氧化。其他氧化方法可以包括臭氧处理、紫外光辐射、电晕放电、高压电放电、等离子体处理或任何其他方法。

[0248] 表面活性剂（诸如本文中提到的那些表面活性剂）也可以使用在亲水化步骤中以改善此结果。

[0249] c. 将单体溶液浸渍入多孔支撑体构件中：

[0250] 在表面-活化多孔支撑体构件后，施行将单体溶液浸渍入多孔支撑体构件中的步骤。此步骤包括将包含稍后被聚合并交联以形成共聚物的孔“填料”的阳离子单体和阴离子单体/两性离子单体溶液的溶液物理引入到多孔支撑体构件中。此溶液可以被称作预聚合的聚合物前体溶液。溶液还可以包括电解质聚合物、聚合引发剂、交联剂或任何其他合适的添加剂。

[0251] 根据一些实施方案，可以应用超声能以促进浸渍。

[0252] 通过考虑待处理的多孔支撑体构件的形式或形状来选择用于浸渍步骤的条件，诸如温度和/或时间。

[0253] 在多孔支撑体构件是管（中空纤维）的情形中，可以通过使用诸如蠕动泵的泵以使溶液“强行”进入管中和进入孔中来实现浸渍步骤。促进浸渍剂渗透入孔中的另一种方式是在施行浸渍之前通过将管切割成数厘米的长度。

[0254] d. 单体的接枝共聚合：

[0255] 一旦包含阳离子单体和阴离子单体/两性离子单体（以及任何其他需要的添加剂）的溶液被物理引入到多孔支撑体构件中，就施行接枝共聚合的步骤。此步骤包括形成单体化学键合到多孔支撑体构件和使单体共聚合以产生共聚物，该共聚物被化学键合并锚固在支撑体构件的孔内的合适的位置。

[0256] 例如，PES 多孔构件的化学接枝可以被描述为由使 PES 多孔构件表面-活化、将单体连接至反应活性部位、然后（或同时）聚合组成的工艺，由此形成聚合物支链，使得它们连接到主 PES 聚合物。可以通过从 PES 的羟基中夺取氢原子来施行化学接枝。PES 具有活性不稳定的氢原子，在接枝引发剂的存在下，其可以被表面-活化得到自由基。因而，此工艺中产生的自由基引发接枝共聚合。多孔构件的接枝共聚合所涉及的一系列反应步骤可以如下：接枝引发剂离子启动反应，且整个工艺表现得像自催化工艺。因此，少量的接枝引发剂离子（诸如 10ppm-100ppm）可以足够施行接枝共聚合的工艺。前述反应可以在过氧化物的存在下发生，过氧化物同时使接枝引发剂再生，形成自由基。

[0257] 接枝引发剂可以由诸如 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ag^+ 、 Co^{2+} 或 Cu^{2+} 的金属离子系统组成。过氧化物可以选自水溶性催化剂，诸如过氧化氢、过氧化脲、过硫酸铵、过硫酸钾和/或焦亚硫酸钠。单体和预聚物具有侧官能团，其可以在它们之间进行反应并与被包括入制剂中的另外的预聚物进行反应，形成接枝共聚物。

[0258] 共聚合的引发可以借助通常用于乳液聚合的水溶性氧化还原引发剂组合来施行。

[0259] 氧化还原引发剂可以通过上述过氧化物与还原剂的组合来形成，还原剂诸如亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、甲脒亚磺酸和/或抗坏血酸。例如，聚合可以在含水乳液中使用过硫酸铵或过硫酸钾/亚硫酸钠氧化还原引发来进行。

[0260] 可以应用其他的或另外的聚合系统，诸如热聚合系统或基于 UV 的聚合系统、“活泼的”或受控的聚合、逐步增长聚合、链增长聚合或其任何组合、或任何其他聚合系统。

[0261] 还可以使用通常已知的用于共聚合的调节剂,如胺(如,三乙胺、三丙胺或三丁胺)、卤素化合物(如,氯仿、四氯化碳或四溴化碳)、硫醇(如,1-丁硫醇、1-己硫醇、1-十二硫醇、二乙硫二硫、二硫二苯或二硫化二丁基)、醇(如,乙醇、正丙醇/异丙醇或正丁醇/异丁醇/叔丁醇)、巯基硅烷或硫硅烷。

[0262] 为了降低粘度,可以使用溶剂,如芳烃(如,甲苯、二甲苯等)、酯(如,乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸溶纤剂等)、酮(如,甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮等等)等等。可以在自由基聚合的过程中添加溶剂。具有支链醇基的酯得到了具有降低的溶液粘度的聚合物。

[0263] e. 交联:

[0264] 交联的作用是控制和调节交联共聚物的挠性。根据一些实施方案,共聚物的交联使共聚物硬化(如,将共聚物从液体转化为凝胶形式)并防止其渗漏出孔。可以在共聚合之后或共聚合过程中在支撑体构件内进行共聚物的交联。所使用的交联剂可以是高度反应性的、具有低的挥发性且具有至少两个不饱和基团以形成具有阳离子型/阴离子型共聚物的三维交联结构。

[0265] 虽然优选水溶性的交联剂,但是也可以使用显示很小的水溶解度或无水溶解度的交联剂。合适的交联剂的示例包括 3-(丙烯酰氧基)-2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、烯丙基二乙二醇碳酸酯、双(2-甲基丙烯酰氧基乙基)磷酸酯、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基苯基)丙烷、2,2-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸肉桂酯、2-肉桂酰氧基乙基丙烯酸酯、反式-1,4-环己二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、N,N'-二烯丙基丙烯酰胺、碳酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、焦碳酸二烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、1,3-二烯丙基脒、1,4-二丙烯酰基哌嗪、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二乙二醇二乙烯醚、2,2-二甲基丙二醇二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸二丙二醇酯、二乙烯基乙二醇(divinyl glycol)、癸二酸二乙烯酯、二乙烯基苯、N,N'-乙烯双丙烯酰胺、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、N,N'-六亚甲基双丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双甲基丙烯酰胺、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、季戊四醇三烯丙基醚、1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-亚苯基二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、氰尿酸三烯丙酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、三乙二醇二乙烯基醚、1,1,1-三羟甲基丙烷二烯丙基醚、1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯以及 1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

[0266] 交联剂的量可以是基于单体的总摩尔量的 0.1% 到 25%,如 0.5% 到 20% 且尤其是 1.0% 到 15%。

[0267] 现在参考图 5,图 5 显示了概述根据一些实施方案制造干燥剂聚合物物质的一般工艺的流程 500。步骤 510 包括获得多孔聚合物物质(多孔支撑体构件),如聚醚砜(PES)多孔管。聚合物支撑体构件可以通过本领域已知的任何方法来制造。此步骤可以包括所施行的用水或水溶液洗涤所获得的聚合物支撑体构件以便提取(去除)存在于聚合物支撑体构件的孔内的水溶性聚合物并产生期望的多孔支撑体构件。步骤 520 包括支撑体构件和/或多孔支撑体构件的孔的表面的表面-活化。表面-活化适于促进极性单体(诸如阳离

子单体和阴离子单体 / 两性离子单体, 它们稍后被聚合并交联以形成共聚物的孔“填料”) 粘合到多孔支撑体构件的孔 (更准确地说是孔的表面)。步骤 530 包括将下述溶液浸渍入 (引入) 多孔支撑体构件中: 该溶液包括 (i) 阳离子单体和阴离子单体、(ii) 两性离子单体或 (i) 和 (ii) 的组合。也可以, 如通过涂覆方法和 / 或通过浸渍技术来施行此步骤。步骤 540 包括阴离子单体和阳离子单体和 / 或两性离子单体的接枝共聚合。步骤 550 包括交联形成至少部分填充支撑体构件的孔的交联共聚物以产生适于呈现出水渗透蒸发特性的最终的干燥剂聚合物物质 560 (复合膜 / 管)。

实施例

[0268] 提供下面的实施例以阐释本发明。然而, 将会理解, 每一个实施例中给出的具体细节是基于阐释的目的来选择的, 而不应被解释为限制本发明的范围。通常来说, 除非指出, 否则在类似的条件下进行各实验。

[0269] 在下面的具体实施例中, 从 Hydranautics Corporation 获得支撑体构件。

[0270] 此中空纤维 (支撑体构件) 是市售的, 且以商品名 HYDRACAP 销售。

[0271] 此中空纤维已经用于水净化工艺, 且被分类为 Hydranautics Corp. 的 UF (超滤) 膜。该纤维由聚醚砜 (PES) 制成, 其标定为 MWC0, 150, 000 道尔顿。此中空纤维具有 1.2mm 的外径。这些实施例中使用的中空纤维是多孔的和疏水性的, 且在氢和氮之间基本上无选择性。

[0272] 用于接枝共聚合的材料

[0273] 包含磺酸位的阴离子单体:

[0274]

AMPS	2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基 -1- 丙烷磺酸钠盐, Lubrisol
AMPS 2404	
AMPS 2405	
NaSS	4- 苯乙烯磺酸、钠盐, Tosoh

[0275] 用于共聚合的包括铵位的阳离子单体

[0276]

APTAC	3-(丙烯酰氨基丙基) 三甲基氯化铵, Aldrich
AETAC	
MAETAC	
DMAEA	
	[2-(丙烯酰氧基) 乙基] 三甲基氯化铵
	[2-(甲基丙烯酰氧基) 乙基] 三甲基氯化铵
	2-(N, N- 二甲基氨基) 乙基丙烯酸酯
	4- 咪唑丙烯酸 (两性离子的)

[0277] 聚不饱和的交联单体

[0278]

MBAA	N, N' - 亚甲基双甲基丙烯酰胺。Aldrich
	N, N' - 双羟甲基亚甲基双丙烯酰胺

[0279] 自由基引发剂 (过氧化物) 包括无机过硫酸盐、过氧化物和氧化还原剂

(APS+NaBS)

[0280]

过硫酸铵, 98%	过二硫酸铵, 引发剂, Aldrich
焦亚硫酸钠, 97%	二亚硫酸二钠和焦亚硫酸二钠, 引发剂, Aldrich
	过氧化氢

[0281] 自由基引发剂包括有机氢过氧化物和过氧化物 ; 偶氮

[0282]

Luperox P	过氧化苯甲酸叔丁酯, Arkema
VAZO 44	2,2' - 偶氮双 (2-(4,5- 二羟基咪唑基) 丙烷), Du Pont
VAZO 56	2,2' - 偶氮双 (2- 甲基丙脒) 二盐酸盐
VAZO 68	4,4' - 偶氮双 (4- 氰基戊酸)
VAZO 88	1,1' - 偶氮双 (环己烷脒)
AIBN	2,2' - 偶氮双异丁腈

[0283] 催化剂 - 表面活性剂 SO₃H 部分 :

[0284]

Cycat 4040	对甲苯磺酸, 用于低温反应的催化剂
------------	-------------------

[0285] 单不饱和和硅烷

[0286]

MEMO	甲基丙烯酰氧基丙基 - 三甲氧基硅烷 MAPTOS, Evonik
VTMO	乙烯基 - 三甲氧基硅烷

[0287] 多官能交联硅烷

[0288]

TEOS	原硅酸四乙氧酯, Evonik
GLYMO	缩水甘油氧基丙基 - 三甲氧基硅烷
AEMO	3- 氨基丙基三乙氧基硅烷
DAMO	γ - 氨基丙基 - 三乙氧基硅烷

[0289]

[0290] 实施例 1

[0291] 在 RT 下, 使用 5% 的乙醇溶液洗涤 PES 纤维的表面 30 分钟。使用过硫酸铵 0.1% 来施行多孔支撑体构件的亲水化 (活化)。

[0292] 在进行上述处理之后, 将所得到的膜冷却至室温, 用水洗涤约 10 分钟到约 20 分钟以便去除氧化剂残留物, 且然后在约 70°C 下干燥约 40 分钟。

[0293] 用于浸渍步骤的由阳离子单体和阴离子单体制备的溶液, 阳离子单体是 [2-(甲基丙烯酰氧基) 乙基] 三甲基氯化铵 (MAETAC), 阴离子单体是 2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基丙烷

磺酸钠盐、N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA)。它们的摩尔比是 1000 : 800 : 75。

[0294] 过硫酸铵和亚硫酸氢钠用作氧化还原引发剂, Luperox P 用作自由基共聚合引发剂 - 其摩尔比为基于单体总量的 0.75 : 0.04 : 7.5。

[0295] 混合上述化学品并将它们稀释至 50% 的单体浓度, 搅拌混合物 0.5-2 小时, 直到所有的固体溶解在水中。每次或连续地添加一点单体混合物。这允许热散出受到控制。

[0296] 在通过滤纸进行过滤以去除任何不溶解的固体之后, 该混合物准备用于制备膜。溶液中的单体浓度为 60wt. %。

[0297] 将多孔膜随后浸没 (浸渍) 在聚合物前体溶液中, 该前体溶液包含 2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基丙烷磺酸, 包括 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺、自由基聚合引发剂、异丙醇以及水, 因而, 用此溶液填充 (浸渍) 膜。

[0298] 随后, 将多孔衬底牵拉出溶液。在中空纤维浸没并去除过量的溶液之后, 将膜放入 80°C 的炉中 (接枝共聚合) 0.5 到 1 小时之间, 直到共聚合反应结束。在 90°C -110°C 下施行交联。

[0299] 实施例 2

[0300] 实施例 2 阐释了一种用于使管件表面活化的方法。用合适的液体洗涤 PES 纤维的表面以去除某些杂质。

[0301] 提供具有永久亲水性表面的疏水性 PES 膜 (作为浸渍步骤), 其是通过沉积水 / 乙醇溶液 10 分钟来制备的。5% 的乙醇溶液用于在 RT 下洗涤膜 30 分钟。

[0302] 一旦获得多孔的疏水性 PES 膜, 其被按照如下方式亲水化:

[0303] 在异丙醇 (IPA) 中预湿润疏水性 PES 膜的试样 (约 6cm 长), 用 DI 水洗涤。

[0304] 将膜浸没在氧化剂 (过硫酸铵) 的水溶液中。过硫酸铵 (APS) 的浓度是约 0.1% -3%。将溶液从环境加热至约 90°C -95°C 达约 15 分钟。在进行上述处理之后, 将所得到的膜冷却至环境温度, 用水洗涤约 10 分钟到约 20 分钟以便去除剩余的氧化剂, 且然后在约 70°C 下干燥约 40 分钟。按照实施例 1 中的制备浸渍溶液, 浸渍步骤、接枝共聚合步骤和交联步骤也是如此。

[0305] 实施例 3

[0306] 现在参考图 6, 图 6 显示了描述根据一些实施方案制造干燥剂管的工艺方案的示例的流程图。步骤 1 包括获得聚合物多孔管 (在此情形中是 PES 多孔管) 并将其用另一种物质进行涂覆以便将具有磺酸部分的化合物引入多孔聚合物管的基础结构中。在此情形中, 涂覆是通过将 PES 多孔管浸没在丙烯酰氨基 - 甲基 - 丙烷磺酸盐 (AMPS) 的溶液中 10 分钟以产生被 AMPS 涂覆并用 AMPS 填充的 PES 管。在步骤 2 中, 在 50°C 下, 通过使用过硫酸钾或过氧化物来表面活化被 AMPS 涂覆并用 AMPS 填充的 PES 管 1 小时以产生具有聚合的 AMPS 的 PES 管。在步骤 3 中, 具有聚合的 AMPS 的 PES 管在 80°C 下交联 1 小时并被洗涤和干燥以产生 PES-g-AMPS 交联的膜管。

[0307] 实施例 4

[0308] 根据本发明的一些实施方案, 下面的表 7 显示了与 Nafion® 管的性能相比较的多孔途径管的性能。第一实施例指用表面活化醇溶液中的 0.1wt% 的过硫酸铵氧化剂预处理的 PES 多孔中空纤维管, 以及第二实施例指用表面活化醇溶液中的 1.0wt% 的过硫酸铵氧化剂预处理的 PES 多孔中空纤维管。

[0309] 表 7 :与Nafion®管相比较的第一实施例和第二实施例的多孔途径管的性能
[0310]

测试	温度[°C]	RH[%]	第一实施例多孔途径管	第二实施例多孔途径管	Nafion®
渗漏 [μL/分钟]	23	55	0	10.08	0
ΔCO ₂	23	55	1	1	0
水蒸发 [μL/小时]	23	55	145.2	155.4	124.8
蒸气渗透 [μL/小时]	22	34	200	100	155

[0311] 在蒸气渗透测试中,每 1 小时进行渗漏测试。在 4 小时的测试过程中,新的 PES 膜显示出稳定的空气渗漏行为。

[0312] 如表 8 所示,评估了多孔途径管的第一实施例和第二实施例中的每一个的下面 4 个因素且与Nafion®管相比较:

[0313] 1. 渗漏 [微升 / 分钟];

[0314] 2. ΔCO₂ (二氧化碳的变化)

[0315] 3. 水蒸发 [微升 / 小时];以及

[0316] 4. 水蒸气渗透 [微升 / 小时]。

[0317] 在特定的温度 [°C] 和相对环境湿度 (RH) [%] 下测试了这四个参数。

[0318] 令人惊奇地发现了多孔途径管的第一实施例和第二实施例的水蒸发性能高于Nafion®管的水蒸发性能。

[0319] 下面是物理机理的讨论,该机理被认为是操作本文使用的脱水膜的基础。然而,本发明并不应认为受到下述解释的限制。

[0320] 根据一些实施方案,认为空气和水蒸气按照三种不同的方式通过本文中使用的脱水膜。

[0321] 对水蒸气渗透来说,相关的机理可以是:

[0322] 1) 渗透通过密实的聚合物;

[0323] 2) 粘性流通过孔;以及

[0324] 3) 努森流通过非常细的孔。

[0325] 渗透通过密实的聚合物被认为是水蒸气渗透的主要因素。

[0326] 根据一些实施方案,可以通过获得多孔聚合物管、切割成具有期望长度(如,50mm)的管并将具有磺酸部分的化合物引入到切割的多孔聚合物管中(诸如在步骤 520 中),来制备干燥剂聚合物物质(诸如管)。这之后可以是聚合(诸如在步骤 520 中)和交联(诸如在步骤 520 中)。

[0327] 根据可选择的或另外的实施方案,可以通过获得多孔聚合物管、将具有磺酸部分的化合物引入到管中(诸如在步骤 520 中)、聚合(诸如在步骤 520 中)和交联(诸如在步骤 520 中)来制备干燥剂聚合物物质(诸如管)。然后,可以将管切割成具有期望长度(如,50mm)的管。因为此作用顺序涉及相对长的管的处理,所以可能需要使用泵(诸如蠕动泵)以促进溶液渗透入管(和/或空气,如以去除它们)中且因而,改善了累积的内涂层

的均匀性。

[0328] 根据一些实施方案,处理的一部分(如,引入具有磺酸部分的化合物)可以在预切割管上施行,而处理的另一部分(如,聚合和交联)在切割的管上进行。

[0329] 根据一些实施方案,可以允许改善渗透蒸发同时还改善该物质的机械性能的方式形成聚合物物质。改善的聚合物物质和产生其的方法的示例描述在下面的段落中。

[0330] 根据一些实施方案,多孔管的涂覆和/或浸渍和/或接枝可以在管的特定区域施行,而其他区域可以保持未接枝/未涂覆/未浸渍(如,但不限于,通过封闭多孔管的不期望进行接枝/涂覆/浸渍的区域)。因此,由本发明的一些实施方案的范围所覆盖的聚合物物质(诸如管)可以包括含有浸渍区域(如,被 AMPS 浸渍)和未浸渍区域的聚合物物质。这可以允许,如控制干燥剂聚合物物质的渗透蒸发性能,但可以用于任何其他应用。

[0331] 根据一些实施方案,多孔聚合物物质(诸如管或膜)的基础结构可以是不对称的,如多孔聚合物物质的一个表面上(如,管的外表面上)的孔可以较大,而多孔聚合物物质的另一个表面上(如,管内部)的孔更密实(和/或更小)。因此,多孔聚合物物质的基础结构的一个表面上可以被涂覆、接枝或浸渍,而另一个表面上不被(较少)涂覆、接枝或浸渍。另一方面,这种结构可以提供良好的且快速的渗透蒸发性能(只能通过薄的磺化的壁),但好得多的机械强度(具有较大孔的区域只影响管的机械强度,而不影响渗透蒸发)。

[0332] 根据一些实施方案,不对称的多孔聚合物物质的另一个示例可以是在管的一端或两端上具有较大的孔而在管的内部部分上具有更密实的孔的多孔聚合物管。因而,多孔管可以在内部部分上被涂覆/接枝或浸渍,而在端部不被(或较少)涂覆/接枝或浸渍。这种结构可以在管的内部部分提供渗透蒸发性能,而管的端部(其中不要求蒸发功能)可以用于连接至管件系统(如,呼吸气体取样系统)的其他部件。

[0333] 根据一些实施方案,干燥剂聚合物管(由“接枝(密实)途径”、“共混(密实)途径”、“多孔途径”或由本文中公开的任何其他方法制造的)的壁的厚度可以是超过 130 微米,如超过 150 微米,在 130 微米-200 微米的范围内,在 150 微米-300 微米的范围内、在 200 微米-400 微米的范围内或超过 400 微米。

[0334] 实施例 5

[0335] 气体干燥剂管的机械性能

[0336] “多孔-涂覆”管不能直接与 Nafion®管进行比较,这是因为其基础基体不是如在 Nafion®管和在和共混物类型和接枝类型的管中的连续的形态。

[0337] 证实了与 Nafion®管相比,“多孔-涂覆”管挠性更大且较不易于扭折和/或倒塌。

[0338] 根据一些实施方案,多孔类型的管可以被制造得比 Nafion®管厚(因为孔被渗透蒸发材料完全填充)。此外,在管的制造过程中可以控制孔的尺寸和密度,且因此,可以优化机械性能和渗透蒸发性能。

[0339] 干燥剂聚合物管的示例性实施

[0340] 根据一些实施方案,干燥剂聚合物管(以任何工艺制造的,诸如但不限于,通过“接枝(密实)途径”、“共混(密实)途径”以及“多孔途径”)可以呈各种形式和形状。可以选择某一形状以影响管的机械性能(诸如强度、扭折或任何其他性能)以及其渗透蒸发能力。

[0341] 现在参考图 7a-d,图 7a-d 显示了根据一些实施方案的具有不同形状的示例性的

管。图 7a 显示了干燥剂管 700, 其具有三个区域, 末端区域 702 和 704 以及中心区域 706。末端区域 702 和 704 的外径是 d_1 , 且中心区域 706 的外径是 d_2 。在该情况下, d_1 大于 d_2 。干燥剂管 700 的所有区域的内径 d_3 都是相同的。这种管可以用于, 如允许中心区域 706 的期望的渗透蒸发性能以及末端区域 702 和 704 的结构强度 (具有或不具有渗透蒸发性能)。

[0342] 根据一些实施方案, 图 7b 显示了肋状的干燥剂管 710, 该管沿着其长度具有基本上恒定的内径 d_4 和两个外径 d_5 (在下陷区域 (lowered area) 712) 与 d_6 (在抬高区域 (elevated area) 714)。沿着管的长度延伸的抬高区域 714 还可以被称为“肋”, 这可以增强干燥剂管 710 的强度。也可以形成或使用其他类型或形式的肋。这种肋可以包括螺旋肋 (未显示)、同轴肋 (未显示) 或具有任何种类的图案的其他肋。管 710 具有适于允许气体的流的内部导管 715。管的内截面显示是圆形的, 具有直径 d_4 ; 然而, 根据一些实施方案, 管的内截面也可以匹配管的外截面 (其可以是非圆形的), 正如, 如图 7c 所示的, 其中内截面和外截面具有星形形状 (下面将进行详细的描述)。下陷区域 712 和抬高区域 714 可以具有类似的或不同的渗透蒸发性能。如通过管的注射成型可以实现这些特征。在 **Nafion®** 中, 这不能被实现, 在注射成型所涉及的温度和应力下, **Nafion®** 将不会维持其功能和特征。

[0343] 根据一些实施方案, 图 7c 显示了星形干燥剂管 720, 该管沿着其长度具有下陷区域 722 和抬高的、尖角区域 724。沿着管的长度延伸的抬高区域 724 可以增强干燥剂管 720 的强度。干燥剂管 720 的内截面 726 匹配干燥剂管 720 的外截面 728。下陷区域 722 和抬高的、尖角区域 724 可以具有类似的或不同的蒸发渗透性能。非圆形的内截面 (诸如干燥剂管 720 的星形的内截面 726、矩形的、正方形的、尖角的、花形的或任何其他非圆形的内截面) 增大了表面积, 以及增强了将液体捕集在角落 / 导管 (形成在管的内部) 内而不会阻塞管件管线的能力, 且进一步产生更好的亲水性特性, 沿着管的壁散布流体 (诸如水), 使得它们可以易于被吸收和渗透蒸发。

[0344] 根据一些实施方案, 任何干燥剂管的内截面和 / 或外截面可以具有圆形的或非圆形的截面, 诸如, 但不限于, 星形的、矩形的、正方形的、尖角的、花形的或任何其他非圆形的截面。

[0345] 根据一些实施方案, 任何干燥剂管的内截面和 / 或外截面可以是相同的或沿着管的长度发生变化。

[0346] 根据一些实施方案, 图 7d 显示了具有中心区域 732 和两个末端区域 734 和 736 的干燥剂管 730。在两个末端区域 734 与 736 之间延伸的中心区域 732 适于使诸如水的流体渗透蒸发。根据一些实施方案, 末端区域 734 和 / 或 736 可以单独形成, 然后与中心区域 732 组装。根据一些实施方案, 末端区域 734 和 / 或 736 可以与中心区域 732 整体形成。在区域 734 和 / 或 736 与中心区域 732 整体形成的情形中, 干燥剂管 730 可以根据任何方法来制造, 尤其是通过模制。根据另外的或可选择的实施方案, 干燥剂管 730 (或根据本发明的实施方案的任何其他干燥剂管) 可以包括中心区域 (诸如中心区域 732), 其只具有界定的干燥区 (或“窗口”), 诸如适于使流体渗透蒸发的干燥区 738、740a、740b 和 740c, 其中中心区域 (诸如中心区域 732) 的剩余部分不适于使流体渗透蒸发, 相反提供了强度或“固定”干燥区。干燥区 (诸如干燥区 738、740a、740b 和 740c) 可以通过切割中心区域 (诸如中心区域 732) 的区域并用干燥物质 (诸如膜) 替换它来形成。干燥区还可以通过活化 / 化学处理 / 接枝 / 磺化和 / 或将任何其他工艺应用于中心区域的某些区以将它们转化成流体干

燥区来形成。

[0347] 根据一些实施方案,干燥剂管,诸如图 7a-d 中的管 700、710、720 和 730 中的任何一个中,可以对整个管或只对管的一个或多个区域(诸如中心区域)施行本文公开的任何工艺,诸如接枝、浸渍、活化、表面活化和/或任何其他工艺。区域选择工艺可能导致具有高的渗透蒸发性能的区域和较低渗透蒸发性能但更好的机械性能的区域。管。

[0348] 现在参考图 7e,图 7e 显示了根据本发明的一些实施方案的不对称的多孔干燥剂管。多孔干燥剂管 750(根据本发明的一些实施方案,其还可以被描述为具有可以被填充/涂覆/接枝/浸渍的孔的多孔支撑体构件)包括外表面 752 和内表面 758(界定沿着多孔干燥剂管 750 的长度延伸并适于流体流动的内导管 759)。干燥剂管 750 还包括两个部分:非密实部分 754 和密实部分 760。非密实部分 754 位于外表面 752 的区域处且包括大孔 756。密实部分 760 位于内表面 758 的区域处且包括小孔 762。当流体在箭头的方向上流过内导管 759 时,水和/或水蒸气可以渗透蒸发穿过适于被交联共聚物填充的小孔 762。一旦水和/或水蒸气穿过小孔 762,它们就基本上无干扰地穿过未被填充的大孔 756 并离开多孔干燥剂管 750。因而,可以获得多孔干燥剂管(诸如多孔干燥剂管 750),该管一方面具有促进有效渗透蒸发的相对薄的密实部分 760,且另一方面具有强化管而不会影响渗透蒸发性能的非密实部分 754。

[0349] 现在参考图 8a-c,图 8a-c 显示了根据一些实施方案连接至管件系统的干燥剂管。

[0350] 图 8a 显示了管件系统 800,管件系统 800 包括干燥剂管 802,干燥剂管 802 的第一端 803 连接至第一管 804 而其相对端 805 连接至第二管 806。管 804 可以用于,如将来自患者的呼吸气体收集至干燥剂管 802,且管 806 可以用于,如使来自干燥剂管 802 的干燥的呼吸气体传输至分析仪,诸如二氧化碳浓度监测仪或适于提供与患者的呼吸气体有关的信息的任何其他分析仪。箭头显示了管件系统 800 内的流的方向。干燥剂管 802 的外径小于第一管 804 和第二管 806 的内径。因而,干燥剂管 802 的第一端 803 和相对端 805 可以分别被插入管 804 和管 806 中。干燥剂管 802 的第一端 803 和相对端 805 可以分别通过环 808 和 810 被固定到管 804 和管 806。

[0351] 图 8b 显示了管件系统 820,管件系统 820 包括干燥剂管 822,干燥剂管 822 的第一端 823 连接至第一管 824 而其相对端 825 连接至第二管 826。干燥剂管 822、管 824 和管 826 可以,如按照图 8a 所述的来被使用。干燥剂管 822 的外径小于第一管 824 和第二管 826 的内径。因而,干燥剂管 822 的第一端 823 和相对端 825 可以分别被插入管 824 和管 826 中。干燥剂管 822 的第一端 823 和相对端 825 可以通过环(分别为图 8a 中所示的 808 和 810)被固定到管 824 和管 826。管件系统 820 还包括网状物 830,网状物 830 部分覆盖干燥剂管 822 的外表面区域。网状物 830 也部分覆盖管 824 的末端区域 832 的外表面区域和管 826 的末端区域 833 的外表面区域。网状物 830 可以起到干燥剂管 822 的保护层的作用,如增大干燥剂管 822 的机械强度,如果需要的话。

[0352] 图 8c 显示了管件系统 840,管件系统 840 包括通过连接套管 843 连接至管 844 的干燥剂管 842。连接套管 843 的外径小于干燥剂管 842 和管 844 的内径。干燥剂管 842 和管 844 可以被紧固到连接套管 843,如通过粘合剂,通过加热连接套管 843(若连接套管 843 由金属制成时尤其如此)且因而熔化和/或焊接干燥剂管 842 和/或管 844,或通过外部环(或夹具),正如图 8a 所示的。连接套管还可以具有大于干燥剂管和另一个管的外径的内

径并通过从连接套管的外表面连接到管来连接它们。

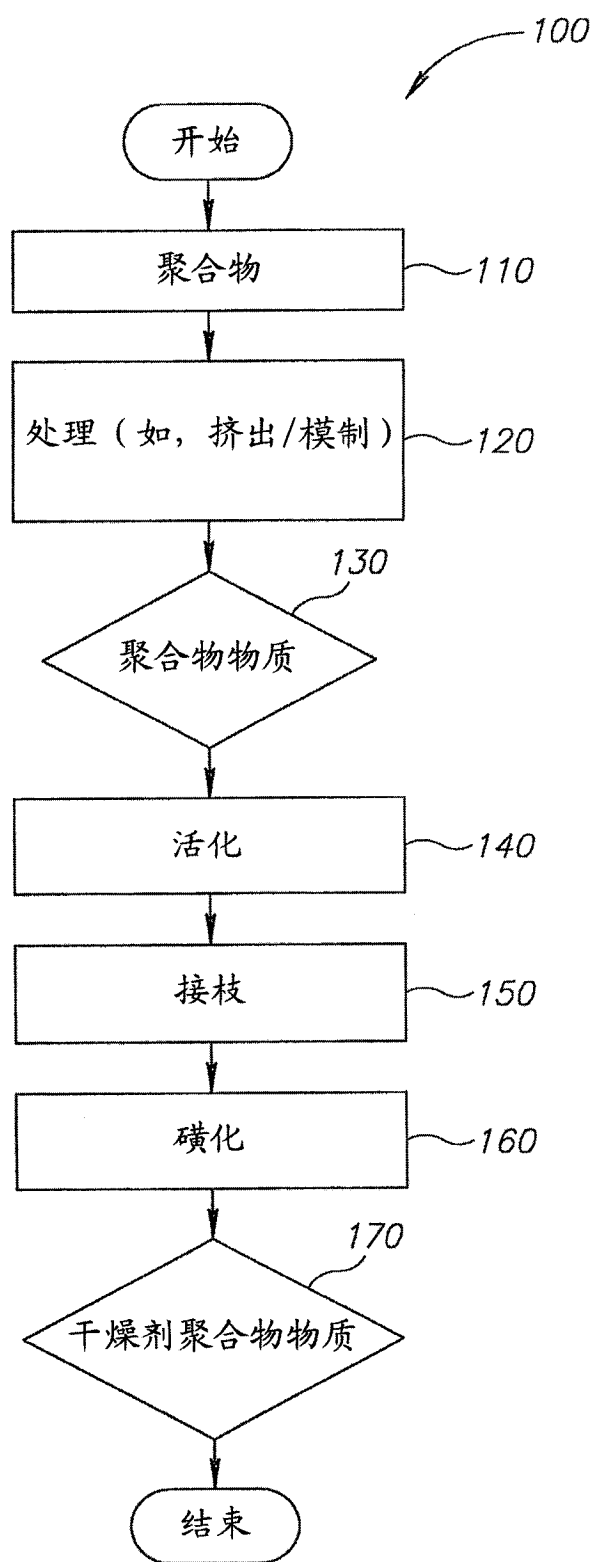


图 1

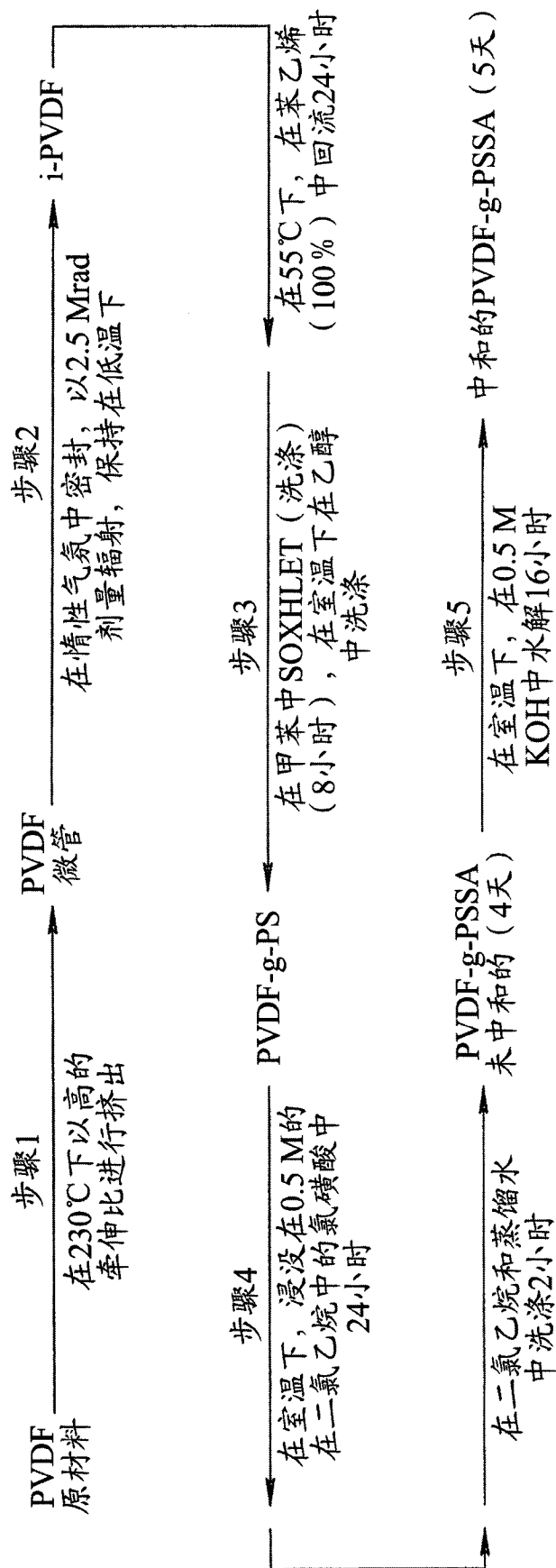


图 2

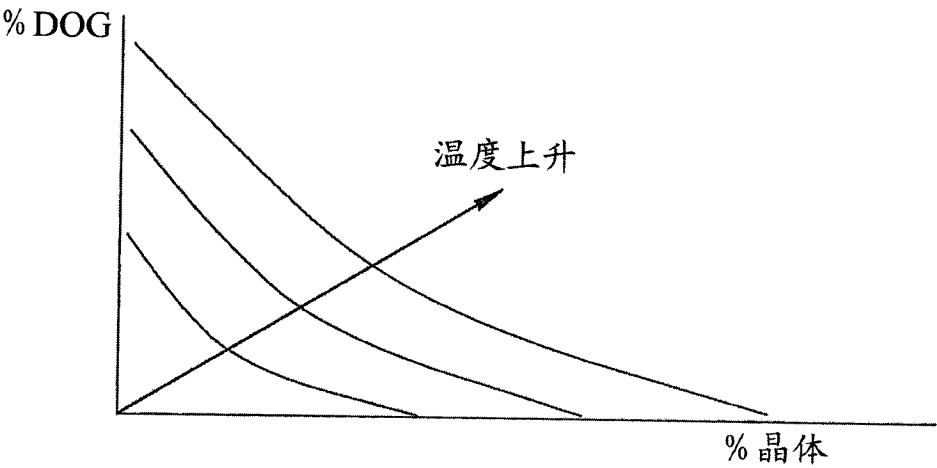


图 3

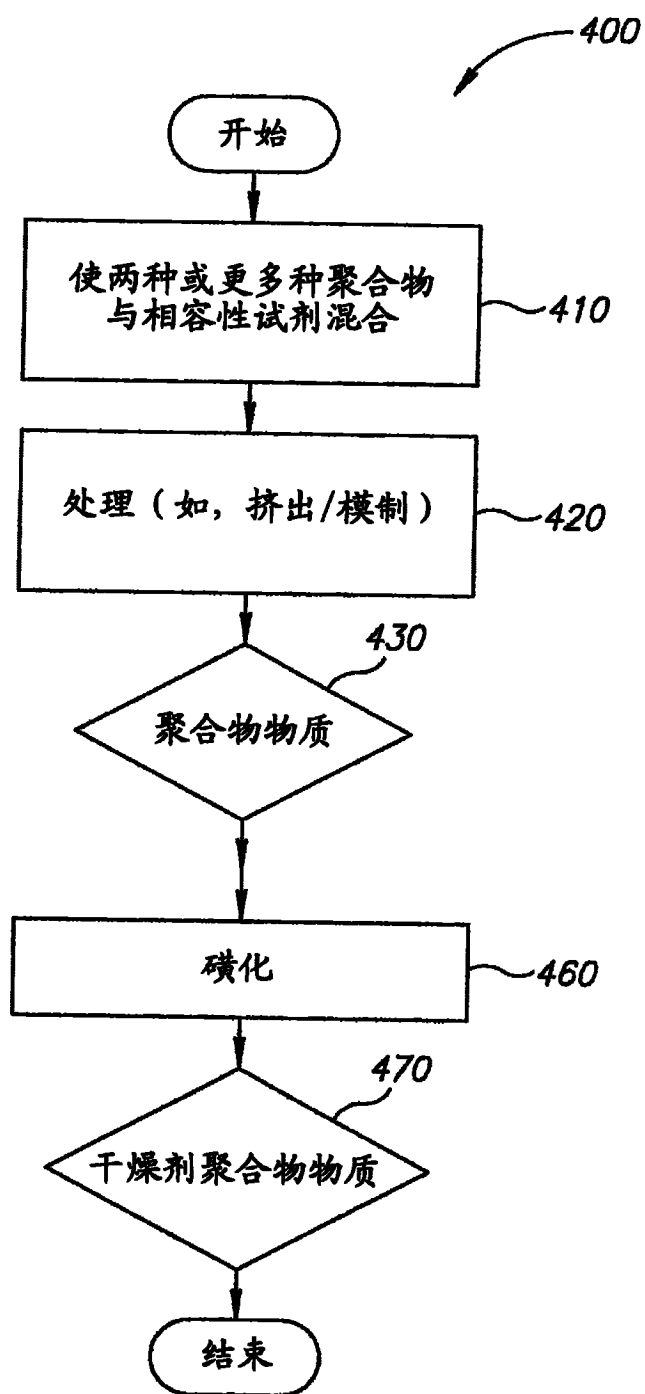


图 4

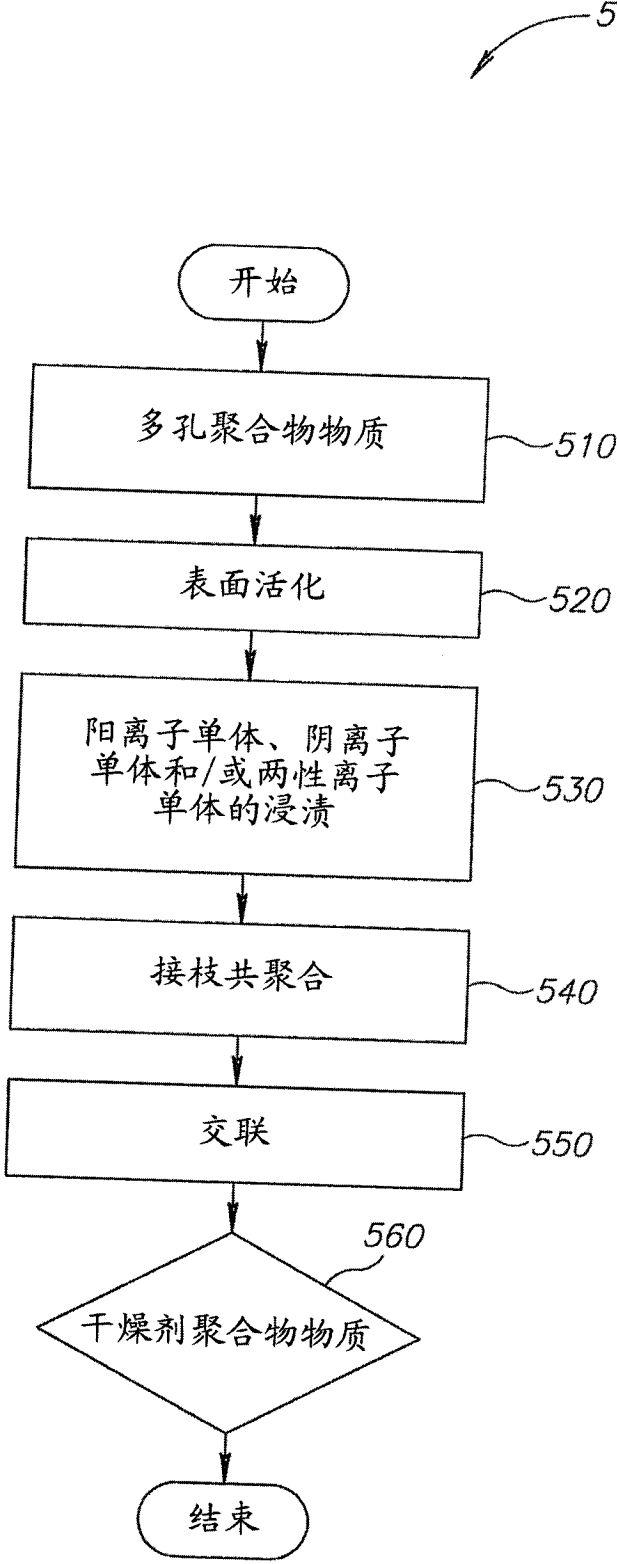


图 5

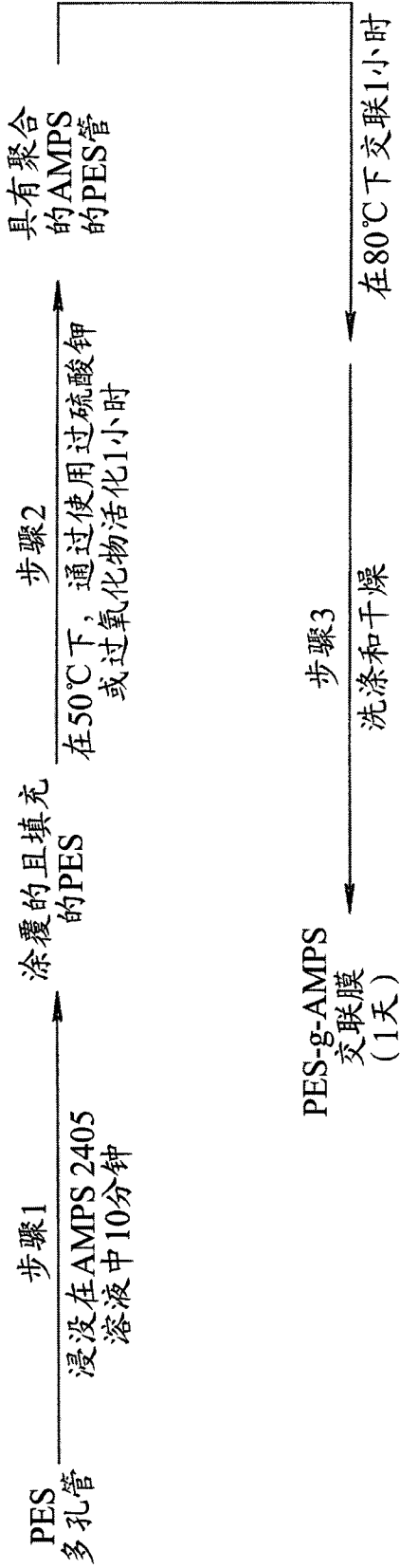


图 6

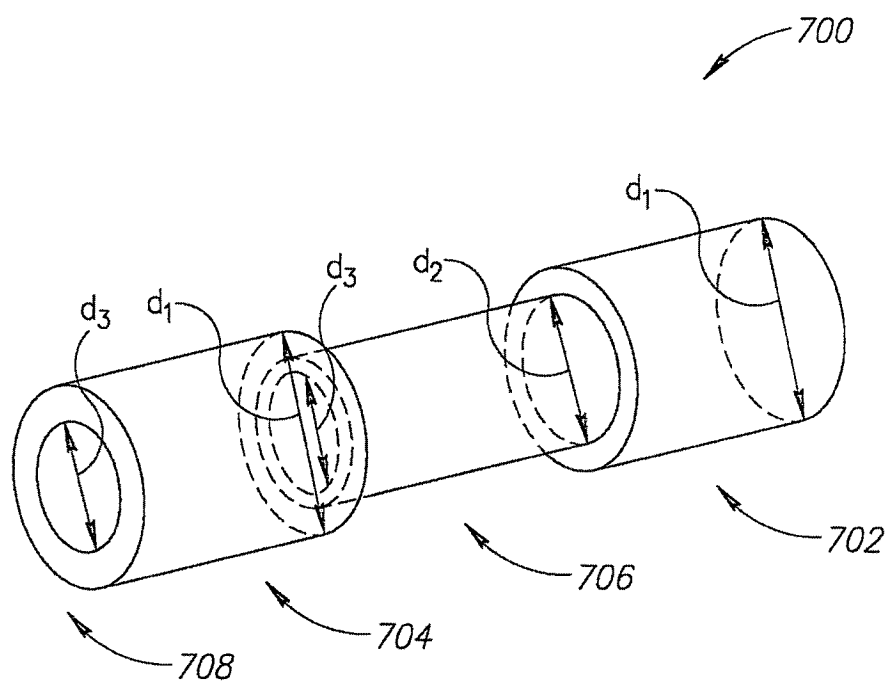


图 7A

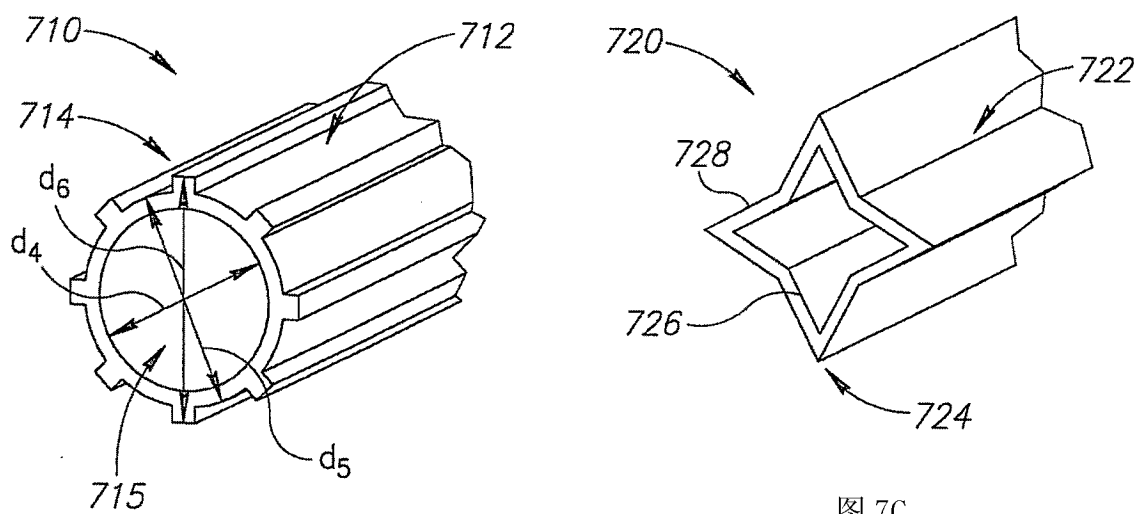


图 7B

图 7C

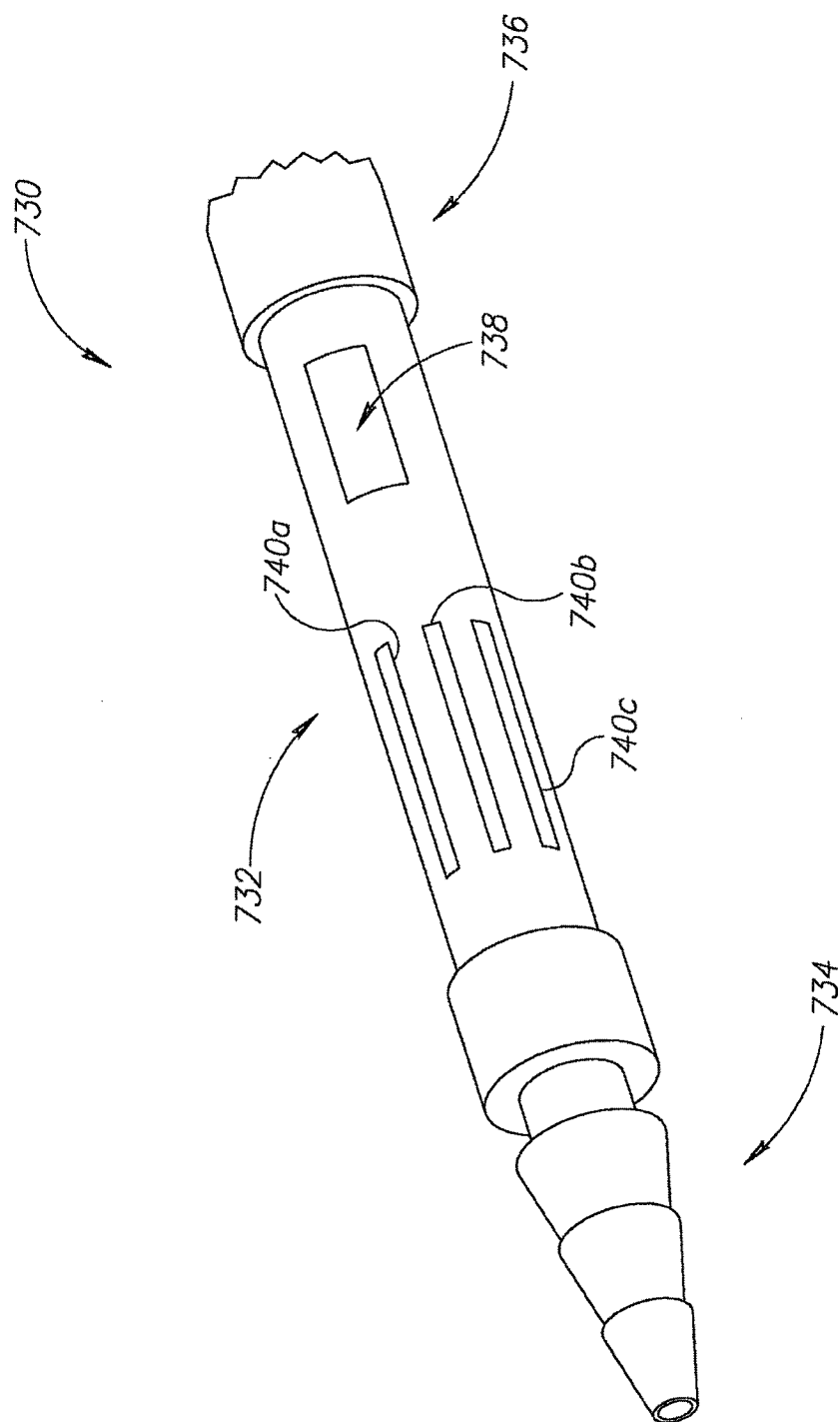


图 7D

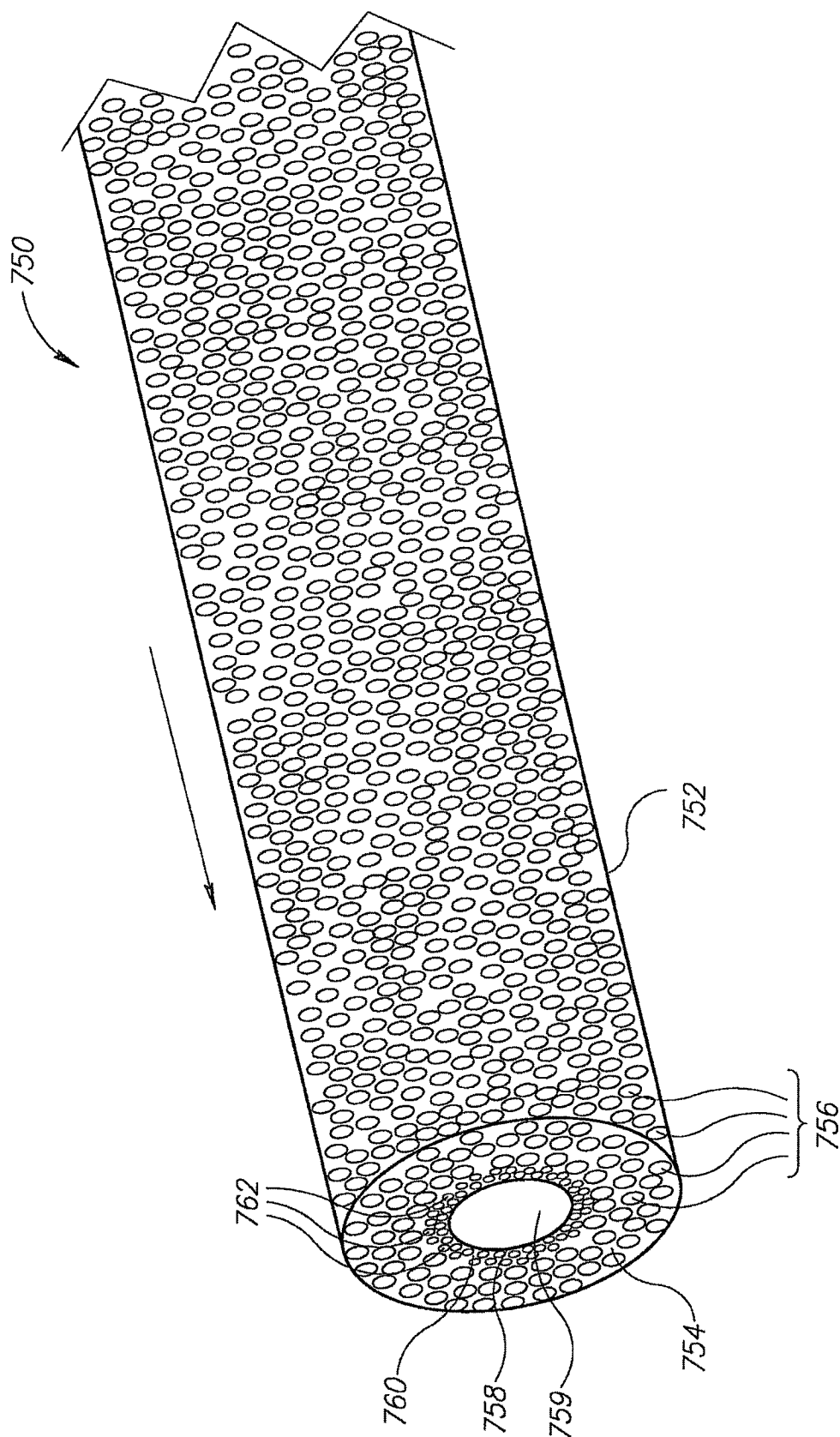


图 7E

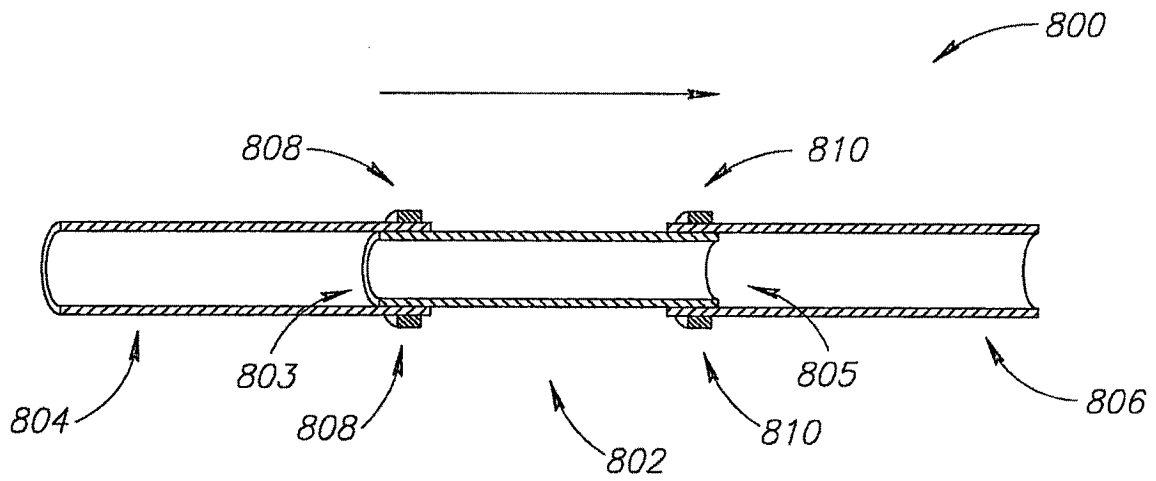


图 8A

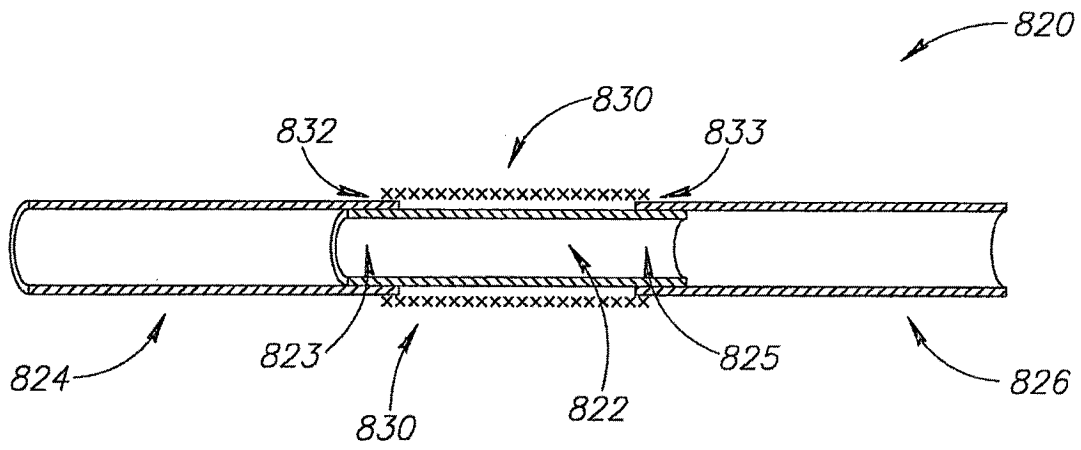


图 8B

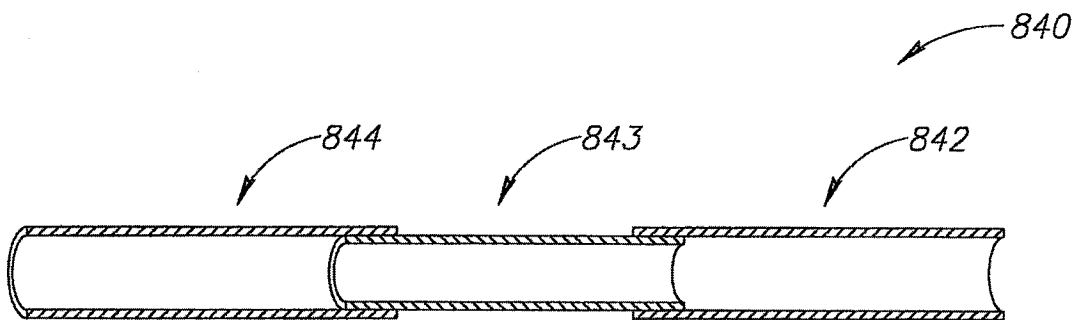


图 8C