



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106457152 B

(45)授权公告日 2020.06.26

(21)申请号 201580032299.1

黄建彬

(22)申请日 2015.06.16

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106457152 A

代理人 胡秋玲 郑霞

(43)申请公布日 2017.02.22

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

62/012,533 2014.06.16 US

B01D 61/36(2006.01)

B01D 53/22(2006.01)

C08J 7/048(2020.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.15

C09D 101/12(2006.01)

C09D 171/10(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2015/050557 2015.06.16

B01D 71/06(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/192238 EN 2015.12.23

(56)对比文件

US 6224763 B1,2001.05.01,

US 3852947 A,1974.12.10,

CN 102202772 A,2011.09.28,

EP 0337626 A1,1989.10.18,

(73)专利权人 核心能源回收解决方案公司

地址 加拿大不列颠哥伦比亚省

审查员 史芸

(72)发明人 瑞安·尼古拉斯·赫伊津 陈浩

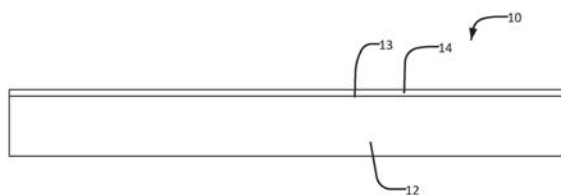
权利要求书3页 说明书31页 附图10页

### (54)发明名称

用于水蒸气输送的共混膜和用于制备其的方法

### (57)摘要

提供用于ERV和其他水蒸气输送应用的水蒸气输送膜。膜包括基底和被涂覆在基底上的不透气的选择性层,该选择性层包含纤维素衍生物和磺化的聚芳醚酮。在某些实施方案中,磺化的聚芳醚酮呈阳离子形式和/或选择性层包含以在约7:3至2:3的范围内的sPEEK:CA(wt.:wt.)比率的sPEEK和CA。提供用于制造此类膜的方法。方法包括将涂覆溶液/分散体应用于基底并且允许涂覆溶液/分散体干燥以在基底上形成不透气的选择性层,所述涂覆溶液/分散体包含纤维素衍生物和磺化的聚芳醚酮。在某些实施方案中,磺化的聚芳醚酮呈阳离子形式和/或涂覆溶液/分散体包含以在约7:3至2:3的范围内的sPEEK:CA(wt.:wt.)比率的sPEEK和CA。



1. 一种水蒸气输送膜,包括微孔性基底和被涂覆在所述基底的第一表面上以在其上形成基本上无孔的薄膜的不透气的选择性层,所述选择性层包含以在7:3至2:3的范围内的磺化的聚醚醚酮(sPEEK):乙酸纤维素(CA)重量比的sPEEK和CA,其中所述CA的乙酰基含量在20%至62%的范围内,所述sPEEK的磺化度在23%至100%的范围内,并且所述选择性层具有小于5微米的厚度。

2. 根据权利要求1所述的水蒸气输送膜,其中所述sPEEK包括呈阳离子形式的sPEEK。

3. 根据权利要求2所述的水蒸气输送膜,其中80%至100%的所述sPEEK呈阳离子形式。

4. 根据权利要求3所述的水蒸气输送膜,其中所述阳离子形式是钠离子形式。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中所述sPEEK的磺化度是在 $60\% \pm 10\%$ 与 $70\% \pm 10\%$ 之间。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中所述选择性层在所述基底上的涂覆负载在 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。

7. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中所述选择性层的厚度是0.75微米至1.25微米。

8. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中所述选择性层是足够地柔性的以允许所述膜的打褶而没有使所述选择性层断裂。

9. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中所述膜的水蒸气透过率在 $25^\circ\text{C}$ 至 $50^\circ\text{C}$ 的范围内的温度下是至少9,000GPU。

10. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中在 $25^\circ\text{C}$ 和50%相对湿度下,穿过所述膜的乙酸跨越小于1%。

11. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中在 $25^\circ\text{C}$ 和50%相对湿度下,与乙酸相比,对于水蒸气的膜选择性大于50。

12. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中所述膜对水蒸气比其对挥发性有机化合物(VOC)和其他气体更有渗透性。

13. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中所述基底是聚烯烃。

14. 根据权利要求13所述的水蒸气输送膜,其中所述聚烯烃是干法加工的并且是单轴地或双轴地拉伸的。

15. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中所述基底的孔隙度按体积计大于30%。

16. 根据权利要求15所述的水蒸气输送膜,其中所述基底的孔隙度按体积计在30%至80%的范围内。

17. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中所述基底具有5微米至40微米的厚度。

18. 根据权利要求1至4中任一项所述的水蒸气输送膜,其中所述基底的平均孔径在0.01微米至0.1微米的范围内。

19. 一种用于制造水蒸气输送膜的方法,所述方法包括:

将包含磺化的聚醚醚酮(sPEEK)和乙酸纤维素(CA)的涂覆溶液或分散体应用于微孔性基底的第一表面并且允许所述涂覆溶液或分散体干燥以在所述基底的所述第一表面上形成作为基本上无孔的薄膜的不透气的选择性层,

其中所述涂覆溶液或分散体包含在7:3至2:3的范围内的sPEEK:CA重量比,所述CA的乙酰基含量是20%至62%,所述sPEEK的磺化度在23%至100%的范围内;并且

其中所述选择性层具有小于5微米的厚度。

20. 根据权利要求19所述的方法,还包括将所述sPEEK的磺酸基团质子交换为阳离子。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中80%至100%的所述sPEEK的磺酸基团质子被交换为阳离子。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述阳离子是钠离子。

23. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中所述sPEEK的磺化度在60%±10%与70%±10%之间。

24. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中所述涂覆溶液或分散体的固含量在按重量计2.5%至10%的范围内。

25. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中所述涂覆溶液或分散体还包含丙酮/水、丙酮/水/乙醇、四氢呋喃(THF)、THF/水、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、NMP/水、二甲基甲酰胺(DMF)、DMF/水、二甲亚砜(DMSO)、或DMSO/水。

26. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中所述选择性层在所述基底上的涂覆负载在0.5g/m<sup>2</sup>至2.5g/m<sup>2</sup>的范围内。

27. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中所述选择性层的厚度是0.75微米至1.25微米。

28. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中所述膜的水蒸气透过率在25℃至50℃的范围内的温度下是至少9,000GPU。

29. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中在25℃和50%相对湿度下,穿过所述膜的乙酸跨越小于1%。

30. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中在25℃和50%相对湿度下,与乙酸相比,对于水蒸气的膜选择性大于50。

31. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中所述膜对水蒸气比其对挥发性有机化合物(VOC)和其他气体更有渗透性。

32. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中所述基底是聚烯烃。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中所述聚烯烃是干法加工的并且是单轴地或双轴地拉伸的。

34. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中所述基底的孔隙度按体积计大于30%。

35. 根据权利要求34所述的方法,其中所述基底的孔隙度按体积计在30%至80%的范围内。

36. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中所述基底具有5微米至40微米的厚度。

37. 根据权利要求19至22中任一项所述的方法,其中所述基底的平均孔径在0.01微米至0.1微米的范围内。

38. 一种能量回收通风(ERV)芯,包括打褶的膜柱体,所述膜柱体包括根据权利要求1至18中任一项所述的水蒸气输送膜与在相邻的膜层之间的气体流动通道的交替的层。

39. 一种能量回收通风 (ERV) 系统, 包括ERV芯, 所述ERV芯包括打褶的膜柱体, 其中所述膜柱体包括根据权利要求1至18中任一项所述的水蒸气输送膜与在相邻的膜层之间的气体流动通道的交替的层。

## 用于水蒸气输送的共混膜和用于制备其的方法

[0001] 本申请要求2014年6月16日提交的、标题为“SULFONATED POLYETHER ETHER KETONE COMPOSITE MEMBRANES FOR ENTHALPY EXCHANGE AND OTHER WATER VAPOR TRANSPORT APPLICATIONS”的、Huizing等人的美国临时专利申请第62/012,533号的权益，该美国临时专利申请被转让给本发明的受让人并且以其整体通过此引用并入本文。

[0002] 领域

[0003] 本申请涉及是选择性地可渗透的膜。根据某些实施方案的膜的特定的应用是用于水蒸气输送。选择性地使水蒸气通过的膜具有例如在能量回收通风 (energy recovery ventilation) (‘ERV’) 系统中的应用。

[0004] 背景

[0005] 在建筑物中，通常合意的是提供空气的交换，使得来自建筑物内部的空气被排出并且用来自建筑物外部的新鲜空气替换。这在其中建筑物的内部比外部空气温暖得多的较冷的地带（‘加热应用’）或在其中建筑物的内部被空气调节并且比外部空气冷得多的炎热地带（‘冷却应用’）中存在能量成本。在加热应用中，新鲜空气典型地比建筑物内部的空气较冷且较干燥。将新鲜空气加热和加湿需要能量。在冷却应用中，新鲜空气典型地比建筑物内部的空气较温暖且较潮湿。将新鲜空气冷却和除湿需要能量。对于加热和冷却应用所需的能量的量可以通过在出去的空气与进来的空气之间传递热和湿气来降低。这可以使用包括膜的ERV系统来完成，所述膜将进来的空气流和出去的空气流分离。膜的特性是ERV系统的性能中的重要因素。

[0006] 理想地，在ERV系统中的膜应当是：透气的，使得膜可以维持进来的空气流和出去的空气流的有效分离；具有高导热率，用于在进来的空气流与出去的空气流之间的有效热传递；并且提供高水蒸气输送，用于在进来的空气流与出去的空气流之间的有效的湿气传递，但基本上阻断其他气体的通过。获得这些特性典型地有利于薄膜的使用。

[0007] 除了以上还合意的是，膜是足够坚固以用于商业用途的、对生产有成本效益的、并且符合任何适用的规章。至少某些管辖范围具有涉及ERV系统中使用的膜的可燃性的规章。例如，UL 94是由美国的保险商实验室 (Underwriters Laboratories) 发布的标准，其涉及用于设备和器件中的部件的塑料的可燃性。UL 94提供用于薄膜的另外的分类VTM-0、VTM-1、VTM-2。UL 723是由保险商实验室发布的另一个标准，其提供用于建筑材料的表面燃烧特性的测试。

[0008] 存在解决这些问题中的某些或全部的、适于ERV应用和/或其他水蒸气输送应用的膜的需求。

[0009] 概述

[0010] 本发明具有许多方面。一个方面提供具有改进的水蒸气渗透率和改进的水蒸气输送选择性的膜。此类膜可以被并入ERV芯和ERV系统中。另一个方面提供并入此类膜的ERV芯和ERV系统。

[0011] 在某些实施方案中，提供水蒸气输送膜。该膜包括基底和被涂覆在基底的第一表面上的不透气的选择性层，选择性层包括至少一种纤维素衍生物和至少一种磺化的聚芳醚

酮。在某些实施方案中,磺化的聚芳醚酮呈阳离子形式。

[0012] 在某些实施方案中,纤维素衍生物是乙酸纤维素(CA)并且磺化的聚芳醚酮是磺化的聚醚醚酮(sPEEK),并且选择性层包含以在约7:3至约2:3的范围内的sPEEK:CA(wt.:wt.)比率的sPEEK和CA。

[0013] 本发明的另一个方面提供用于制造水蒸气输送膜的方法,所述水蒸气输送膜是用于其中需要水蒸气输送的ERV应用或其他应用。

[0014] 在某些实施方案中,方法包括将涂覆溶液或分散体应用于基底的第一表面并且允许涂覆溶液干燥以在基底的第一表面上形成不透气的选择性层,所述涂覆溶液包含至少一种纤维素衍生物和至少一种磺化的聚芳醚酮。在某些实施方案中,磺化的聚芳醚酮呈阳离子形式。

[0015] 在某些实施方案中,纤维素衍生物是CA并且磺化的聚芳醚酮是sPEEK,并且涂覆溶液或分散体包含以在约7:3至约2:3的范围内的sPEEK:CA(wt.:wt.)比率的sPEEK和CA。

[0016] 另外的方面和示例性实施方案在附图中被图示和/或在以下说明书中描述。

[0017] 附图简述

[0018] 附图图示本发明的非限制性的示例性实施方案。

[0019] 图1A是示出根据示例性实施方案的膜的示意图。

[0020] 图1B是示出根据示例性实施方案的膜的示意图。

[0021] 图2是图示用于制造根据某些实施方案的膜的方法的流程图。

[0022] 图3是根据示例性实施方案的样品薄膜的表面的图像。

[0023] 图4是根据示例性实施方案的样品薄膜的横截面图像。

[0024] 图5是根据示例性实施方案的样品膜的表面的图像。

[0025] 图6是根据示例性实施方案的样品薄膜的表面的图像。

[0026] 图7示出根据示例性实施方案的样品膜的表面的图像。

[0027] 图8示出根据示例性实施方案的样品薄膜的横截面图像。

[0028] 图9示出根据示例性实施方案的样品薄膜的横截面图像。

[0029] 图10A是示出作为相对湿度的函数的、样品膜的乙酸跨越(acetic acid crossover)的增加的曲线。

[0030] 图10B是示出作为相对湿度的函数的、样品膜的乙醇跨越的增加的曲线。

[0031] 图11是示出样品膜的水蒸气吸附与相对湿度的关系的图。

[0032] 图12是示出样品膜的水蒸气解吸附与相对湿度的关系的图。

[0033] 图13是示出根据示例性实施方案的ERV芯的示意图。

[0034] 图14是示出根据示例性实施方案的在ERV系统中的ERV芯的示意图。

[0035] 详细描述

[0036] 贯穿以下描述,陈述了具体细节以便提供对本发明的更完全的理解。然而,本发明可以在没有这些细节的情况下实施。在其他情况下,众所周知的元件未被详细地示出或描述以避免不必要地使本发明不清楚。因此,说明书和附图应当从说明性而不是限制性的角度被看待。

[0037] 定义清单

[0038] AA跨越-乙酸透过。

- [0039] 约-意指接近所陈述的值(即在所陈述的值的 $\pm 20\%$ 内)。
- [0040] 乙酰基含量-在乙酸纤维素中的乙烯基的重量百分比(%)。
- [0041] 共混物-物质与一种或更多种其他物质的混合物,其中该物质和该一种或更多种其他物质组合而不彼此发生化学反应。
- [0042] CA-乙酸纤维素。乙酸纤维素是纤维素的乙酸酯。乙酸纤维素典型地源自天然源的纤维素材料。乙酸纤维素可以通过在硫酸的存在下用乙酸和乙酸酐将纤维素材料乙酰化而制成。乙酰化度典型地在从约20%至约60%(%乙酰基含量)的范围内。
- [0043] CAB-乙酸丁酸纤维素。
- [0044] CAP-乙酸丙酸纤维素。
- [0045] 涂覆负载(coating loading)或涂层重量-被涂覆在基底上的、以 $\text{g}/\text{m}^2$ 计的选择性聚合物薄膜层的基重(basis weight)。当涂层被应用为在基底表面上的连续的致密的薄膜时,涂层重量正比于涂层的厚度。
- [0046] DMF-二甲基甲酰胺。
- [0047] DMSO-二甲亚砜。
- [0048] DP-干法工艺。
- [0049] DS-磺化度。磺化度(DS)指的是在聚合物中的包含磺酸( $\text{SO}_3\text{H}$ )基团的PEEK单体单元与在该聚合物中的PEEK单体单元的总数的比率。 $\text{DS} = y/(x+y)$ ,其中x是在聚合物中的未被磺化的PEEK单体单元的总数并且y是在聚合物中的被磺化的PEEK单体单元的总数。100% DS意指在聚合物中的每个PEEK单体单元都具有磺酸基团。
- [0050] DP-PP-通过干法拉伸工艺(dry stretching process)制成的多孔性聚丙烯基底。
- [0051] EATR-排出空气输送比率。
- [0052] EC-乙基纤维素。
- [0053] EM-电子显微术。
- [0054] ERV-能量回收通风。能量回收通风被用于在建筑物中提供空气交换。ERV使热和湿气二者在出去的空气和进来的新鲜空气之间传递。使用传递显热和潜热二者的空气-对-空气换热器进行ERV。
- [0055] ERV芯-由膜的层或板组装的热和湿气交换器。
- [0056] IEC-离子交换容量。
- [0057] 微孔性的-指的是具有小于约0.5微米的直径的孔的材料。
- [0058]  $M_{\text{Nca}}$ -数均分子量。
- [0059] MW-分子量。
- [0060] Na-sPEEK-磺化的聚醚醚酮的钠离子形式,其中磺酸基团质子被钠离子替代。
- [0061] NMP-N-甲基-2-吡咯烷酮。
- [0062] PE-聚乙烯。
- [0063] %(百分率)孔隙度-空隙(即在材料中的“空的”空间)的量度,并且是作为在0%与100%之间的百分比的、空隙的体积与材料的总体积相比的分数。
- [0064] 透过率(permeance)-蒸气压差归一化的通量( $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ )或GPU(气体透过率单位),其中 $1\text{GPU} = 1 \times 10^{-6}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$ 。
- [0065] 渗透率(permeability)-厚度和蒸气压归一化的通量( $\text{mol-m m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ )或

Barrer, 其中,  $1\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ 。

[0066] PTFE-聚四氟乙烯。

[0067] PEEK-聚(氧基-1,4-亚苯基氧基-1,4-亚苯基羰基-1,4-亚苯基)。PEEK或‘聚醚醚酮’是在聚合物的聚芳醚酮家族中的热塑性聚合物。PEEK是从不同的生产商并且以多种分子量可商购的。

[0068] 孔隙度-材料的总空隙或开放体积。

[0069] PP-聚丙烯。

[0070] RH-相对湿度。

[0071] 选择性-一种化学物质与另一种化学物质相比穿过膜的透过率或渗透率的比率。

[0072] SEM-扫描电镜。

[0073] SMS-纺-熔-纺(spun-melt-spun)。包括与一层熔喷无纺布组合的两层纺粘无纺布的组合的无纺布,其被适应于其中熔喷层被夹在纺粘层之间的分层的产品中。

[0074] 固含量-关于溶液或分散体,意指在溶液或分散体中的基本上全部的溶剂被馏出(例如通过干燥)以后剩余的干材料的量除以在溶液或分散体中的材料和溶剂的总质量。例如,如果100毫克的溶液或分散体被应用于基底的某区域并且,在干燥以后,重10mg的所得固体层保留在基底上,则原始的溶液或分散体的‘固含量’是 $10\text{mg}/100\text{mg}=10\%$ 。

[0075] sPEEK-磺化的聚醚醚酮。磺化的聚醚醚酮是被磺化的PEEK的改性的类型。sPEEK的磺化度典型地在约20%至约100%的范围内。PEEK聚合物可以通过多种方法被磺化以将磺酸基团添加至聚合物链。sPEEK中的DS的改变导致聚合物的渗透率、吸附、和溶剂溶解度性质的改变。

[0076] STP-标准温度和压力( $0^\circ\text{C}$ ,  $101325\text{Pa}$ )。

[0077] THF-四氢呋喃。

[0078] VOC-挥发性有机化合物。

[0079] 重量百分比-wt.%。重量百分比(wt.%)指的是一种物质的质量( $m_1$ )与全部混合物的质量( $m_{\text{全部}}$ )的比率,其被定义为

$$[0080] \quad \text{重量百分比} = \frac{m_1}{m_{\text{全部}}} \times 100\%$$

[0081] WP-湿法工艺。

[0082] WP-PE-通过湿法形成(wet formation)和拉伸工艺制成的多孔性聚乙烯基底。

[0083] WVT-水蒸气输送( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{天}$ 或 $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ )。

[0084] WVTR-水蒸气输送速率。

[0085] 膜结构

[0086] 图1A示出根据示例性实施方案的膜10。膜10包括多孔性基底12和在基底12的表面13上的选择性层14。膜10是不透气的并且对水蒸气是可渗透的。对于ERV应用,优选地,膜10对水蒸气比其对其他化学物质(例如挥发性有机化合物)可渗透得多。在某些实施方案中,多孔性基底在基底的一个表面上承载透水性聚合物的共混物的薄的表面层。因为膜10仅在一侧上被涂覆,所以在某些应用中可能存在对于膜的优选的定向。然而,具有不同的性质和水输送特性的膜可以通过将选择性层应用于基底的两侧来获得。在某些可选择的实施方案中,多孔性基底在基底的两侧上承载透水性聚合物的共混物的薄的表面层。



[0087] 水蒸气穿过膜10的透过率受基底12的孔隙结构和厚度以及选择性层14的结构、组成和厚度影响。

[0088] 在某些实施方案中,膜10具有在10微米至100微米、优选地15微米至50微米的范围内的厚度。在某些实施方案中,膜具有小于300微米的厚度。

[0089] 选择性层

[0090] 选择性层14在基底12的表面13上形成薄的但连续的且致密的(即基本上没有空隙)固体层。选择性层14充当空气和污染物气体输送的选择性屏障,但允许水和水蒸气通过。

[0091] 对于WVT应用,选择性层14优选地是足够地柔性的以允许膜10的操作、打褶和加工,以形成ERV芯或其他此类设备。对于此类应用,膜10典型地在约-40℃至约100℃的范围内操作。

[0092] 选择性层14包含与至少一种纤维素衍生物共混的至少一种磺化的聚芳醚酮聚合物。在某些实施方案中,该至少一种磺化的聚芳醚酮聚合物包括磺化的聚醚醚酮(sPEEK)。该至少一种纤维素衍生物可以包括乙酸纤维素(CA)、乙酸丙酸纤维素(CAP)、乙酸丁酸纤维素(CAB)、乙基纤维素(EC)、或其组合,优选地CA。在某些实施方案中,选择性层14包含与CA共混的sPEEK。

[0093] 在某些实施方案中,选择性层14还可以包含诸如以下中的一种或更多种的合意的添加剂:阻燃剂、另外的干燥剂、沸石、无机添加剂(例如二氧化硅、二氧化钛和氧化铝)、增塑剂、表面活性剂、干燥剂盐和杀微生物剂。

[0094] 在某些实施方案中,纤维素衍生物的乙酰基含量在约20%至约62%之间,优选地约40%。对于WVT应用,CA的乙酰基含量可以在约20%至约62%之间,优选地约40%。通常,增加CA的乙酰基含量倾向于增加其耐溶剂性和玻璃化转变温度,同时降低其水蒸气渗透率。因此,CA的乙酰基含量可以被选择,使得选择性层具有对蒸气分离应用的良好输送性质(即以下性质中的一种或更多种:高WVT;低污染物跨越;以及与用于增溶CA和磺化的聚芳醚酮聚合物例如sPEEK的合适的溶剂的相容性)。

[0095] 在某些实施方案中,纤维素衍生物的平均 $M_{nca}$ 是约12,000至约122,000。对于WVT应用,CA的平均 $M_{nca}$ 可以是约30,000至约122,000,优选地约50,000。

[0096] 在某些实施方案中,磺化的聚芳醚酮聚合物例如sPEEK的磺化度(DS)在约23%至约100%、优选地约60%至约70%的范围内。对于WVT应用,sPEEK的DS可以优选地在约60%至约70%的范围内。低于约60%DS,sPEEK聚合物可能不溶于丙酮/水和甲醇/水溶液中。高于约70%DS,sPEEK聚合物可能溶于丙酮/水和甲醇/水溶液二者中,但是在微孔性的基底上浇注薄的、致密的(即基本上没有空隙)和无缺陷的薄膜层可能是困难的。此外,高于约70%DS,挥发性有机化合物(VOC)跨越可能在高湿度条件下被增加。在很高的DS下,sPEEK可能在水中是可溶的。

[0097] 在某些实施方案中,磺化的聚芳醚酮聚合物的平均 $M_{nca}$ 是约20,000至约180,000。对于WVT应用,sPEEK的平均 $M_{nca}$ 可以是约20,000至约180,000。

[0098] 在某些实施方案中,磺化的聚芳醚酮例如sPEEK的磺酸基团的质子被交换为钠、锂、或另一种阳离子,如本文中别处描述的。

[0099] 选择性层14可以被选择成具有输送水蒸气以及以液态水的形式的冷凝物的能力。

水输送受到通过从膜10的潮湿侧至膜的干燥侧的浓度梯度、穿过选择性层14的扩散驱动。选择性层14的厚度影响水输送穿过其的速率,使得较厚的选择性层将倾向于具有较低的水输送的速率。因此,合意的是,减小选择性层厚度以便增加水输送速率而不过度地折中膜的选择性(和膜充当空气混合的屏障的能力)。

[0100] 在某些实施方案中,选择性层14在基底12上的涂覆负载在约 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内,优选地在约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。在某些实施方案中,选择性层14在基底12上的负载量小于约 $5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0101] 在某些实施方案中,选择性层14在基底12上的厚度在约0.1微米至约10微米、优选地约0.5微米至约2微米、更优选地约0.75微米至约1.25微米的范围内。在某些实施方案中,选择性层14在基底12上的厚度小于约5微米。

[0102] 材料的选择性指的是一种化学物质与另一种化学物质相比穿过膜的透过率或渗透率的比率。对于ERV应用,膜的选择性的重要的方面是期望的分子(即水蒸气)与不合意的化合物(例如,二氧化碳、VOC)相比的相对渗透率。对于水蒸气具有高渗透率和高选择性的聚合物对于在ERV膜中使用是合意的。然而,对于一种化合物具有高渗透率的材料常常对于其他化合物也具有高渗透率(即低选择性)。此外,在与膜的被涂覆的表面接触的空气流中湿气的存在可以在水蒸气被吸入聚合物薄膜中时具有‘增塑’作用。这可以导致在高湿度条件下的降低的选择性。降低此作用是合意的。

[0103] 通过适当地选择选择性层的聚合物共混物,人们可以改变水蒸气渗透率与选择性之间的函数关系。在某些实施方案中,磺化的聚芳醚酮/纤维素衍生物涂覆的膜的水蒸气透过率在约50%相对湿度、在约 $25^\circ\text{C}$ 至约 $50^\circ\text{C}$ 的范围内的温度下是至少约6,000GPU,优选地至少约9,000GPU和/或磺化的聚芳醚酮/纤维素衍生物涂覆的膜的AA(或其他VOC)跨越在约50%相对湿度、在约 $25^\circ\text{C}$ 下是小于约1%,优选地在约70%相对湿度、在约 $25^\circ\text{C}$ 下是小于约3%,更优选地在约70%相对湿度、在约 $25^\circ\text{C}$ 下是小于约1%,并且在约90%相对湿度、在约 $25^\circ\text{C}$ 下是小于约10%,优选地在约90%相对湿度、在约 $25^\circ\text{C}$ 下是小于约6%,更优选地在约90%相对湿度、在约 $25^\circ\text{C}$ 下是小于约3%。水蒸气与AA或其他VOC相比的选择性在约30%相对湿度、在约 $25^\circ\text{C}$ 下是大于约100,在约50%相对湿度、在约 $25^\circ\text{C}$ 下是大于约50,在约70%相对湿度、在 $25^\circ\text{C}$ 下是大于约20,并且在约90%相对湿度、在约 $25^\circ\text{C}$ 下是大于约5。

[0104] 膜的水蒸气输送、透过率、和渗透率和/或选择性可能受到温度、湿度、和选择性层厚度中的一种或更多种影响。对于此类膜,在给定温度下,较高的湿度可以增加水蒸气渗透率并且较低的湿度可以减少水蒸气渗透率。温度可以通过改变穿过膜扩散的速率、或水蒸气或其他化学物质吸附进入膜的速率而影响膜的渗透率。相对湿度、蒸气压或水在膜中的化学势可以影响膜对化学物质的渗透率和/或膜的选择性中的一种或更多种。在某些实施方案中,当温度是约 $25^\circ\text{C}$ ,和/或RH是约50%,和/或选择性层的厚度是约0.5微米至约2微米、优选地约0.75微米至约1.25微米时,磺化的聚芳醚酮/纤维素衍生物涂覆的膜的透过率是至少约6,000GPU至大于约15,000GPU,和/或磺化的聚芳醚酮/纤维素衍生物涂覆的膜的、膜对水蒸气与对AA相比的选择性是大于约20,优选地大于50,和/或乙酸(AA)跨越是小于约1%。在约70%相对湿度下,AA选择性大于约20并且AA跨越优选地是小于约3%。

[0105] 通过适当地选择选择性层的聚合物共混物,人们可以改变水蒸气渗透率和/或选择性与温度和/或RH之间的函数关系。

[0106] 如本文别处描述的,与sPEEK涂覆的膜相比,用sPEEK与CA的共混物涂覆的膜展示改进的高湿度选择性(在约90%RH下测量为较低的乙酸跨越(AA跨越))和相当的WVT。此外,如本文别处描述的,与sPEEK涂覆的膜相比,在选择性层14在基底12上的相同厚度下,sPEEK/CA膜在较高湿度(即约50%RH至约90%RH)下展示AA跨越和乙醇跨越的显著降低。

[0107] 在某些实施方案中,当温度是约25℃,和/或RH是约50%,和/或sPEEK/CA选择性层在基底12上的厚度是在约0.5微米至约2.5微米的范围内时,sPEEK/CA涂覆的膜的水蒸气透过率是在约6,000GPU至约15,000GPU的范围内和/或sPEEK/CA涂覆的膜的AA跨越是在约0%至约2%的范围内。在某些实施方案中,当温度是约25℃,和/或RH是约90%,和/或sPEEK/CA选择性层在基底12上的厚度是在约0.5微米至约2.5微米的范围内时,sPEEK/CA涂覆的膜的水蒸气透过率是在约6,000GPU至约15,000GPU的范围内和/或sPEEK/CA涂覆的膜的AA跨越是小于约6%。在约25℃和约50℃下,水蒸气透过率对于sPEEK和CA膜二者是相似的,但是在较高的相对湿度条件下,sPEEK/CA膜的选择性相对于sPEEK膜被改进。

[0108] 通过适当地选择选择性层的聚合物共混物,如本文别处描述的,当选择性层被暴露于较高的RH或暴露于在相同RH下的较高温度时,WVT速率(WVTR)增加。

[0109] 在任何上文的实施方案中,sPEEK/CA选择性层可以包含在约1:9至约9:1、优选地约7:3至约2:3的范围内的sPEEK:CA(wt.:wt.)比率,或可以由在丙酮/水溶剂或丙酮/水/乙醇溶剂中的sPEEK/CA涂覆溶液或分散体制配,所述sPEEK/CA涂覆溶液或分散体包含在约1:9至约9:1的范围内的sPEEK:CA(wt.:wt.)比率,优选地具有在约2:3至约7:3的范围内的sPEEK:CA(wt.:wt.)比率,和/或在约1wt.%至约10wt.%的范围内、优选地约5wt.%的sPEEK与CA的重量百分比,所述溶剂优选地包含约70/30至约80/20(wt./wt.)丙酮/水或约58/22/20至约65/25/10(wt./wt./wt.)丙酮/水/乙醇。

[0110] 选择性层14可以具有上文特性中的任何组合。

[0111] 选择性层涂覆溶液或分散体制剂

[0112] 选择性层14可以通过涂覆棒(coating rod)、冲模(slot-die)或类似的设备被直接应用于基底12。在棒式涂覆中,厚度可以通过棒选择、溶液粘度以及在涂覆溶液中的固含量来控制。在冲模涂覆中,厚度可以通过狭缝尺寸、流体泵送速率和溶液固含量来控制。合适的应用方法包括浸涂、马耶尔棒式(Mayer rod)、在辊上的叶片式涂覆(blade over roller coating)、直接凹印(direct gravure)、间接凹印、吻涂、冲模和喷涂。然后,湿的、被涂覆的基底典型地穿过干燥机或烘箱以除去过量的溶剂并且导致涂层附着于基底表面。干燥可以例如通过经由对流的热风干燥来实现。这些膜的生产可以在卷对卷设备(roll-to-roll equipment)上以连续工艺来完成,这允许高体积的、低成本的制造。

[0113] 选择性层14可以通过将包含磺化的聚芳醚酮/纤维素衍生物溶液或分散体作为涂层应用于基底12来制备。涂层可以被干燥,直至其大半不含溶剂,其中磺化的聚芳醚酮/纤维素衍生物选择性层连续地覆盖基底的表面。

[0114] 被发现溶解sPEEK和CA二者的溶剂体系包括但不限于丙酮/水、THF、THF/水、NMP、NMP/水、DMF、DMF/水、DMSO、DMSO/水,优选地丙酮/水、丙酮/水/乙醇或另一种三元溶剂体系。丙酮/水、或丙酮/水/乙醇可以被用于在基底表面上获得薄的、无缺陷的sPEEK/CA选择性层。

[0115] 在某些实施方案中,sPEEK/CA涂覆溶液或分散体可以包含在约7:3至约2:3的范围

内的sPEEK:CA (wt.:wt.) 比率和/或在约2.5wt.%至约10wt.%的范围内、优选地5wt.%的sPEEK与CA的重量百分比,和/或优选地包括约70/30至约82/20 (wt./wt.) 丙酮/水的丙酮/水溶剂、或优选地包括约58/22/20至约65/25/10 (wt./wt./wt.) 丙酮/水/乙醇的丙酮/水/乙醇溶剂或另一种三元溶剂体系。

[0116] sPEEK/CA的丙酮/水溶液具有约小于约1的pH。然而,酸性pH通过酸解降解在溶液中的CA。由于在CA的水解期间产生的乙酸的存在,即使是在sPEEK/CA涂覆溶液被干燥以后,此降解也将继续。此降解可以对膜的水蒸气输送性能和寿命具有影响。为了基本上消除CA降解,可以使用阳离子形式的sPEEK,其中sPEEK磺酸基团的质子被交换为钠离子、锂离子或其他单价阳离子(例如钾离子)或二价阳离子(例如钙离子或镁离子)。优选地,钠离子被使用。CA在sPEEK/CA涂覆溶液和sPEEK/CA选择性层中的降解通过以此方式中和/交换sPEEK而被基本上消除。此外,被中和的/交换的sPEEK/CA选择性层的WVT性质被基本上保持。

[0117] 在某些实施方案中,sPEEK的约80%至约100%的磺酸基团质子被交换为钠阳离子、锂阳离子或另一种阳离子。例如,sPEEK的磺酸基团的质子可以通过将 $\text{NaHCO}_3$ 或 $\text{NaOH}$ 逐滴添加至sPEEK与纤维素衍生物的共混物的丙酮/水溶液中直至溶液的pH在约5至约6之间而被交换为钠离子。在某些实施方案中,质子交换为阳离子可以在纤维素衍生物聚合物被添加之前完成。除了 $\text{NaHCO}_3$ 之外的钠盐(例如 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )可以被用于离子交换。可选择地,sPEEK可以用过量 $\text{NaOH}$ 溶液(例如0.1M  $\text{NaOH}$ )处理,其中聚合物被浸泡在0.1M  $\text{NaOH}$ 溶液中并且用去离子水冲洗直至洗涤溶液的pH是中性的(即pH是约7),并且所得的Na-sPEEK用去离子水洗涤并且干燥。质子的交换也可以在用sPEEK/CA涂覆基底并且干燥以后来完成。在此情况下,诸如 $\text{NaCl}$ 或 $\text{KCl}$ 的盐可以被用作阳离子源。本领域技术人员将认识到,其他磺化的聚芳醚酮的磺酸基团质子可以用如上文对sPEEK所描述的阳离子替换。

#### [0118] 基底

[0119] 基底12提供大部分的机械支撑并且基本上决定膜10的操作特性。对于ERV应用,基底12优选地具有所需的机械性质以便被形成至ERV芯中并且被整合至ERV系统中。这些性质可以包括以下中的一种或更多种:维持褶皱物(pleat)或褶皱(fold)的能力;被热成形的能力;抗撕裂性;足够刚性的以在肋状物或其他支撑物之间支撑自身而没有过度的变形;以及被热焊接、震动焊接或超声焊接的能力。这些性质当操作、密封和/或结合膜10时和/或在组装ERV芯时从膜10和/或在膜10表面上产生流动通道时可以有利的。

[0120] 基底12可以具有高孔隙度。在某些实施方案中,基底12具有至少约30%的孔隙度,优选地在约30%至约80%的范围内的孔隙度,和/或是薄的(例如具有小于约250微米的厚度)和/或是疏水性的。

[0121] 基底的较高的孔隙度和较低的厚度有助于减小水和水蒸气输送(WVT)穿过膜的基底部分的阻力。高孔隙度和低厚度是期望的,条件是基底应当提供足以承受预期的操作而没有损坏的机械强度。孔径优选地刚好足够小以允许聚合物的连续涂层在基底的表面上被形成。

[0122] 在某些实施方案中,基底具有这些特征中的一种或更多种。特定实施方案中的基底具有的厚度是<250微米,优选地在约4微米至约150微米的范围内,更优选地在5微米至40微米的范围内。

[0123] 在某些实施方案中,基底的平均孔径在宽度或长度方向上是在约5nm至约1,000nm

的范围内,优选地在宽度或长度方向上是在约5nm至约500nm的范围内。

[0124] 合适的基底可以包括静电纺丝纳米纤维层(被支撑在大孔基底层上)。纤维可以从聚合物溶液被静电纺丝并且被沉积在载体层(例如无纺布)上。然后,磺化的聚芳醚酮共混物制剂可以使用常规的涂覆方法(例如凹印或冲模涂覆)被涂覆在纳米纤维层上或被浸入纳米纤维层中。图1B示出根据示例性实施方案的膜110。膜110包括被支撑在大孔基底层112上的静电纺丝的纳米纤维层115。选择性层114被涂覆在纳米纤维层115的表面113上,并且可以浸渍纳米纤维层。膜110是不透气的并且对水蒸气是可渗透的。如本文别处所描述,选择性层114可以包含与至少一种纤维素衍生物共混的至少一种磺化的聚芳醚酮。包括静电纺丝的纳米纤维层的基底可以用磺化的聚芳醚酮共混物,例如与CA共混的sPEEK来浸渍或表面涂覆。利用纳米纤维骨架作为用于膜制造的基础的优势是,选择性层114可以被涂覆在多种支撑层上,这允许可成形的膜材料的产生。

[0125] 合适的基底可以是具有干燥剂或二氧化硅添加剂例如二氧化硅或各种无机填料(例如硅、钛、铝的氧化物)的聚合物,例如聚烯烃(例如聚乙烯(PE))。在某些实施方案中,基底包含单轴地或双轴地拉伸的聚烯烃,例如聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)。这些多孔性聚烯烃可以被提供为一种聚合物(PE或PP)或多种聚合物(PP/PE/PP,等)的多层层压材料或提供为具有不同厚度的单独的薄膜。其他合适的基底包含膨胀聚四氟乙烯(PTFE)、UHMWPE纤维多孔性基底或其他填料负载的聚合物薄膜。

[0126] 合适的基底可以由微孔性聚烯烃材料制成。在某些实施方案中,微孔性聚烯烃基底可以通过干法工艺或湿法工艺生产。例如,在某些实施方案中,基底包括干法工艺聚丙烯(DP-PP)电池分隔器。此类分隔器被用于,例如,某些锂离子电池中。此类分隔器是可商购的并且以商业量(commercial volume)是相当便宜的。

[0127] 在湿法工艺制造的基底中,增塑剂负载的聚烯烃薄膜作为凝胶被挤出。然后增塑剂用溶剂萃取,留下具有开放孔隙结构的聚烯烃骨架薄膜。然后,聚烯烃的孔隙结构可以通过拉伸被进一步改性。在干法工艺中,聚烯烃作为熔体被挤出,这使聚合物薄片对齐;然后,此聚合物薄膜被退火,且然后被正交地拉伸至对齐的方向以诱导聚合物结构的受控的撕裂,这导致微孔性结构(参见,例如,S.S.Zhang,“A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries,”*Journal of Power Sources*,第164卷,第1期,第351-364页,2007年1月以及P.Arora和Z.(John)Zhang,“Battery Separators,”*Chem.Rev.*,第104卷,第10期,第4419-4462页,2004年10月)。

[0128] 如果基底由具有大孔径的高度多孔性的材料制成,则构成选择性层14的涂层将倾向于在干燥之前渗入孔隙,这导致基底的局部浸渍或全浸渍。这是不合意的,因为浸渍的基底将倾向于比包含选择性聚合物的薄的表面涂层的膜具有更大的对水输送的阻力。聚合物渗入基底在实质上是纤维性的基底中更容易发生。此类基底倾向于‘芯吸(wick in)’聚合物涂覆溶液或分散体,并且具有较少轮廓分明的表面孔隙结构。更多的纤维性基底还倾向于具有较大的孔径分布和较大的平均孔径,这导致聚合物更多地渗入基底。因此,基底优选地具有高孔隙度但是小孔径、窄的孔径分布、以及轮廓分明的表面孔隙结构以促进将选择性层14涂覆至基底上并且很少或没有浸渍至基底的孔隙中。

[0129] 使用湿法工艺制成的聚烯烃基底倾向于具有较大的孔径分布并且常常具有较大的平均孔径。因此,构成选择性层14的涂层将倾向于渗入湿法工艺聚烯烃基底的孔隙,这导

致聚合物浸渍的基底。此类膜倾向于具有较厚的选择性层和较低的WVT性能。

[0130] 相比之下,使用干法工艺产生的微孔性聚烯烃基底倾向于具有更明确的表面孔隙结构,并且较窄的孔径分布,并且可以在聚合物很少或没有浸渍至基底中的情况下被涂覆。相反,横截面扫描电镜 (SEM) 图像示出,轮廓分明的涂覆层保持在干法工艺基底的表面上。干法工艺基底的使用已经被发现允许包含具有比在相同涂层被浇注在湿法工艺基底时较低的有效厚度的选择性层的膜的制造,这允许较高的WVT性能。

[0131] 此外,使用干法工艺制成的聚烯烃基底倾向于具有比湿法工艺聚烯烃基底更高的湿度选择性 (humidity selectivity)。例如,如本文别处描述的,相比于包含WP-PE基底或二氧化硅聚乙烯 (Si-PE) 基底的膜,包含DP-PP基底的膜具有高湿度选择性 (在约90%的相对湿度 (RH) 下测量为低乙酸跨越 (AA跨越))。

[0132] 合适的基底可以包含非聚合物微孔性材料 (例如基于玻璃纤维的材料)。如本文别处描述的,选择性层14可以包含至少一种纤维素衍生物和至少一种磺化的聚芳醚酮。非聚合物微孔性基底可以浸渍有或表面涂覆有磺化的聚芳醚酮共混物以对于某些应用给予膜合意的性质。在某些实施方案中,sPEEK共混物的自支撑薄膜可以被浇注和层压至支撑层上。

[0133] 合适的基底可以包含层压的层,用于改进薄的基底的操作性质。例如,机械支撑层,例如无纺布 (例如,具有低基重 ( $<100\text{g/m}^2$ , 优选地  $<35\text{g/m}^2$ ) 和高孔隙度的纺粘、熔喷、纺-熔-纺 (SMS)), 可以用本文别处描述的基底层压 (例如,通过热或粘合剂)。

[0134] 优选地,基底12固有地是阻燃性的 (即由一种或更多种阻燃材料制成) 和/或倾向于由高温源例如明火收缩 (shrink away)。这些性质有助于膜10通过可燃性测试 (例如根据UL-94, UL-723)。因为基底倾向于构成最终的膜的按重量计的主要部分,如果基底是阻燃性的,则可以被预期的是,膜自身也将是阻燃性的。

[0135] 在某些实施方案中,基底12不促进微生物生长和/或对微生物生长是抗性的。

[0136] 基底12可以具有上文特性中的任何组合。

[0137] 添加剂

[0138] 对于特定的最终用途的应用,膜10的性质可通过将添加剂并入选择性层中来进一步改进,如在美国专利申请第13/321,016号 (公布为US2012/0061045) 中描述的,该美国专利申请据此以其整体通过引用并入。添加剂包括,但不限于,阻燃剂、干燥剂、沸石、无机添加剂 (例如二氧化硅、二氧化钛和氧化铝)、增塑剂、表面活性剂、干燥剂盐和杀微生物剂。

[0139] 制造方法

[0140] 图2图示用于制造膜的方法20。在框21中,提供合适的基底。基底可以,例如,是如上文所描述的。在某些实施方案中,基底是干法或湿法工艺聚丙烯或聚乙烯基底。在任选的框22中,基底被制备以接纳选择性层14。框22可以,例如,包括基底的电晕处理。

[0141] 在框23中,溶液或分散体被制备用于产生选择性层。溶液或分散体包含与至少一种纤维素衍生物 (例如CA) 共混的至少一种磺化的聚芳醚酮聚合物 (例如sPEEK) 并且任选地包含如本文别处描述的其他添加剂。

[0142] 在示例性实施方案中,构成用于形成选择性层的溶液或分散体的、磺化的聚芳醚酮聚合物/纤维素衍生物的重量百分比是在约1wt.%至约10wt.%的范围内,优选地约5wt.%。使用具有较低重量百分比的磺化的聚芳醚酮聚合物/纤维素衍生物的溶液或分散

体得到较薄的涂覆层。

[0143] 在框24中,在框23中制备的溶液或分散体被应用于基底以产生选择性层。不受限于特定的方法,应用可以例如包括凹印涂覆、量杆涂覆(meter rod coating)、辊涂、冲模涂覆或喷涂。优选冲模涂覆以在基底表面上提供薄的、均匀的涂层。

[0144] 在框25中,选择性层被干燥(即物理固化)。在干燥以后,磺化的聚芳醚酮聚合物/纤维素衍生物的连续的、致密的薄膜层覆盖基底表面。致密的层基本上不含孔隙。在某些实施方案中,选择性层的厚度在约0.1微米至约10微米的范围内(例如,约0.1g/m<sup>2</sup>至约10g/m<sup>2</sup>的涂层重量)。

[0145] 选择性层可以在空气中被干燥。在某些实施方案中,被涂覆的基底可以在空气中、在约20℃至约90℃的温度下被干燥。干燥可以通过加热被涂覆的基底来加速。例如,在其他实施方案中,干燥在加热的对流烘箱中、在卷对卷工艺中发生。在此类实施方案中,选择性层的干燥可以在大约30秒或更少的时间内被完成。

[0146] 在根据示例性实施方案的方法中,膜10通过将包含sPEEK/CA分散体的薄膜应用于DP-PP基底12而被制备。允许薄膜干燥。sPEEK/CA选择性层连续地覆盖基底的表面。

[0147] 在相转变上的孔隙形成

[0148] 在当前的工艺中,取决于条件,在选择性层涂覆溶液/分散体被应用于基底12之后,溶剂可以开始快速地蒸发。具有较高蒸气压的溶剂可能比较高沸点的溶剂蒸发更快。因为选择性层包含在所选溶剂中具有不同水平的溶解度的两种聚合物的共混物,所以在选择性层中存在‘相转变’的可能性。例如,由于丙酮的快速蒸发和CA在水中的不溶性,相转变可能发生在sPEEK/CA的丙酮-水溶液中。

[0149] 当富聚合物的相和贫聚合物的相在干燥期间在涂覆层中显现时发生相转变。例如,在丙酮/水/CA体系中,CA在丙酮(溶剂)中比在水(非溶剂)中更可溶并且丙酮以比水更高的速率从涂覆层中蒸发。在干燥期间,涂覆层分离成富聚合物的相和贫聚合物的相,富聚合物的相在贫聚合物的相之前固化并且贫聚合物的相在富聚合物的相中形成孔隙。当完全干燥时,孔隙遍及薄膜层保留。在丙酮/水/sPEEK/CA体系中,sPEEK比CA在较低丙酮/水比率中更可溶。在干燥期间,当丙酮蒸发时,sPEEK在溶液中保留得更长久并且因此孔隙在存在足够的sPEEK时较少可能形成。

[0150] 通过相转变的孔隙形成通常在制备膜10中是不合意的。多孔性相转变膜和层倾向于易碎的、脆性的并且由于它们的孔隙结构和高数目的中间相(interphase)而易于在压缩、弯曲、折叠、或操作时断裂和破坏,这使操作膜和/或将膜打褶成交换器模块是有问题的。

[0151] 此外,选择性层14应当是致密的(即基本上不含空隙)和无孔的,以便与其他气体和VOC相比,提供水蒸气的选择性输送。相比之下,相转变膜倾向于多孔性的。相转变可以通过改变以下中的一种或更多种来减少或避免:溶剂比率、聚合物固含量、聚合物比率、干燥速率和/或薄膜厚度。例如,通过相转变的孔隙形成在涂层的固含量较低时是较大的。

[0152] 将其他溶剂和/或非溶剂添加至体系也可以影响通过相转变的孔隙形成。例如,CA不溶于乙醇或水,但乙醇是比水更挥发性的非溶剂。通过将乙醇添加至丙酮/水/sPEEK/CA体系,通过相转变的孔隙形成被减少。例如,当在体系中的乙醇的总wt.%大于约10wt.%时,优选地大于约15wt.%时,通过相转变的孔隙形成被观察到降低。



[0153] 对于包含sPEEK/CA选择性层的膜,其中sPEEK:CA比率在约2:3至约1:0的范围内(在约70/30至约80/20 (wt./wt.) 丙酮/水中在约4wt.%至约10wt.%的范围内的涂覆溶液的固含量),对于厚度多达2微米的选择性层,在微孔性DP-PP基底上没有观察到由相转变造成的明显的孔隙。对于sPEEK/CA薄膜,其中sPEEK:CA比率在约2:3至约1:0的范围内(来自丙酮/水体系的情况),没有观察到由相转变造成的明显的孔隙。相比之下,当从丙酮/水体系中浇注时,由于相转变,在具有小于1:2(例如,1:3)的sPEEK:CA比率的sPEEK/CA薄膜的表面和在其所有各处清楚地观察到孔隙。图3和图4分别示出从80/20 (wt./wt.) 丙酮/水中浇注的、未被支撑的sPEEK/CA薄膜的表面和横截面图像,其中sPEEK:CA比率是1:2。在包含sPEEK/CA选择性层的膜中,其中选择性层的固含量制剂是在80/20 (wt./wt.) 丙酮/水中小于约3%,也清楚地观察到在sPEEK/CA薄膜表面以及在其所有各处的复杂的孔隙结构。图5示出包含被浇注在DP-PP上并且具有1:1的sPEEK:CA比率(由在80/20 (wt./wt.) 丙酮/水中2.5%固含量制剂浇注)的sPEEK/CA选择性层的膜的表面的电子显微(EM)图像。认为所观察到的孔隙结构是已经通过相转变产生的。简单的弯曲、折叠和打褶测试造成此类相转变诱导的多孔性膜破裂,这导致增加的空气跨越。在EM下,具有‘光滑的’薄膜层表面的膜未示出表面或穿过的孔隙度、或通过相转变形成的孔隙的迹象。这些膜可以被弯曲、折叠和打褶而没有展示空气跨越的增加。

[0154] 在薄膜中的聚合物-聚合物相分离

[0155] 聚合物共混物,特别是不相容的并且不能在分子水平上完全散布的聚合物共混物,可能倾向于热力学地分离成包含单独的聚合物组分的‘相分离的’固体区域,以减小或最小化在薄膜层中的自由能。这可能在干燥/溶剂蒸发期间和/或在热处理期间发生。这些无孔的相分离的薄膜层可以对薄膜的整体性能性质具有正面和负面的作用。

[0156] 在选择性层14中,sPEEK/CA选择性层的一定程度的聚合物-聚合物相分离常常是合意的。例如,CA的区域(在水存在下具有较低的溶胀)可能限制较高的溶胀的sPEEK区域,防止选择性层在较高RH的存在下的过度尺寸不稳定性,以及降低选择性层在高RH的存在下对VOC和其他气体的渗透率。当孔隙形成被基本上避免时,聚合物-聚合物相分离对于防止选择性层由于sPEEK在变化的RH条件下并且在液态水冷凝的存在下的极端溶胀和收缩的机械破坏也可能是有益的。此外,sPEEK的轮廓分明的区域(具有较高水蒸气渗透率)可能允许较高的局部的WVT(即包含磺酸基团的聚合物的较轮廓分明的区域可能改进水蒸气输送)。

[0157] 以不同比率共混聚合物将导致不同水平的或不同形态的相分离。包含由具有在约7:3至约2:3的范围内的sPEEK:CA (wt./wt.) 比率的sPEEK/CA涂覆溶液配制的sPEEK/CA选择性层的膜展示sPEEK与CA的聚合物-聚合物相分离而没有孔隙形成(图6-9)。图6示出具有聚合物-聚合物相分离诱导的形态的2:1 (wt.:wt.) sPEEK:CA薄膜表面。在薄膜表面中未看到孔隙。图7示出涂覆有1:1 (wt.:wt.) sPEEK:CA涂覆溶液(在72/28丙酮/水溶液中5wt.%聚合物固体)的约1微米薄膜的DP-PP基底。涂覆形态提示,形成清楚的聚合物相,但没有孔隙。图8和图9示出由丙酮/水浇注的、分别由1:1 (wt.:wt.) sPEEK:CA和2:3 (wt.:wt) sPEEK:CA制剂浇注的薄膜的横截面。这些薄膜未展示相转变诱导的孔隙(如对于在图4中示出的1:2 (wt.:wt.) sPEEK:CA薄膜所观察到的);然而,在图8和图9中示出的薄膜形态中可观察到聚合物-聚合物相分离。对于包含由具有在约7:3至约2:3的范围内的sPEEK:CA (wt./wt.) 比率(在丙酮/水中大于约3wt.%固含量)的sPEEK/CA涂覆溶液配制的sPEEK:CA选择性层的膜,未观察



到相转变(即孔隙形成),但聚合物-聚合物相分离在薄膜形态中是可见的。

[0158] 本发明通过以下非限制性实施例被说明。

[0159] 实施例1-PEEK的磺化

[0160] 具有不同磺化度的磺化的PEEK的七个样品通过磺化来自 **Victrax®** (MW 34,000) 的PEEK来制备。根据在以下中描述的程序,通过将30g的PEEK溶解于500mL的硫酸(95-98wt.%,Sigma Aldrich)中来进行磺化:N.Shibuya和R.S.Porter,“Kinetics of PEEK sulfonation in concentrated sulfuric acid,”*Macromolecules*,第25卷,第24期,第6495-6499页,1992年11月。七个此类溶液在室温下激烈搅拌分别持续96h、120h、144h、172h、192h、264h、和336h。在反应时间完成时,混合物在水中沉淀并且被洗涤直至pH>5。磺化的聚合物在50℃烘箱中干燥持续至少24h。通过如在以下中描述的滴定确定对应的离子交换容量(IEC)和磺化度(DS):M.H.D.Othman,A.F.Ismail,和A.Mustafa,*Malaysian Polymer Journal*,2007,2,10-28。结果在表1中示出。

[0161] 表1

	磺化反应时间 (h)	离子交换容量 (meq/g)	磺化度(%)	估计的 MW
	96	0.73	22.7	36,107
	120	0.77	24.2	36,243
[0162]	144	1.00	32.3	36,978
	172	1.48	50.2	38,602
	192	1.81	63.9	39,845
	216	2.26	84.8	41,741
	336	2.38	90.4	42,249

[0163] DS在从约23%至约90%的范围内,取决于反应时间。对于配制和涂覆的考虑以及溶胀和性能的考虑,在从约60%至约70%的范围内的DS通常被发现对于本文描述的WVT应用是优选的。

[0164] 实施例2-具有涂覆有sPEEK与CA的各种共混物的Si-PE基底的膜的制备和测试

[0165] 使用二氧化硅聚乙烯(Si-PE)复合材料(来自PPG的二氧化硅负载的聚乙烯基底SP400)作为微孔基底,并且通过用sPEEK(DS 63%)或CA(39.7%乙酰基含量,平均M<sub>n</sub> ca.50,000)或其共混物涂覆基底制备十一个支撑的膜样品。测试所得膜的性质以确定在共混的聚合物中增加CA的比例的作用。样品2A仅被涂覆有sPEEK,并且通过使用马耶尔棒式涂覆机(Mayer rod coater)将sPEEK溶液(在丙酮/水中1g的sPEEK,10%固体)的薄的涂层应用于Si-PE基底的一个表面来制备(在所有实施例中使用的涂覆工艺在本文中更详细地描述)。样品2K仅被涂覆有CA,并且通过使用马耶尔棒式涂覆机将CA溶液(在丙酮/水中1g的CA,10%固体)的薄的涂层应用于Si-PE基底的一个表面来制备。在样品2B-2J中,基底被涂覆有sPEEK与CA的共混物;CA在聚合物共混物中的重量百分比通过样品2B-2J以10%增量被增加。膜制备方法对于所有样品2A-2K是基本上相同的,并且在丙酮/水溶液中的%固体在每种情况下是10%。例如,对于样品2F,在丙酮/水中的、0.5g的CA和0.5g的sPEEK(DS 63%)(10%固体,5%CA,5%sPEEK)在室温下被混合在一起直至获得澄清溶液。使用马耶尔棒式涂覆机将CA/sPEEK溶液的薄的涂层应用于Si-PE基底的一个表面。对于每个膜样品,使用本

文描述的技术,确定涂覆负载,并且测试膜的空气跨越、排出空气输送比率(EATR)、水透过(WVTR)和乙酸透过(AA跨越)。结果在表2中示出。

[0166] 表2 (Si-PE基底)

膜 样品 #	sPEEK / CA 按重量计的 比率*	涂覆负载 g/m <sup>2</sup>	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m <sup>2</sup> /天 (50°C)**	在 RH 0% 下的 AA 跨 越(%)	在 RH 90% 下的 AA 跨 越(%)
2A	100 / 0	2.56	0	0	25.3	0.2	12.3
2B	90 / 10	2.82	0	0	24.6	0.3	9.8
2C	80 / 20	2.89	0	0	26.4	0.2	10.1
[0167] 2D	70 / 30	3.21	0	0	26.6	0.1	9.7
2E	60 / 40	2.98	0	0	23.6	0.1	9.4
2F	50 / 50	2.85	0	0	25.7	0.1	10.5
2G	40 / 60	3.17	0	0	25.9	0.3	9.8
2H	30 / 70	3.38	0	0	22.9	0.2	10.1
2I	20 / 80	2.91	0	0	21.7	0.1	9.7
2J	10 / 90	3.39	0	0	19.6	0.1	9.4
2K	0 / 100	2.57	0.5	1.4	22.4	0.4	n/a

[0168] \*来自丙酮/水 (8/2) 溶液,10%固体

[0169] \*\*动态WVT测试,33cm<sup>2</sup>面积,6,000cm<sup>3</sup>/min流速,在进料中50%RH

[0170] n/a指示未测量

[0171] 空气跨越对于所有样品2A-K都是零,这指示涂覆在基底上形成连续的层或致密的薄膜。EATR对于除了样品2K的所有膜样品都是零,样品2K仅涂覆有CA并且在其中具有缺陷。即使具有100%CA涂层的膜的WVTR在相似的负载下低于具有100% sPEEK涂层的膜(22.4kg/m<sup>2</sup>/天相对于25.3kg/m<sup>2</sup>/天),也可以看到,添加CA至涂层没有不利地影响WVTR,甚至在共混物中多达约60%按重量计的CA。如在表2中所示,在干燥的条件下(RH 0%),AA跨越对于被涂覆的膜样品中的全部都是低的。然而,在高湿度条件下(RH 90%),AA跨越显著增加。不被任何理论所束缚,这被认为是由于膜涂层聚合物被水蒸气的增塑。这些基于Si-PE的膜样品没有通过本文描述的UL-94HB(水平燃烧(horizontal burn))焰色测试。

[0172] 实施例3-具有涂覆有sPEEK与CA的各种共混物的WP-PE基底的膜的制备和测试

[0173] 此实施例类似于实施例2,除了WP-PE被用作基底。通过用sPEEK(DS 63%)或CA(39.7%乙酰基含量,平均M<sub>n</sub> ca. 50,000)或其共混物涂覆WP-PE基底来制备十一个支撑的膜样品,并且测试所得膜的性质以确定在共混的聚合物中增加CA的比例的作用。样品3A仅被涂覆有sPEEK,并且通过使用马耶尔棒式涂覆机将sPEEK溶液(在丙酮/水中1g的sPEEK,10%固体)的薄的涂层应用于基底的一个表面来制备。样品3K仅被涂覆有CA,并且通过使用马耶尔棒式涂覆机将CA溶液(在丙酮/水中1g的CA,10%固体)的薄的涂层应用于基底的一

个表面来制备。在样品3B-3J中,基底被涂覆有sPEEK与CA的共混物;CA在聚合物共混物中的重量百分比通过样品3B-3J以10%增量被增加。膜制备方法对于所有样品3A-3K是基本上相同的,并且在丙酮/水溶液中的%固体在每种情况下是10%。例如,对于样品3F,在丙酮/水中的、0.5g的CA和0.5g的sPEEK (DS 63%) (10%固体,5%CA,5%sPEEK) 在室温下被混合在一起直至获得澄清溶液。使用马耶尔棒式涂覆机将CA/sPEEK溶液的薄的涂层应用于WP-PE基底的一个表面。对于每个膜样品,使用本文描述的技术,确定涂覆负载,并且测试膜的空气跨越、排出空气输送比率 (EATR)、水透过 (WVTR) 和乙酸透过 (AA跨越)。结果在表3中示出。

[0174] 表3 (WP-PE基底)

膜 样品 #	sPEEK / CA 按重量计的 比率*	涂覆负 载 g/m <sup>2</sup>	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m <sup>2</sup> /天 (50°C)**	在 RH 0% 下的 AA 跨越(%)	在 RH 90%下的 AA 跨越 (%)
3A	100 / 0	1.59	0	0	30.2	0.2	11.1
3B	90 / 10	1.81	0	0	29.7	0.3	10.5
3C	80 / 20	1.89	0	0	31.5	0.2	11.8
[0175] 3D	70 / 30	1.81	0	0	28.8	0.1	10.2
3E	60 / 40	1.74	0	0	30.6	0.1	12.1
3F	50 / 50	1.77	0	0	31.4	0.1	11.3
3G	40 / 60	2.03	0	0	26.7	0.1	6.1
3H	30 / 70	2.04	0	0	26.2	0.1	6.6
3I	20 / 80	1.95	0	0	25.0	0.1	6.3
3J	10 / 90	1.80	0	0	24.0	0.1	6.3
3K	0 / 100	2.68	0	0	16.5	0.1	n/a

[0176] \*来自丙酮/水溶液,10%固体

[0177] \*\*动态WVT测试,33cm<sup>2</sup>面积,6,000cm<sup>3</sup>/min流速,在进料中50%RH

[0178] n/a指示未测量

[0179] 空气跨越和EATR对于所有样品2A-K都是零,这指示涂覆在基底上形成连续的层或致密的薄膜。即使具有100%CA涂层的膜的WVTR低于具有100%sPEEK涂层的膜(16.5kg/m<sup>2</sup>/天相对于30.2kg/m<sup>2</sup>/天),也可以看到,添加CA至涂层没有不利地影响WVTR,甚至在共混物中多达约60%按重量计的CA。事实上,令人惊奇地,看起来WVTR对于某些共混物比对于单独的sPEEK高,甚至当涂覆负载较高时(例如样品3C、3E和3F)。乙酸(AA)的跨越在高湿度条件下(RH 90%)显著增加,再次地,可能是由于膜涂层聚合物被水蒸气的增塑。然而,此作用对于某些具有共混的涂层的膜(3G-J)较低。此改进的高湿度选择性的作用对于具有薄的膜涂层聚合物的DP-PP基底是更突出的(参见本文的实施例10)。这些基于WP-PP的膜样品也通过本文描述的UL-94HB(水平燃烧)焰色测试。

[0180] 实施例4-具有以各种固含量涂覆有sPEEK与CA的各种共混物的WP-PE基底的膜的

## 制备和测试

[0181] 在此实施例中,在涂覆溶液中的百分比固体被改变。如在实施例3中,通过用在丙酮/水溶液中的sPEEK (DS 63%) 与CA (39.7%乙酰基含量,平均 $M_N$  ca.50,000) 按重量计50/50的共混物涂覆WP-PE基底来制备四个支撑的膜样品。对于样品4A,溶液是8%固体 (0.4g sPEEK,0.4g CA),对于样品4B,溶液是7%固体 (0.35g sPEEK,0.35g CA),对于样品4C,溶液是6%固体 (0.3g sPEEK,0.3g CA),并且对于样品4D,溶液是5%固体 (0.25g sPEEK,0.25g CA)。测试所得膜的性质以确定在涂覆溶液中改变固含量的作用。对于每个膜样品,使用本文描述的技术,确定涂覆负载,并且测试膜的空气跨越、排出空气输送比率 (EATR)、水透过 (WVTR) 和乙酸透过 (AA跨越)。结果在表4中示出,并且与其中固含量是10%的实施例3样品3F的结果进行比较。

[0182] 表4 (WP-PE基底)

膜 样品 #	sPEEK/CA %固体*	涂覆负载 g/m <sup>2</sup>	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m <sup>2</sup> /天 (50°C)**	在 RH 0% 下的 AA 跨 越(%)	在 RH 90%下的 AA 跨越 (%)
[0183] 3F	10%	1.77	0	0	31.4	0.1	11.3
4A	8%	1.59	0	0	32.0	n/a	n/a
4B	7%	1.28	0	0	31.6	n/a	n/a
4C	6%	1.24	0	0	32.4	n/a	10.2
4D	5%	1.10	0	0	34.9	0.1	8.39

[0184] \*在丙酮/水溶液中按重量计50/50的sPEEK/CA

[0185] \*\*动态WVT测试,33cm<sup>2</sup>面积,6,000cm<sup>3</sup>/min流速,在进料中50%RH

[0186] n/a指示未测量

[0187] 空气跨越对于样品4A-D中的每个都是零。当百分比固含量被减少时,涂覆负载倾向于降低,这导致WVTR增加。然而,看起来降低涂层重量(和厚度)不导致乙酸的跨越的任何增加。

[0188] 实施例5-具有涂覆有sPEEK与CAP的各种共混物的WP-PE基底的膜的制备和测试

[0189] 此实施例类似于实施例3,除了在聚合物涂层共混物中使用乙酸丙酸纤维素 (CAP) (平均 $M_N$  ca.25,000通过GPC,约2.5%乙酰基含量,约2.6wt.%羟基,约45wt.%丙酰基,来自Sigma Aldrich) 代替CA。通过用CAP或CAP与sPEEK (DS 63%) 的共混物涂覆WP-PE基底来制备四个支撑的膜样品,并且测试所得膜的性质以确定在共混的聚合物中增加CAP的比例的作用。样品5A通过尝试使用马耶尔棒式涂覆机将sPEEK/CAP溶液(在9/1丙酮/水中0.5g的sPEEK和0.5g的CAP,10%固体)的薄的涂层应用于基底的一个表面来制备;然而,共混物分离成两相并且采用此溶剂体系不能被用作涂层。样品5B通过类似地应用sPEEK/CAP溶液(在丙酮/水中0.3g的sPEEK和0.7g的CAP,10%固体)的薄的涂层来制备。样品5C通过类似地应用sPEEK/CAP溶液(在丙酮/水中0.2g的sPEEK和0.8g的CAP,10%固体)的薄的涂层来制备。样品5D通过类似地应用CAP溶液(在丙酮/水中1g的CAP,10%固体)的薄的涂层来制备。对于

每个膜样品,使用本文描述的技术,确定涂覆负载,并且测试膜的空气跨越、排出空气输送比率(EATR)、水透过(WVTR)。乙酸透过(AA跨越)未被测试,因为膜全部具有缺陷。结果在表5中示出,并且与其中涂层是100% sPEEK的实施例3样品3A的结果进行比较。

[0190] 表5 (WP-PE基底)

	膜 样品 #	sPEEK / CAP 按重量计的 比率*	涂覆负 载 g/m <sup>2</sup>	空气跨 越 (cc/min)	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m <sup>2</sup> /天 (50°C)**
[0191]	3A	100 / 0	1.59	0	0	0	30.2
	5A	50 / 50	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
	5B	30 / 70	1.95	4	1	4.8	19.0
	5C	20 / 80	2.32	2	0.5	3.8	17.3
	5D	0 / 100	1.65	0	0	0.5	16.3

[0192] \*在丙酮/水溶液中

[0193] \*\*动态WVT测试,33cm<sup>2</sup>面积,6,000cm<sup>3</sup>/min流速,在进料中50%RH

[0194] n/a:对于样品5A,共混物分离成两相并且采用此溶剂体系不能被用作涂层。

[0195] 采用CAP/sPEEK聚合物,产生共混物溶液和共混物膜存在困难。具有足够低的缺陷以进行测试的膜具有比单独的sPEEK涂层低得多的WVTR,这表明sPEEK与CAP的共混物表现不如sPEEK与CA的共混物那样好。这指示,添加CAP不利地影响膜性质,不同于添加CA。

[0196] 实施例6-具有涂覆有sPEEK与CAB的各种共混物的WP-PE基底的膜的制备和测试

[0197] 此实施例类似于实施例3和实施例5,除了在聚合物涂层共混物中使用乙酸丁酸纤维素(CAB)代替CA或CAP。通过用CAB(平均M<sub>n</sub> ca.70,000通过GPC,12-15%乙酰基含量,1.2-2.2wt.%羟基,35-39wt.%丙酰基,来自Sigma Aldrich)或CAB与sPEEK(DS 63%)的共混物涂覆WP-PE基底来制备六个支撑的膜样品,并且测试所得膜的性质以确定在共混的聚合物中增加CAB的比例的作用。样品6A通过尝试使用马耶尔棒式涂覆机将sPEEK/CAB溶液(在9/1丙酮/水中0.9g的sPEEK和0.1g的CAB,10%固体)的薄的涂层应用于基底的一个表面来制备。样品6B通过尝试应用sPEEK/CAB溶液(在丙酮/水中0.7g的sPEEK和0.3g的CAP,10%固体)的薄的涂层来制备。样品6C通过尝试应用sPEEK/CAB溶液(在丙酮/水中0.5g的sPEEK和0.5g的CAB,10%固体)的薄的涂层来制备。在所有三种情况下(样品6A、6B和6C),共混物分离成两相并且采用此溶剂体系不能被用作涂层。样品6D通过应用sPEEK/CAB溶液(在丙酮/水中0.3g的sPEEK和0.7g的CAB,10%固体)的薄的涂层来制备。样品6E通过应用sPEEK/CAB溶液(在丙酮/水中0.2g的sPEEK和0.8g的CAB,10%固体)的薄的涂层来制备。样品6F通过应用CAB溶液(在丙酮/水中1g的CAB,10%固体)的薄的涂层来制备。对于每个膜样品,使用本文描述的技术,确定涂覆负载,并且测试膜的空气跨越、排出空气输送比率(EATR)、水透过(WVTR)。乙酸透过(AA跨越)未被测试,因为膜全部具有缺陷。结果在表6中示出,并且与其中

涂层是100% sPEEK的实施例3样品3A的结果进行比较。

[0198] 表6 (WP-PE基底)

膜 样品 #	sPEEK / CAB 按重量计的 比率*	涂覆负载 g/m <sup>2</sup>	空气跨 越 (cc/min)	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m <sup>2</sup> /天 (50°C)**
3A	100 / 0	1.59	0	0	0	30.2
6A	90 / 10	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
6B	70 / 30	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
6C	50 / 50	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
6D	30 / 70	2.05	11	2.9	8.7	12.3
6E	20 / 80	2.21	8	2.4	7.7	14.1
6F	0 / 100	1.51	0	0	0	10.6

[0200] \*在丙酮/水溶液中

[0201] \*\*动态WVT测试, 33cm<sup>2</sup>面积, 6,000cm<sup>3</sup>/min流速, 在进料中50%RH

[0202] n/a: 共混物分离成两相并且采用此溶剂体系不能被用作涂层。

[0203] 类似于sPEEK与CAP的共混物, WVTR性能受到在涂层中CAB聚合物的存在的显著不利地影响。CAB还具有相容性问题, 因为其在丙酮/水制剂中与sPEEK聚合物不混溶。

[0204] 实施例7-具有涂覆有sPEEK与EC的共混物的WP-PE基底的膜的制备和测试

[0205] 此实施例类似于实施例3、实施例5和实施例6, 除了在聚合物涂层共混物中使用乙基纤维素 (EC) 代替CA、CAP或CAB。通过对于涂覆溶液以及对于EC与sPEEK (DS 85%) 的50/50共混物以三种不同的固含量、用EC (48.0-49.5% (w/w) 羟乙基基础, 来自Sigma Aldrich) 涂覆WP-PE基底来制备四个支撑的膜样品, 并且测试所得膜的性质以确定将EC添加至sPEEK作为共混的聚合物的作用。因为EC不溶于丙酮/水, 所以具有DS 85%的sPEEK被用于在乙醇/水中的溶解目的。样品7A通过使用马耶尔棒式涂覆机将sPEEK/EC溶液 (在9/1乙醇/水中0.5g的sPEEK和0.5g的EC, 10%固体) 的薄的涂层应用于基底的一个表面来制备。样品7B-D通过类似地应用分别以10%、7%和5%固含量、在乙醇中的EC溶液的薄的涂层来制备。对于每个膜样品, 使用本文描述的技术, 确定涂覆负载, 并且测试膜的空气跨越、排出空气输送比率 (EATR)、水透过 (WVTR)。结果在表7中示出, 并且与其中涂层是100% sPEEK (DS 63%) 的实施例3样品3A的结果进行比较。

[0206] 表7 (WP-PE基底)

	膜	sPEEK / EC	%固体	涂覆负载	空气跨	EATR	EATR	WVTR
	样品	按重量计的		g/m <sup>2</sup>	越	2000	500	kg/m <sup>2</sup> /天
	#	比率*			(cc/min)	cc	cc	(50°C)****
						(%)	(%)	
[0207]	3A	100 / 0*	10%	1.59	0	0	0	30.2
	7A	50 / 50**	10%	1.52	0	0	0	20.3
	7B	0 / 100***	10%	2.11	0	0	0	18.2
	7C	0 / 100***	7%	1.96	0	0	0	25.6
	7D	0 / 100***	5%	0.72	0	0.5	1	27.3

[0208] \*在80/20 (wt.:wt.) 丙酮/水溶液中

[0209] \*\*在90/10 (wt.:wt.) 乙醇/水溶液中

[0210] \*\*\*在纯的乙醇溶液中

[0211] \*\*\*\*动态WVT测试, 33cm<sup>2</sup>面积, 6,000cm<sup>3</sup>/min流速, 在进料中50%RH

[0212] 当与包含sPEEK或EC涂层的膜比较时, 包含sPEEK和EC的共混物的膜的水输送性质未被改进。减少EC溶液的固含量导致减少的涂覆负载和水输送的相应的增加。样品7D具有缺陷, 因此EATR产生。

[0213] 实施例8-具有涂覆有 **Nafion®** 与EC的各种共混物的WP-PE基底的膜的制备和测试

[0214] 此实施例类似于实施例7, 除了在聚合物涂层共混物中使用 **Nafion®** (Dupont DE2021, 基于磺化的四氟乙烯的含氟聚合物-共聚物) 代替sPEEK。通过用 **Nafion®**、或EC与 **Nafion®** 的共混物涂覆WP-PE基底来制备四个支撑的膜样品, 并且测试所得膜的性质以确定在共混的涂层聚合物中增加EC的比例的作用。样品8A通过使用马耶尔棒式涂覆机将 **Nafion®** 溶液 (20% 于丙醇中) 的薄的涂层应用于基底的一个表面来制备。样品8B通过应用 **Nafion®**/EC溶液 (0.5g的EC (48-49.6% 乙基基础) 和0.5g的 **Nafion®** 于乙醇中, 10% 固体) 的薄的涂层来制备。样品8C通过应用 **Nafion®**/EC溶液 (0.8g的EC (48-49.6% 乙基基础) 和0.2g的 **Nafion®** 于乙醇中, 10% 固体) 的薄的涂层来制备。样品8D通过应用 **Nafion®**/EC溶液 (0.9g的EC (48-49.6% 乙基基础) 和0.1g的 **Nafion®** 于乙醇中, 10% 固体) 的薄的涂层来制备。对于每个膜样品, 使用本文描述的技术, 确定涂覆负载, 并且测试膜的空气跨越、排出空气输送比率 (EATR)、水透过 (WVTR)。结果在表8中示出, 并且与其中涂层是100%EC的实施例7样品7B的结果进行比较。

[0215] 表8 (WP-PE基底)

	膜	Nafion® / EC	%固体	涂覆负载	空气跨	EATR	EATR	WVTR
	样品	按重量计的比率*		g/m <sup>2</sup>	越	2000	500	kg/m <sup>2</sup> /天
	#				(cc/min)	cc	cc	(50°C)*
						(%)	(%)	
[0216]	7B	0 / 100	10%	1.52	0	0	0	18.2
	8A	100 / 0	20%	2.52	0	0	0	43.4
	8B	50 / 50	10%	1.79	0	0	0	15.4
	8C	20 / 80	10%	1.82	0	0	0	16.4
	8D	10 / 90	10%	1.80	0	0	0	19.6

[0217] \*动态WVT测试, 33cm<sup>2</sup>面积, 6,000cm<sup>3</sup>/min流速, 在进料中50%RH

[0218] 当与包含Nafion®或EC涂层的膜比较时, 包含Nafion®与EC的共混物的膜的水输送性质未被显著改进。Nafion®具有高水蒸气渗透率; 然而, Nafion®与sPEEK相比是昂贵的并且在较高相对湿度条件下展示减小的选择性。

[0219] 实施例9-具有涂覆有sPEEK与CA的各种共混物的DP-PP基底的膜的制备和测试

[0220] 此实施例类似于实施例3, 除了使用干燥拉伸加工的聚丙烯基底 (DP-PP)。与其他测试的基底相比, 采用此基底观察到显著的性能增强。这与保留在膜表面上的清楚地可观察到的涂覆层相关。在前面的试验中, 涂覆的表面层不能被容易地观察到。虽然不受限于任何特定的理论, 但主张, 基底的孔径和形态影响涂覆薄膜是否被沉积在基底的表面上, 或是否浸渍至基底孔隙中。

[0221] 在实施例3-8中使用的WP-PE基底中, 表面孔隙结构是较不轮廓分明的, 具有较宽的孔径分布, 并且该结构本质上是更有纤维性的, 这允许在涂覆溶液中的聚合物在涂覆工艺期间更大程度地渗入到基底中。采用DP-PP基底, 表面孔隙结构是明显轮廓分明的, 倾向于存在较小的平均孔径, 孔径分布较窄, 并且当涂覆有聚合物涂层时, 产生连续的表面薄膜。这在通过电子显微镜观察到的横截面图像中是清楚可见的。在被涂覆的WP-PE基底中, 轮廓分明的表面薄膜不是可见的。在DP-PP基底的表面上的涂覆层可以在视觉上作为在基底表面上的‘有光泽的’或平滑的薄膜被观察到, 这与在WP-PE基底的表面上的更‘无光泽的’或表面粗糙的涂层相反。

[0222] 测试裸露的DP-PP基底的水透过 (WVTR) (参见在表9中的样品9A)。通过用sPEEK (DS 63%) 或CA (如在实施例3中) 或其共混物涂覆DP-PP基底来制备七个支撑的膜样品, 并且测试所得膜的性质以确定在共混的聚合物中增加CA的比例的作用。样品9B仅被涂覆有sPEEK, 并且通过使用马耶尔棒式涂覆机将sPEEK溶液 (在丙酮/水中10%的sPEEK) 的薄的涂层应用于基底的一个表面来制备。样品9H仅被涂覆有CA, 并且通过使用马耶尔棒式涂覆机将CA溶液 (在丙酮/水中10%的CA) 的薄的涂层应用于基底的一个表面来制备。在样品9C-9H中, 基底被涂覆有sPEEK与CA的共混物; CA在聚合物共混物中的重量百分比通过样品9C-9H以10%增量被增加。膜制备方法对于所有样品9C-9H是基本上相同的, 并且在丙酮/水溶液中的%固体在每种情况下是10%。对于每个膜样品, 使用本文描述的技术, 确定涂覆负载, 并且测



试膜的水透过 (WVTR)。

[0223] 表9 (DP-PP基底)

膜 样品 #	sPEEK / CA 按重量计的 比率*	涂覆负载 g/m <sup>2</sup>	空气跨 越 (cc/min)	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m <sup>2</sup> /天 (50°C)**
[0224] 9A	0 / 0	0	0	0	0	43.4
9B	100 / 0	1.94	0	0	0	39.84
9C	90 / 10	2.08	0	0	0	39.24
9D	80 / 20	2.08	0	0	0	40.08
9E	70 / 30	2.13	0	0	0	37.96
9F	60 / 40	2.07	0	0	0	37.31
9G	50 / 50	2.43	0	0	0	35.18
9H	0 / 100	2.38	0	0	0	26.96

[0225] \*来自丙酮/水溶液, 10% 固体

[0226] \*\*动态WVT测试, 33cm<sup>2</sup>面积, 6,000cm<sup>3</sup>/min流速, 在进料中50%RH

[0227] 甚至在50%CA/50%sPEEK下, 共混物膜的性能显著高于由直接的“混合定律 (rule of mixture)”计算将预期的性能。不受限于任何特定的理论, 相信, 使CA与sPEEK共混导致涂覆层的形态改变, 这可能是由于在干燥时的相分离, 这可以改进涂覆层的渗透率。此外, 在sPEEK中共混的CA看起来降低sPEEK在涂覆层中的溶胀, 而没有显著降低涂层的水蒸气透过率。附加的益处是, 这些基于DP-PP基底的膜样品也通过本文描述的UL-94HB (水平燃烧) 焰色测试。

[0228] 实施例10-对于涂覆有sPEEK与CA的各种共混物的DP-PP基底在变化的RH条件下的污染物跨越

[0229] 开发了装置以允许在膜样品的两侧上受控的湿度, 同时允许污染物在装置的进料流中受控的产生。使用DP-PP作为基底, 在室温下 (23.3°C)、在从0%至90%范围内的RH下, 对于3种不同的被涂覆的膜样品确定乙酸和乙醇的跨越。样品DP-PP-sPEEK被涂覆有sPEEK (DS 63%), 并且通过使用马耶尔棒式涂覆机将sPEEK溶液 (在丙酮/水中1g的sPEEK, 10%固体) 的薄的涂层应用于DP-PP基底的一个表面来制备。样品DP-PP-CA被涂覆有CA (39.7%乙酰基含量, 平均M<sub>n</sub> ca. 50,000), 并且通过使用马耶尔棒式涂覆机将CA溶液 (在丙酮/水中1g的CA, 10%固体) 的薄的涂层应用于DP-PP基底的一个表面来制备。在样品DP-PP-sPEEK-CA中, DP-PP基底被涂覆有以1:1比率的sPEEK与CA的共混物 (在丙酮/水中0.5g的CA和0.5g的sPEEK (DS 63%) (10%固体, 5%CA, 5%sPEEK) 在室温下被混合在一起直至获得澄清的溶液)。涂覆工艺使用马耶尔棒式涂覆机来完成。所有三个膜样品具有大致相同的聚合物负载和涂层的厚度。污染物跨越测试的结果在表10中示出, 并且还被制图于图10A和图10B中示

出的图中。

[0230] 表10 (DP-PP基底)

	RH	DP-PP-sPEEK		DP-PP-sPEEK-CA		DP-PP-CA	
	(23.3°C)	跨越(%)		跨越(%)		跨越(%)	
	RH (%) <sup>*</sup>	乙酸	乙醇	乙酸	乙醇	乙酸	乙醇
[0231]	0	0.10	0.07	0.14	0.08	0.29	0.47
	30	0.41	0.40	0.23	0.24	0.44	0.45
	50	1.05	0.78	0.54	0.35	0.70	0.44
	70	2.97	0.90	1.41	0.43	1.09	0.50
	90	9.78	11.51	5.84	2.2	4.96	0.70

[0232] <sup>\*</sup>ASTM F-739模块 (5cm<sup>2</sup>面积), 600cm<sup>3</sup>/min流速, 100-400ppm VOC

[0233] 增加污染物流中的RH通常增加VOC (特别地乙酸和乙醇) 的跨越。不受限于任何特定的理论, 这被认为是由于膜涂层聚合物被水蒸气的增塑。如先前观察到的, 对于仅涂覆有sPEEK的膜 (样品DP-PP-sPEEK), 污染物跨越在高RH下显著增加 (例如, 对于AA高于50%, 并且对于乙醇在90%)。然而, 涂覆有sPEEK:CA的1:1共混物的膜 (样品DP-PP-sPEEK-CA) 在高RH下示出比DP-PP-sPEEK样品显著较低的污染物跨越-更接近于具有仅CA涂层的样品 (DP-PP-CA) 的结果。

[0234] 使用本文描述的技术, 在两种不同的温度下、在50%RH下测试三个实施例10膜样品中的每个的WVT性质。结果在表11中报告。

[0235] 表11 (DP-PP基底)

	膜样品	WVTR [透过率]	
		(kg/m <sup>2</sup> /天) [GPU]	
		23.3°C, 47% RH <sup>*</sup>	50°C, 50% RH <sup>**</sup>
[0236]	DP-PP-sPEEK	4.3 [8200]	37.0 [11700]
	DP-PP-sPEEK/CA	4.1 [7700]	35.8 [11000]
	DP-PP-CA	3.4 [6100]	28.6 [8300]

[0237] <sup>\*</sup>ASTM F-739模块 (5cm<sup>2</sup>面积), 600cm<sup>3</sup>/min流速

[0238] <sup>\*\*</sup>动态WVT测试, 33cm<sup>2</sup>面积, 6000cm<sup>3</sup>/min流速

[0239] 涂覆有sPEEK:CA的1:1共混物的样品 (样品DP-PP-sPEEK/CA) 在两种温度下均呈现比具有仅CA涂层的样品 (DP-PP-CA) 显著更高的WVTR。具有共混的涂层的样品 (样品DP-PP-sPEEK/CA) 的WVTR值更接近于具有sPEEK涂层的样品 (DP-PP-sPEEK) 的WVTR值。

[0240] 对于三个实施例10膜样品中的每一个, 在不同的相对湿度 (RH) 下, 在表12和表13中报告了示出水蒸气透过率的数据以及乙酸和乙醇输送相比对于水蒸气输送的选择性。

通过将水蒸气在给定的相对湿度和温度下的透过率除以AA或乙醇在相同的相对湿度和温度下的透过率来确定选择性。

[0241] 表12 (DP-PP基底)

[0242]	$RH(23.3^{\circ}C)R$	在 $23.3^{\circ}C$ 下的水蒸气		
	$H(\%)$	气透过率(GPU)		
		DP-PP-sPEEK	DP-PP-sPEEK-CA <sup>*</sup>	DP-PP-CA
			*	
	30	7488	6448	n/a
[0243]	50	8056	7531	6050
	70	8415	8056	6368
	90	8828	8506	6898

[0244] \*ASTM F-739模块 (5cm<sup>2</sup>面积), 600cm<sup>3</sup>/min流速

[0245] 表13 (DP-PP基底)

[0246]	RH (23.3°C) RH (%) <sup>*</sup>	DP-PP-sPEEK		DP-PP-sPEEK-CA		DP-PP-CA	
		选择性		选择性		选择性	
		H <sub>2</sub> O/AA	H <sub>2</sub> O/ 乙醇	H <sub>2</sub> O/AA	H <sub>2</sub> O/ 乙醇	H <sub>2</sub> O/AA	H <sub>2</sub> O/ 乙醇
	30	71	72	108	104	57	55
	50	30	40	54	83	33	53
	70	11	36	22	72	22	49
	90	3	3	5	15	5	38

[0247] \*ASTM F-739模块 (5cm<sup>2</sup>面积), 600cm<sup>3</sup>/min流速

[0248] 如在表12中所示,对于所有三个膜样品,水蒸气透过率大体上随增加的RH而增加。在测试的所有RH值下,对于CA涂层的水蒸气透过率显著较低。包含sPEEK与CA的共混物的涂层的水蒸气透过率值更接近于对于sPEEK涂覆的膜所获得的值。如在表13中所示,所有三个膜样品的选择性随着增加的RH而降低。然而,包含sPEEK与CA的共混物的涂层在所有RH条件下提供比sPEEK涂层更好的选择性,以及在大部分条件下提供比CA涂覆的膜更好的选择性。

[0249] 因此,CA可以被并入sPEEK涂层中(例如sPEEK-CA1:1)而对WVT不具有主要有害影响。当与仅包含sPEEK的涂层比较时,将CA并入sPEEK涂层中降低污染物跨越并且增加膜对于水输送的选择性。

[0250] 实施例11-水的摄取比和水蒸气吸附

[0251] 将sPEEK、CA、sPEEK/CA和Na-sPEEK/CA薄膜的样品置于液态水中并且然后拍干并称重以确定在室温下、在这些样品中的平衡液态水的摄取。

[0252] 表14(水的摄取)

	样品	水的摄取(%)
[0253]	sPEEK	230
	sPEEK/CA (1:1 wt.:wt.)	170
	CA	68
	Na-SPEEK/CA (1:1 wt.:wt.)	225

[0254] 对于包含sPEEK与CA的共混物的样品所观察到的水的摄取不正比于“混合定律”，而是具有略微较高的水的摄取，其更接近于sPEEK样品的水的摄取。这指示，在共混物膜中的CA不防止薄膜的sPEEK部分吸收水至其最大程度并且事实上，改进共混物薄膜的总体摄取。与sPEEK/CA的未被中和的共混物相比，中和的Na-sPEEK与CA的共混物(当从丙酮/水/乙醇中浇注时)具有较高的水的摄取，其与sPEEK样品具有相同的量级。

[0255] 在图11中示出的薄膜材料的蒸气吸附等温线指示相似的作用，这指示包含sPEEK与CA的共混物(1:1sPEEK:CA)的薄膜具有相似于单独的sPEEK聚合物薄膜的水蒸气摄取。使用重量蒸气吸附分析仪(Quantachrome)来完成蒸气吸附测试，其中样品被置于等温室中，干燥，并且然后在受控的相对湿度下暴露于空气。使样品平衡并且记录在给定的相对湿度和温度下的总湿气摄取。为了产生吸附等温线，在一定范围的RH(即0%RH至约100%RH)内、在等温温度下进行一系列的测量。水的解吸附对于包含sPEEK与CA的共混物的薄膜相比于sPEEK薄膜更容易发生。sPEEK薄膜倾向于比sPEEK/CA薄膜在解吸附之后保持更多的水，这在总的解吸附中更接近于CA薄膜(图12)。较高的水蒸气吸附和从包含sPEEK与CA的共混物中较多的解吸附在以下情况下是有益的：水蒸气必须被吸收并且然后被解吸附以便在给定湿度条件下发生输送穿过膜。

[0256] 实施例12-湿度循环

[0257] 通过将包含sPEEK和sPEEK与CA(1:1)的共混物的选择性层涂覆在微孔干法工艺的基底上来制造膜。在寿命的开始( $t=0$ )测试膜的泄漏。将样品置于环境室(environment chamber)中，其中它们被暴露于在50℃下的连续的湿度循环(在20%RH与95%RH之间)。每100次循环测试样品的泄漏。还将各种其他ERV膜置于环境室中。所有样品最少一式三份；sPEEK和sPEEK/CA涂覆的膜的七个样品被使用。表15示出在45cm<sup>2</sup>膜面积上、在3psi上游压力下对于每个样品测量的最大泄漏速率。超过寿命开始泄漏速率的增加的泄漏速率指示，在湿度循环测试期间发生对膜的破坏。由于基于纸的ERV膜的半多孔的性质，它们在寿命开始时示出某些泄漏。

[0258] 表15(ERV膜的RH循环)

	样品	最大测量的加压空气跨越(3psi, 45cm <sup>2</sup> )[cm <sup>3</sup> /min]				
		0 次循环	100 次循环	200 次循环	300 次循环	400 次循环
[0259]	sPEEK	0	13	5	20	22
	sPEEK/CA	0	0	0	0	0
	dPoint Mx4A	0	0	0	0	0
	纸 1	1300	2700	3000	-	-
				0		
[0260]	纸 2	80	630	1280	-	-
	复合材料 1	0	8300	-	-	-
	薄膜 1	0	10000	-	-	-

[0261] (-) 指示样品从室中被除去

[0262] 从RH循环测试中明显的是,许多可商购的ERV材料不能抵抗RH循环。然而,在ERV应用中使用时,此类材料在材料的寿命中通常将连续地暴露于变化的RH条件。sPEEK/CA涂覆的膜抵抗RH循环测试。sPEEK涂覆的膜在RH循环之后确实示出某些泄漏,这指示sPEEK涂覆的膜与涂覆有sPEEK与CA的共混物的膜相比对湿度循环条件是较不坚固的。然而,sPEEK泄漏以数量级低于许多可商购的产品。不受限于任何特定的理论,相信‘较少可溶胀的’CA强化sPEEK并且防止过度的溶胀和尺寸不稳定性,否则所述过度的溶胀和尺寸不稳定性将在RH循环条件下随时间而导致缺陷和故障。

[0263] 实施例13-sPEEK与CA的共混物中和成钠形式

[0264] 由于CA在酸溶液中以及在sPEEK/CA薄膜层中的降解,sPEEK被中和(即磺酸基团质子交换为阳离子)。为了制备中和的/交换的Na-sPEEK/CA(1:1)涂覆溶液,将2.5g的sPEEK和2.5g的CA溶解于80/20丙酮/水中并且将溶液补足至90g(5.6%固含量)。逐滴添加0.5M NaHCO<sub>3</sub>或NaOH的溶液直至pH在约5至约6之间。最终的聚合物固含量是约5%。当涂覆溶液包含2.5g的sPEEK时,添加0.42g NaHCO<sub>3</sub>。

[0265] 可选择地,sPEEK可以用过量的0.1M NaOH处理。将sPEEK浸泡在0.1M NaOH溶液中并且用去离子水冲洗直至洗涤溶液的pH是中性的(即pH约7)。所得的Na-sPEEK用去离子水洗涤并且在50℃下干燥。将2.5g的所得的中和的Na-sPEEK和2.5g的CA溶解于72.5:27.5丙酮/水溶液中并且将溶液补足至100g(5%固含量)。

[0266] 由中和的/交换的Na-sPEEK溶液浇注的薄膜未示出CA降解的迹象。在由这些溶液浇注的膜中,未观察到泄漏或性能的长期降解并且WVT与由sPEEK的质子形式制成的sPEEK/CA膜大体上相等。

[0267] 实施例14-由三元溶剂溶液浇注的Na-sPEEK与CA共混物

[0268] 为了减少或最小化相转变以及改进在DP-PP基底上的Na-sPEEK/CA涂层,可以使用三元溶剂体系来配制Na-sPEEK/CA涂覆溶液。三元溶剂体系可以包含丙酮、水和乙醇。使用不同的丙酮/水/乙醇比率来配制Na-sPEEK/CA涂覆溶液,其中丙酮/水在所有样品中都是72/28(wt./wt.),sPEEK是约63%DS,CA是约39.7%乙酰基含量,并且CA的平均M<sub>Nca</sub>.是约

50,000。在每种样品涂覆溶液中,sPEEK:CA (wt.:wt.)比率是约1:1并且聚合物固含量是约4%。使用0.5M  $\text{NaHCO}_3$ 来中和/交换sPEEK以得到Na-sPEEK/CA,如本文中别处描述的。通过将每种样品溶液涂覆至DP-PP基底上制成膜。涂覆重量为在约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。由包含10wt.%乙醇或更少的涂覆溶液配制的涂层的薄膜具有某些不连续或通过相转变诱导的孔隙的迹象。除了使用具有2%固含量的涂覆溶液制成的膜,所有膜都展示零跨越泄漏和零EATR,这指示没有缺陷的选择性层被浇注在DP-PP表面上。

[0269] 表16(三元溶剂体系)

	样品	丙酮	$\text{H}_2\text{O}$	乙醇	Na-sPEEK	CA
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
[0270]	DP-Na-sPEEK-CA1	69	27	0	2.0	2.0
	DP-Na-sPEEK-CA2	68	26	2	2.0	2.0
	DP-Na-sPEEK-CA3	67	26	3	2.0	2.0
	DP-Na-sPEEK-CA4	66	25	5	2.0	2.0
[0271]	DP-Na-sPEEK-CA5	62	24	10	2.0	2.0
	DP-Na-sPEEK-CA6	58	22	16	2.0	2.0
	DP-Na-sPEEK-CA7	55	21	20	2.0	2.0
	DP-Na-sPEEK-CA8	55	22	20	1.5	1.5
	DP-Na-sPEEK-CA9	56	22	20	1.0	1.0

[0272] 表17(膜性能)

样品	薄膜品质	跨 越 (cm <sup>3</sup> /min)	EATR (500, 2000) (%)	WVT (kg/m <sup>2</sup> / 天)25℃***	透 过 率 (GPU) 25℃***
DP-Na-sPEEK-CA1	不连续的*	0	(0, 0)	9.3	11700
DP-Na-sPEEK-CA2	不连续的*	0	(0, 0)	9.3	11700
DP-Na-sPEEK-CA3	不连续的*	0	(0, 0)	9.3	11700
[0273] DP-Na-sPEEK-CA4	不连续的*	0	(0, 0)	9.4	11900
DP-Na-sPEEK-CA5	不连续的*	0	(0, 0)	9.7	12500
DP-Na-sPEEK-CA6	连续的**	0	(0, 0)	9.5	12100
DP-Na-sPEEK-CA7	连续的**	0	(0, 0)	9.6	12300
DP-Na-sPEEK-CA8	连续的**	0	(0, 0)	9.7	12500
DP-Na-sPEEK-CA9	连续的**	75	--	--	--

[0274] \*不连续的薄膜或具有浑浊、多孔性或相转变的迹象的薄膜

[0275] \*\*没有浑浊的迹象的澄清的且均匀的薄膜

[0276] \*\*\*动态WVT测试, 33cm<sup>2</sup>面积, 6000cm<sup>3</sup>/min流速, 在进料中50%RH

[0277] sPEEK聚合物对于WVT膜具有合意的性质。然而, sPEEK的致密的薄膜倾向于是昂贵的并且在湿的条件下常常具有差的尺寸稳定性。在微孔基底上支撑此类聚合物的薄层可以将合意的机械性质赋予所得的膜, 以及减少对于特定的最终用途的应用所需要的昂贵的sPEEK聚合物的量。包含涂覆有sPEEK聚合物的薄层的微孔基底的膜被发现对于ERV应用具有合意的性质, 包括: 高WVT; 其他化学物质 (VOC和臭气) 的低的输送; 低的空气跨越; 以及在也是阻燃性的较高性能的基底上浇注sPEEK聚合物的能力。然而, 在高湿度条件下, 这些聚合物倾向于溶胀, 溶胀可能增加VOC和其他不合意的化学物质的渗透率, 这减小膜的选择性。

[0278] 在寻求进一步减小被涂覆的膜中使用的sPEEK的量中, 将sPEEK与纤维素衍生物 (其是较不昂贵的) 共混, 并且共混的膜被用作涂层。令人惊奇地, 发现包含某些共混的聚合物涂层的膜展示与包含由单独的sPEEK制成的涂层的膜相当的或甚至更好的水蒸气渗透率性质 (即使纤维素衍生物的水蒸气渗透率通常明显低于sPEEK聚合物的水蒸气渗透率)。这在sPEEK与CA共混时是特别地正确的, 如在本文提供的实施例和测试结果中所示出的。此外, 在共混物中包含CA倾向于在与膜相接触的空气流中的高RH存在下减少涂覆层的溶胀。溶胀的这种减少导致VOC在高湿度条件下穿过膜的、明显减少的透过率, 而没有明显损害在所有湿度条件下的水蒸气透过率。相对于涂覆有sPEEK的膜, 具有共混的聚合物涂层的膜还在相对湿度循环条件下展示改进的稳定性。另外的实验示出, 将CA或其他纤维素衍生物与除了sPEEK的其他高度透水性聚合物共混没有必然得到具有合意的性质的聚合物或膜。看起来, 基于在共混物中的单独的组分的性质不可能预测共混的聚合物的性质。sPEEK聚合物与CA的组合看起来是特别地且出乎意料地有利的。

#### [0279] ERV芯

[0280] ERV芯可以是在申请人的标题为COUNTER-FLOW ENERGY RECOVERY VENTILATOR (ERV) CORE的国际申请第PCT/CA2012/050918号中所描述的类型。

[0281] 图13示出包含打褶的膜柱体 (pleated membrane cartridge) 200的ERV芯的实施方案的简化的等距视图,该打褶的膜柱体200包含膜201与在相邻的层之间的气体流动通道的交替的层。流动通道可以包括在膜的表面上遍及芯的通路并且被密封,使得存在从一个面至另一个面穿过芯的气体的流动而没有该两个流穿过膜的混合。气流被导引穿过ERV芯的打褶的膜柱体200,使得每个膜层的一侧暴露于一种气流210并且膜层的相对侧暴露于另一种气流220。在所图示的实施方案中,气体是以错流结构。逆流、同流和其他相对流动结构可以被使用,这取决于ERV芯和歧管装置的几何结构。由于在这两种气流之间的热或湿气的差异,热和湿气的输送穿过膜发生。热和湿气的流动可以在穿过膜的任一方向上发生,这取决于气流220和210的条件。当流210是冷的且干燥的并且流220是温暖的且潮湿的时,热和湿度输送将穿过膜发生以将流210在其在211处离开芯之前加热并加湿。温暖的且潮湿的流220将由此在其穿过芯并在221处离开时被冷却并且被除湿。

[0282] 打褶的膜柱体200的周边被密封以防止气体在打褶的柱体的周边与ERV外壳(在图13中未示出)的内部之间泄漏。例如,衬垫或密封件202和203可以沿着打褶的膜柱体200的边缘和顶部表面与底部表面被布置,使得只要在ERV系统中,就将在进口和出口之间产生密封以防止流之间的气体的短路。

[0283] 图14示出在ERV系统340中的ERV芯300的简化的视图。系统340可以包括风扇和控制机构以使空气在由图14中的箭头指示的方向上移动穿过系统。围绕芯的周边产生密封。ERV系统在所包围的建筑空间350中的空气与外部环境之间相接触。密封允许空气流以如下方式被导引穿过ERV芯300:所述方式使得进入建筑物350的进来的空气320在芯300中的膜层的一侧上通过并且离开建筑物350的出去的空气311在芯中的膜层的另一侧上通过。如果出去的空气311是冷的且干燥的而进来的空气320是温暖的且潮湿的,热和湿气输送将在芯中穿过膜发生,使得出去的/排出的空气310将具有获得的热和湿气,并且进入建筑物350的进来的空气321将被冷却和除湿。

#### [0284] 测试的方法

[0285] 为了在实验室规模上准确地且一致地涂覆膜,马耶尔棒式涂覆机被使用。此类型的涂覆设备也可以被称为迈耶杆式 (Meyer bar)、斜角棒式 (miter rod)、迈耶棒式 (Meyer rod)、计量杆式 (meter bar)、涂覆棒式、平衡杆式、医生棒式 (doctor rod) 或计量杆式涂覆机。在这些类型的杆中,钢丝被紧紧地围绕棒卷绕。在丝的相邻的绕线之间产生的间隙间距将取决于用于缠绕棒的丝的直径。在本文的实施例中使用的涂覆装置中,丝卷绕的棒以基本上恒定的向下压力被置于基底的顶部上,并且然后聚合物溶液通过移液管被沉积至在棒的前面的基底表面上。线性致动器以恒定速率驱动棒横跨基底表面,将涂层铺展在基底上。沉积在基底表面上的湿的涂层的厚度将取决于用于缠绕棒的丝的直径。使用的丝直径在从0.05mm至0.3mm的范围,允许在从约4微米至约24微米范围的、受控的湿的薄膜沉积。涂层通过重力沉降成基本上均匀的湿的厚度的薄膜,这之后,材料被干燥以除去溶剂并且产生具有一致的干涂层厚度和涂覆负载的、被涂覆的基底。涂覆负载的进一步的改良可以通过改变使用的溶液的固含量、粘度、密度和表面张力性质来获得。在卷对卷工艺中,冲模或反凹



印涂覆方法(reverse gravure coating method)是优选的。

[0286] 为了评价在本文的实施例中的膜材料的空气透过或空气跨越性质,将膜样品密封在试验装置中。将加压空气应用于膜的一侧并且记录穿过材料的空气流。在典型的测试中,以3psi或20.7kPa应用加压空气。以立方厘米每分钟( $\text{cm}^3/\text{min}$ )记录穿过测试样品的跨越流速。此值可以通过除以外加压力和膜面积(在典型的测试中为 $45\text{cm}^2$ )被转化为空气透过值。可以以 $\text{cm}^3/\text{min}/\text{cm}^2/\text{kPa}$ 记录空气透过。除非另外报告,膜样品具有的空气跨越为零,这指示在膜的涂覆层中基本上不存在缺陷。

[0287] 排出空气输送比率(EATR)提供可以穿过膜材料的污染物气体的量的指示。对于此值小于5%将是合意的,并且对于其更合意的是小于1%。最佳地,存在0%污染物气体输送穿过材料。开发测试以确定膜的EATR。在此测试中,再次地,膜样品被置于测试装置中,该测试装置分开膜的两侧,使得独立的气体流可以在膜的相对侧上被提供。该模块具有 $33\text{cm}^2$ 的面积,其中气体流在膜的相对侧上、以逆流方向被导引,气体流过7个通路,每个通路约16cm长,1mm深,并且3mm宽。在膜的一侧上,纯的氮气流在膜的表面上通过。在膜的另一侧上,空气流在膜表面上通过。在膜的每一侧上的气体的流速在任何给定的测试中都是相等的,然而,对于每个样品,以两种流速测量输送, $2000\text{cm}^3/\text{min}$ (约1.6m/s)和 $500\text{cm}^3/\text{min}$ (约0.4m/s)。在较低的流速下,流过模块中的膜表面的气体的停留时间是较长的,并且可以测量到较高的输送速率。在此测试中氧气和氮气的输送是在涂覆层中的缺陷的量度。具有基本上没有缺陷的涂层的膜在 $2000\text{cm}^3/\text{min}$ 和 $500\text{cm}^3/\text{min}$ 两种流速下都应具有零EATR。在两个流之间的压差被维持在零,使得穿过膜仅发生扩散输送并且不发生对流输送。氧气传感器被置于氮气流出口处以测量氧气浓度。由于氧气在空气中的浓度是已知的,并且氮气流在进口处不包含氧气,所以,通过扩散穿过膜的氧气的百分比可以被报告为:

[0288] 
$$\text{EATR}\% = \{ [C(\text{O}_2, 1)] / [C(\text{O}_2, 2)] \} \times 100$$

[0289] 其中C指的是氧气( $\text{O}_2$ )在位置1和位置2处的百分比浓度,其中位置1是在氮气侧的出口处(通过传感器测量的),并且位置2是在空气侧的进口处(以20.9%测量的)。

[0290] 开发了动态水蒸气输送速率(WVTR)测试程序,其被设计以在类似于其中膜可能被利用的条件下测试膜。此测试装置类似于由P.Gibon,C.Kendrick,D.Rivin,L.Sicuranza,和M.Charmchi,“An Automated Water Vapor Diffusion Test Method for Fabrics, Laminates, and Films,” Journal of Industrial Textiles,第24卷,第4期,第322-345页,1995年4月描述为动态湿气透过测试(dynamic moisture permeation test)的装置,并且还总结于ASTM E298中且特别地ASTM F2298中。膜样品被密封在测试装置中,该测试装置在膜的两侧上具有流场通道以在样品的两个表面上均匀地分布气体,气体通过膜分开。每个入口气体流的流速、温度和RH可以被控制,并且每个气体流的出口温度和RH可以被测量。气体在膜的相对的表面上以逆流被供应和导引。在测试夹具(test jig)中的膜有效面积是 $33\text{cm}^2$ 。在典型的等温测试中,以 $6000\text{cm}^3/\text{min}$ (约8m/s)、在 $50^\circ\text{C}$ 和0%RH下将第一气体流(扫流(sweep stream))供应至在膜上的一侧上的进口。在 $50^\circ\text{C}$ 和50%RH下并且以与第一气体相同的流速将第二气体流(进料流)供应至在膜的另一侧上的进口。在出口处测量并记录两个流的水含量和温度。对于这些值,以质量每时间(g/h)的单位确定测试样品的水输送速率。结果还可以通过除以膜面积被报告为水通量,在该膜面积上,输送已经以质量每面积每时间( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{h}$ 或以单位 $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ )的单位发生。通过将通量除以在测试模块内横跨膜的计算

的平均蒸气压差,透过率值可以以质量每面积每时间每蒸气分压差( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ )的单位来确定并且典型地以气体透过率单位(GPU)来报告,其中, $1\text{GPU}=1\times 10^{-6}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$ )。透过率被报告为表观透过率,没有考虑与在膜表面处的水蒸气相关的浓度边界层。由于结果的数值范围,发现最方便的是将水输送数据报告为以 $\text{kg}/\text{m}^2/\text{天}$ 的單位的水通量值。对于其中温度和RH不在标准测试条件(进料流,在 $50^\circ\text{C}$ 和 $50\%\text{RH}$ 下)的测试,温度和湿度被报告。在某些测试中,膜水蒸气输送采用在 $25^\circ\text{C}$ 和 $50\%\text{RH}$ 下的进料流来测量。在其他测试中,进料流相对湿度被改变。

[0291] 为了测量‘污染物’穿过ERV膜的输送,乙酸(AA)和乙醇被用作用于透过测试的示例VOC污染物。用于测量膜中的化学品输送的透过方法改进自ASTM F-739:对于在连续接触条件下液体和气体穿过保护性服装材料的透过的标准测试方法。使用TD-GC系统进行定量分析。

[0292] 结果根据以下方程被报告为在收集流(collection stream)中测量的污染物浓度除以在供应流中的污染物浓度的百分比:

$$[0293] \quad \text{输送} = \frac{Q_1 C_{x2}}{Q_3 C_{x3}} \times 100\%$$

[0294] 其中 $Q_1$ 是在扫流中的流速( $\text{L}/\text{min}$ ); $Q_3$ 是进料流中的流速( $\text{L}/\text{min}$ ); $C_{x2}$ 是在扫流中的x污染物的浓度( $\mu\text{g}/\text{L}$ );并且 $C_{x3}$ 是在进料流中的x污染物的浓度( $\mu\text{g}/\text{L}$ )。用于此测试中的模块是用于ASTM F-739测试的标准模块(由Pesce Lab Sales制造)。在1”的直径下,模块具有的有效面积为 $0.785\text{in}^2$ 和 $5\text{cm}^2$ 。在每个实验中,气体以 $600\text{cm}^3/\text{min}$ 、在膜的任一側供应。乙酸的浓度在进料流中典型地在 $100\text{ppm}$ 至 $200\text{ppm}$ 的范围内,并且乙醇的浓度在进料流中典型地在 $200\text{ppm}$ 至 $400\text{ppm}$ 的范围内。

[0295] 使用的焰色测试是基于来自Underwriters Laboratories的UL-94HB水平燃烧测试标准,其被设计成确定材料的可燃性。膜的样品被切割成 $1.25\text{cm} \times 12.5\text{cm}$ 。样品被水平地支撑并且然后以与水平 $45^\circ$ 角被纵向地倾斜。约一厘米高的丙烷火焰被应用于倾斜的膜样品的下部的短的边缘。使火焰保持至样品直至火焰蔓延到 $2.5\text{cm}$ 的该材料。在 $2.5\text{cm}$ 的材料燃烧以后,除去火焰并且允许火焰横跨该材料传播。记录燃烧时间和燃烧距离并且燃烧速率以 $\text{cm}/\text{s}$ 被确定。如果材料在 $10\text{cm}$ 标记之前自熄灭并且材料具有小于 $0.125\text{cm}/\text{s}$ 的燃烧速率,则材料通过HB测试。

[0296] 当前的膜特别地适合用于全热交换器(enthalpy exchanger),但也可以适合于涉及在很少或没有气体流穿过膜的混合的情况下、在气体流之间的湿气和任选地热的交换的其他应用。此类潜在的应用包括燃料电池增湿器、气体干燥、除湿、医用气体润湿、脱盐和飞机润湿、水过滤、气体分离和烟道气热和水回收。

[0297] 当前的膜优选地被涂覆在具有透水性聚合物的薄层的仅一个表面上以给出如上文描述的各向异性的膜。然而,具有不同的性质和水输送特性的膜可以通过将本文描述的涂层应用于基底的两側上、以提供在基底的两側上形成透水性聚合物的薄的表面层来获得。

[0298] 当前的膜优选地被涂覆有包含sPEEK的共混的聚合物。sPEEK属于聚合物的聚芳醚酮家族并且虽然sPEEK被优选地用于当前的膜,但本领域技术人员将认识到,各种聚芳醚酮可以以类似的方式被磺化和使用。

[0299] 术语的解释

[0300] 除非上下文清楚地另外要求,否则贯穿说明书和权利要求书:

[0301] • “包含 (comprise)”、“包含 (comprising)”及类似术语应当以包括的意义被解释,与排他的和无遗漏的含义相反;也就是说,以“包括,但不限于”的含义;

[0302] • “连接的 (connected)”、“耦合的 (coupled)”或其任何变体,意指在两个或更多个元件之间的、直接或间接的任何连接或耦合;在元件之间的耦合或连接可以是物理的、逻辑的或其组合;

[0303] • “本文”、“上文”、“下文”以及类似的输入的词,当用于描述本说明书时,将指的是作为整体的本说明书,并且不是本说明书中的任何特定的部分。

[0304] • 关于两个或更多个物品的清单的“或”,覆盖该词的所有以下的解释:在该清单中的任何物品、在该清单中的所有物品、和在该清单中的物品的任何组合;

[0305] • 单数形式“一 (a)”、“一 (an)”、和“该 (the)”也包括任何适当的复数形式的含义。

[0306] 用于本说明书和任何所附权利要求书 (在存在时) 的、指示方向的词例如“垂直的”、“横向的”、“水平的”、“向上的”、“向下的”、“向前的”、“向后的”、“向内的”、“向外的”、“垂直的”、“横向的”、“左”、“右”、“前”、“后”、“顶部”、“底部”、“低于 (below)”、“高于”、“在……下面 (under)”,及类似术语,依赖于所描述的和所图示的装置的具体方向。本文描述的主题可以呈现各种可选择的方向。因此,这些方向性术语不是被严格地定义的并且不应当被狭义地解释。

[0307] 当在上文提及部件 (例如基底、组件、设备、歧管等) 时,除非另外指示,否则提及该部件 (包括提及“工具 (means)”) 应当被解释为包括作为该部件的等效物的、实现所描述的部件的功能 (即,其是功能上等效的) 的任何部件,其包括与所公开的结构在结构上不是等效的、实现在本文描述的所说明的示例性实施方案中的功能的部件。

[0308] 系统、方法和装置的具体实例已经在本文中为了说明的目的被描述。这些仅是实例。本文提供的技术可以被应用于不同于上文描述的示例性系统的系统。很多改变、修改、添加、省略和置换在本发明的实施中是可能的。本发明包括将对熟练的收件人 (skilled addressee) 明显的、对所描述的实施方案的改变,包括通过以下获得的改变:用等效的特征、元件和/或行为代替特征、元件和/或行为;将来自不同实施方案的特征、元件和/或行为混合以及匹配;将来自如本文描述的实施方案的特征、元件和/或行为与其他技术的特征、元件和/或行为合并;和/或省略来自所描述的实施方案的合并的特征、元件和/或行为。

[0309] 因此,意图是以下所附权利要求和此后引入的权利要求被解释为包括如可以被合理地推论出的所有此类修改、置换、添加、省略和子组合。权利要求的范围不应当被实施例中陈述的优选实施方案所限制,而是应当被给出与作为整体的说明书一致的、最宽泛的解释。

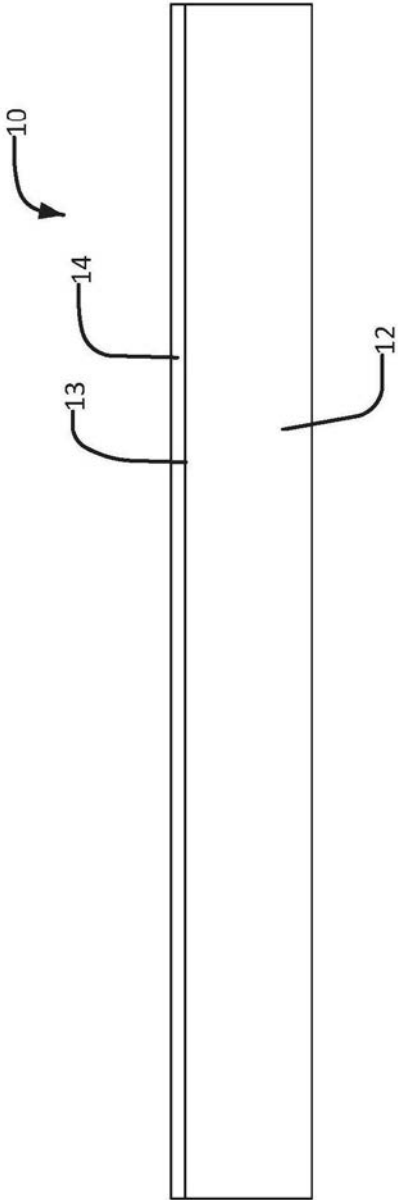


图1A

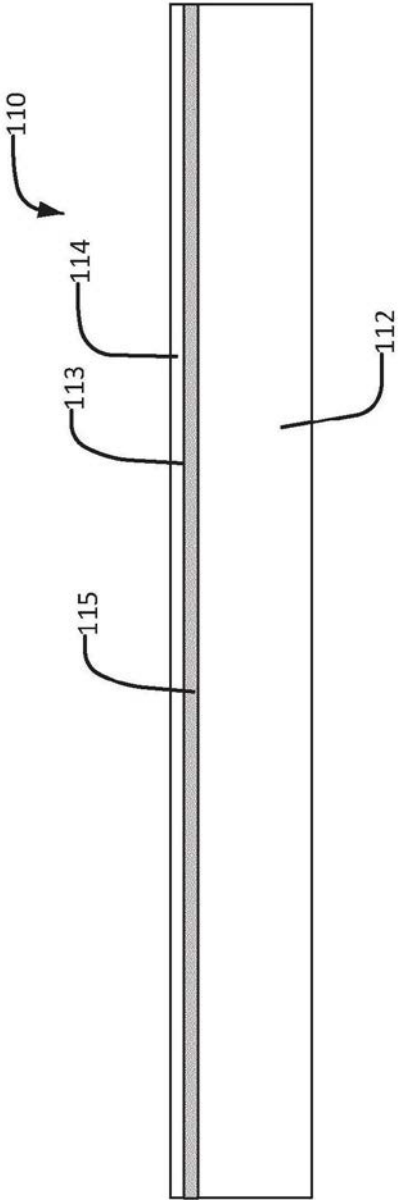


图1B

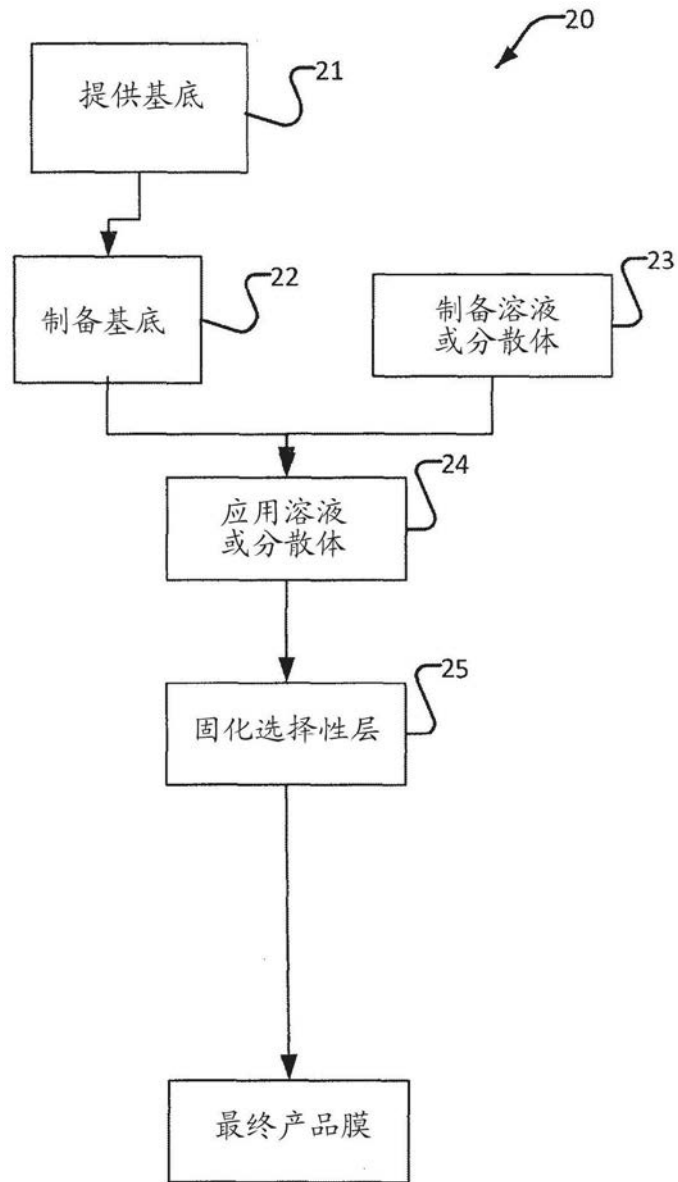


图2

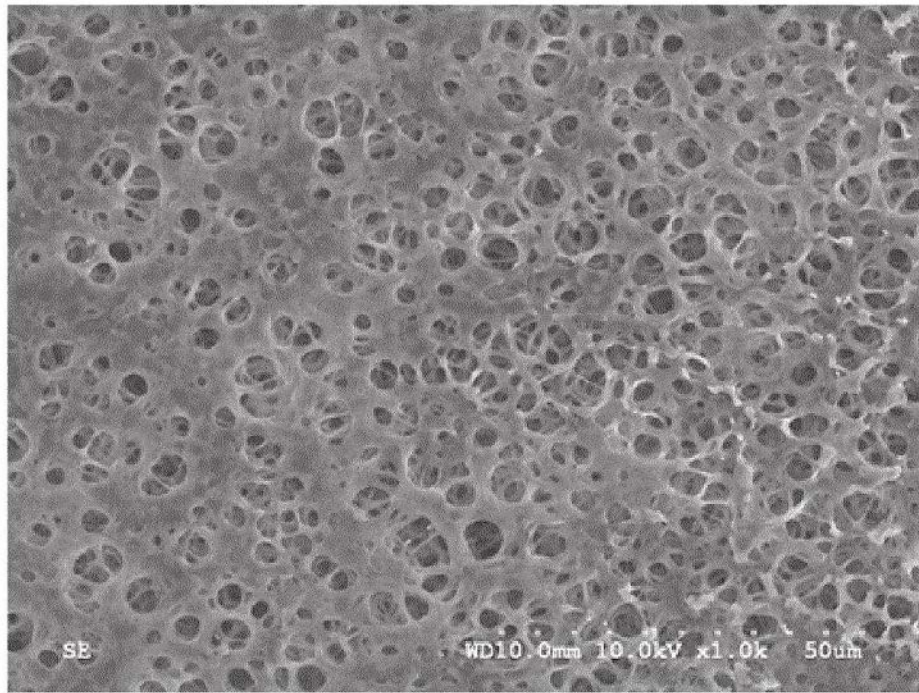


图3

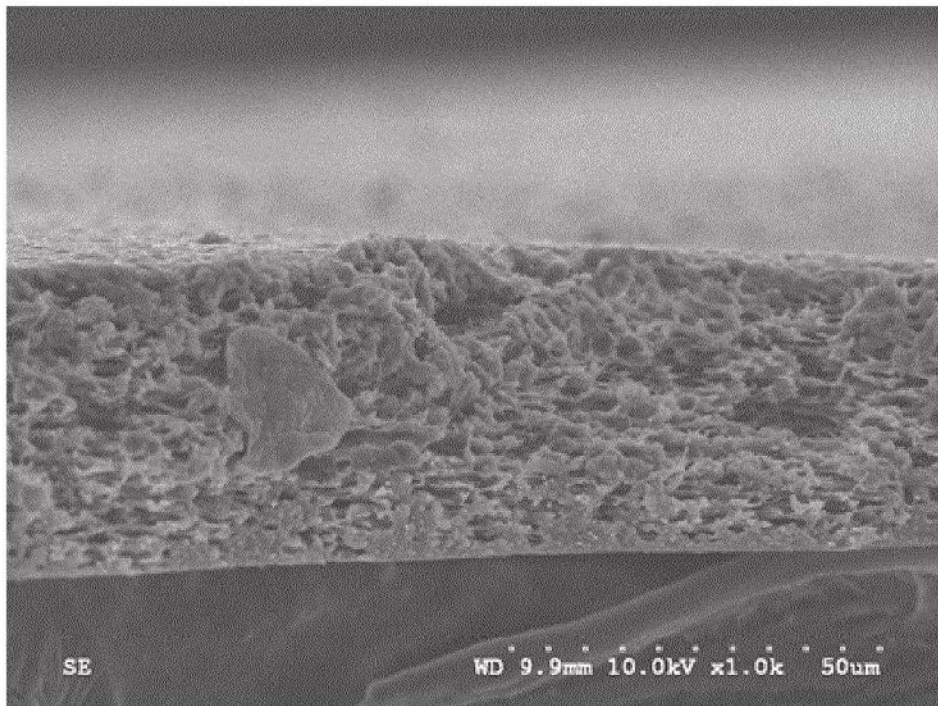


图4



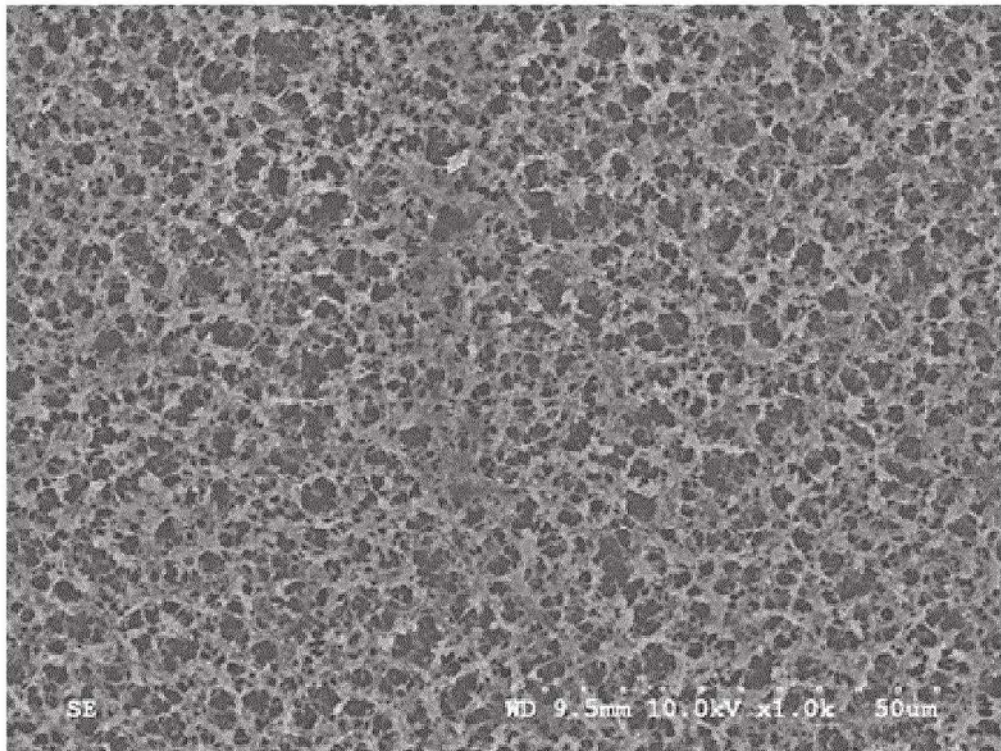


图5

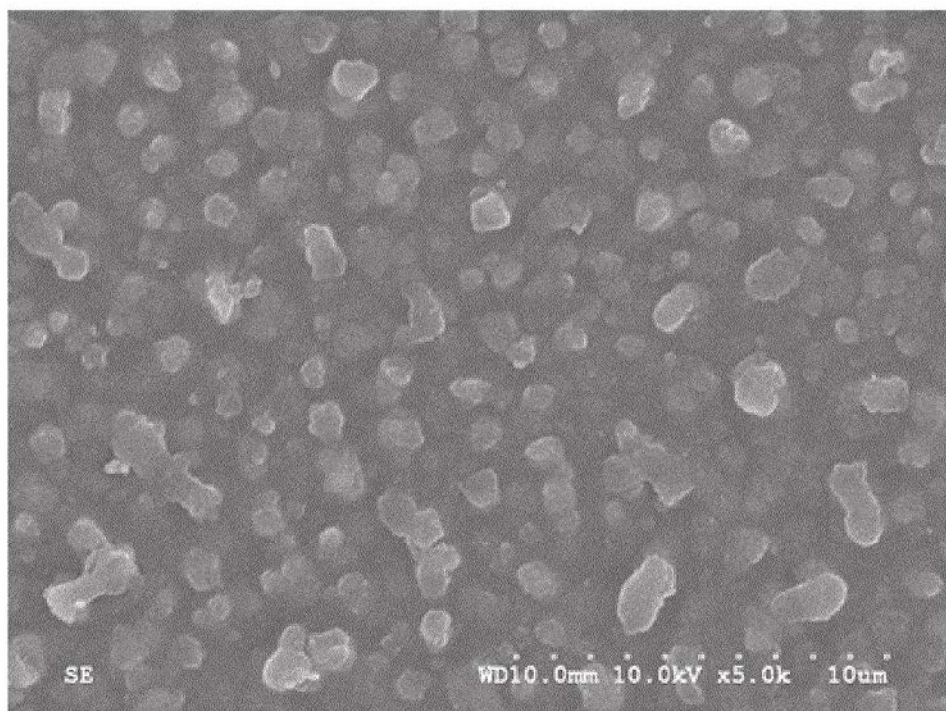


图6



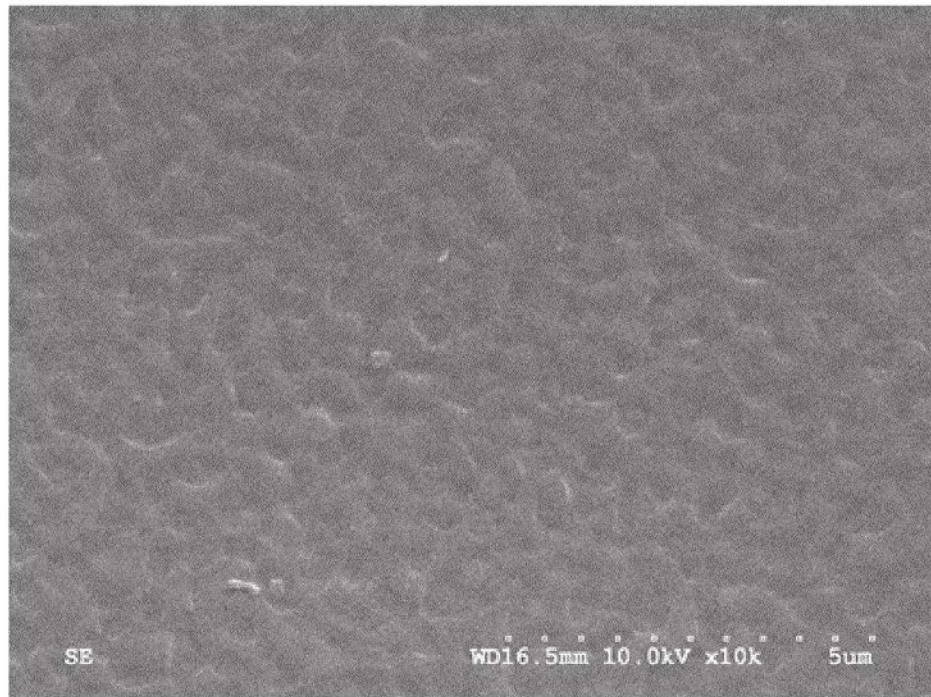


图7

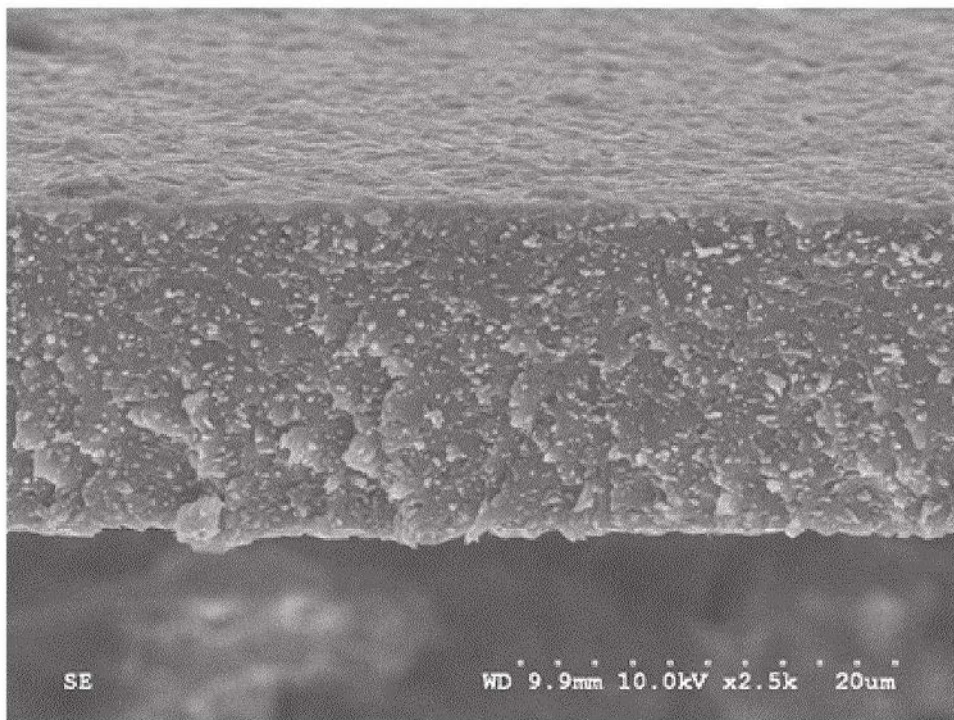


图8

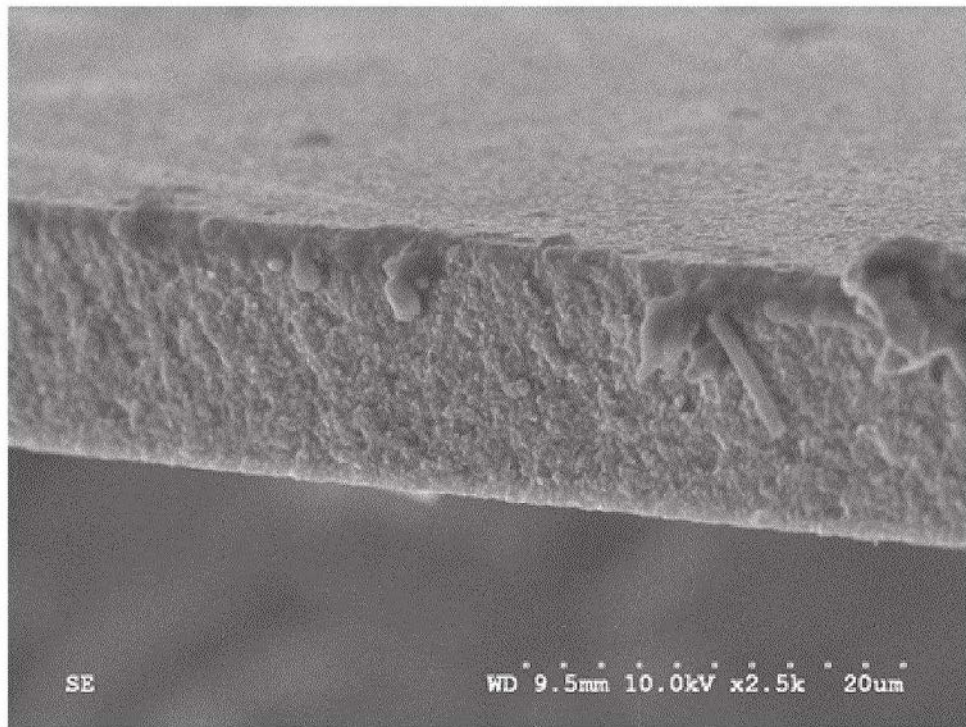


图9

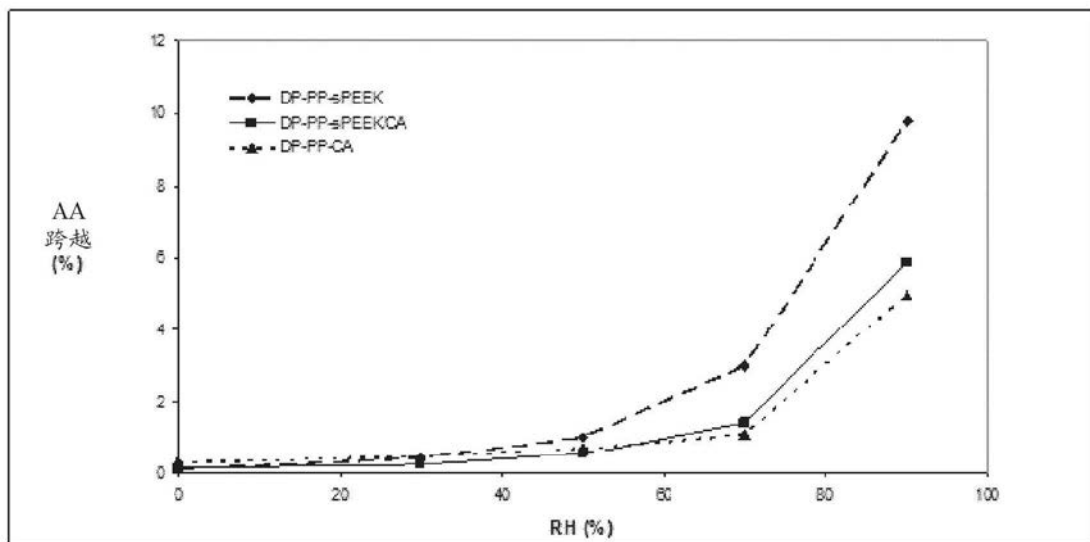


图10A

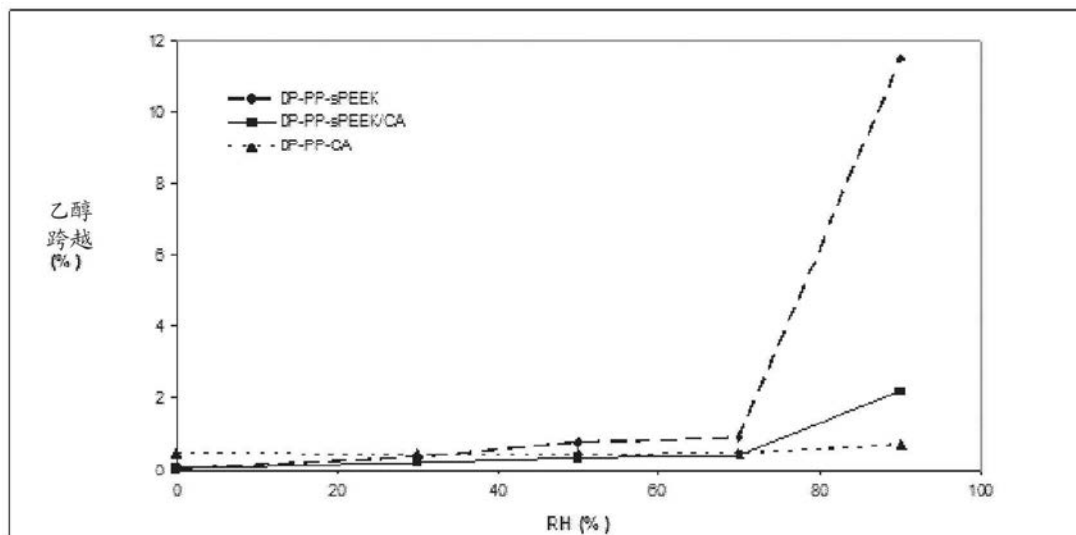


图10B

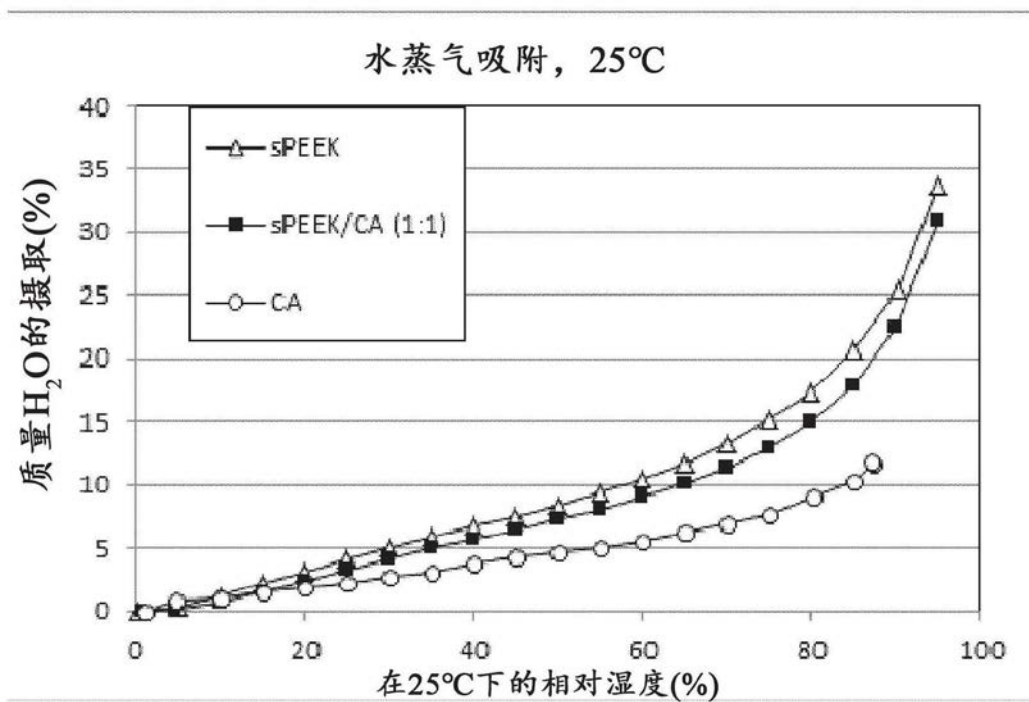


图11

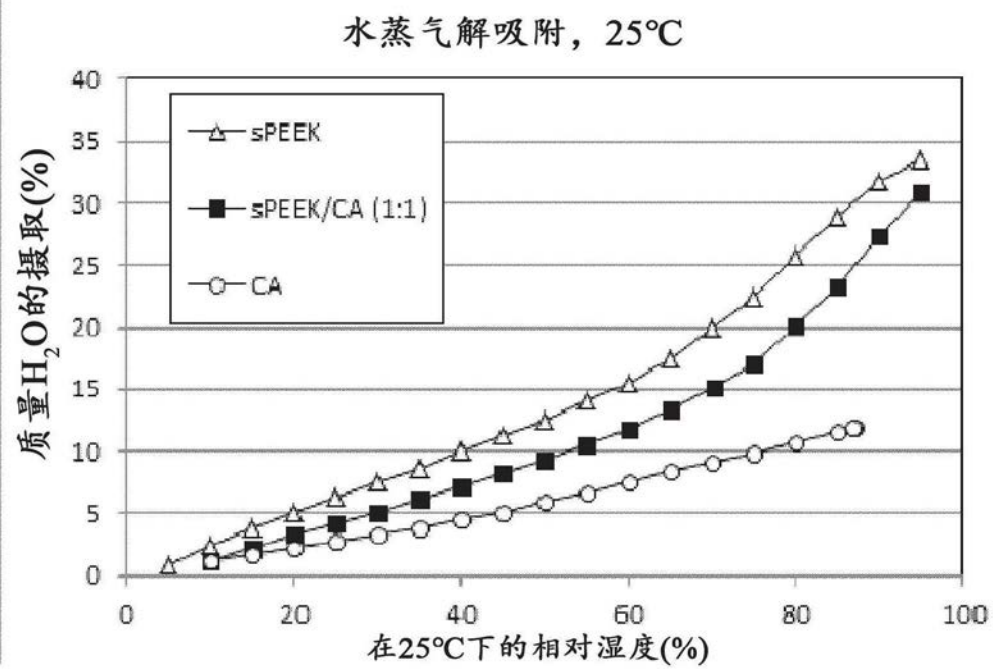


图12



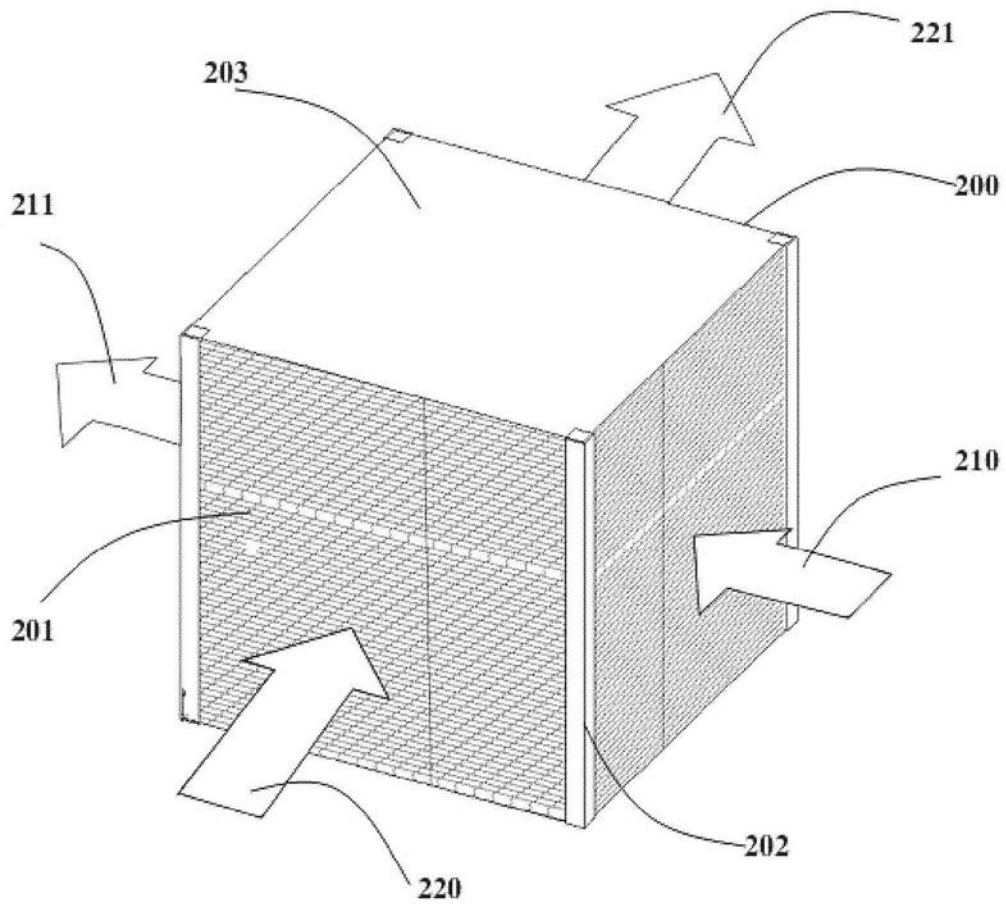


图13

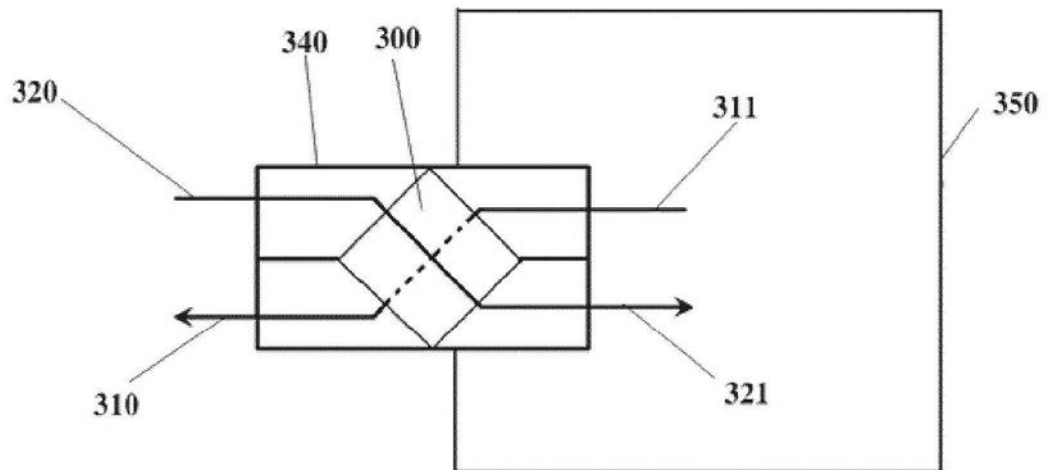


图14