(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0056886
(43) 공개일자 2025년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/26 (2006.01) *B01D 19/00* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/26 (2022.08)
B01D 19/0031 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7001269
(22) 출원일자(국제) 2023년08월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년01월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/030075
(87) 국제공개번호 WO 2024/048359
국제공개일자 2024년03월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-136661 2022년08월30일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
아쿠츠, 미쿠
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
다카다, 고이치
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 홍미란, 박보현

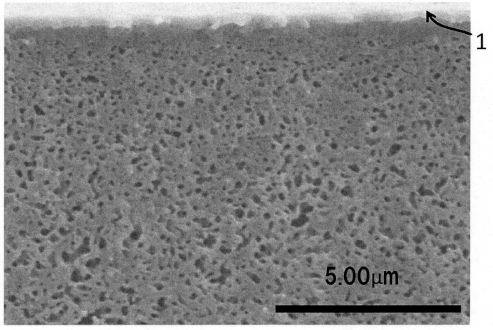
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **분리막 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

폴리(4-메틸-1-펜텐)을 주성분으로 하고, 적어도 한쪽의 표층에 있어서 치밀층을 갖고, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율이 5 내지 50%인, 분리막. 본 발명에 따르면, 폴리(4-메틸-1-펜텐)을 사용하여, 높은 내용제성 및 기체 투과성을 구비하는 분리막이 제공된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01D 67/002 (2013.01)
B01D 69/02 (2022.08)
B01D 69/08 (2013.01)
B01D 2325/04 (2013.01)
B01D 2325/20 (2013.01)

(72) 발명자
오가와, 다카후미
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
하나카와, 마사유키
일본 1038666 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 도쿄 지교죠 내
다구치, 마리나
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
에이무라, 히로키
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
아오야마, 시게루
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
야마무라, 고헤이
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리(4-메틸-1-펜텐)을 주성분으로 하고,

적어도 한쪽의 표층에 있어서 치밀층을 갖고,

치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율이 5 내지 50%인, 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서, 공극률이 30 내지 70%인, 분리막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 표면(1)에 있어서의 결정화도가 5 내지 30%인, 분리막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정의 주기가 10 내지 80㎚인, 분리막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정이 배향을 갖고 있는, 분리막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정의 배향 방향이, 분리막의 긴 변 방향에 대하여 60 내지 120° 인, 분리막.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀층의 두께가 0.1 내지 0.8㎛인, 분리막.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분리막이 중공사 형상인, 분리막.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 표면(1)이 중공사 형상의 분리막의 외표면인, 분리막.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 액체로부터 기체를 분리하거나, 혹은 액체에 기체를 부여하는 용도로 적용할 수 있는 기체 투과막인, 분리막.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 기체 분리 계수 $\alpha(CO_2/N_2)$가 1 이상인, 분리막.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 차압 100㎪에 있어서의 N_2 투과 성능이 5GPU 이상인, 분리막.

청구항 13

폴리(4-메틸-1-펜텐)을 주성분으로 하는 분리막이며,

적어도 한쪽의 표층에 있어서 치밀층을 갖고,

상기 분리막의 차압 100kPa에 있어서의 N_2 투과 성능을 X,

상기 분리막을 클로로포름에 5초 침지시킨 후의, 차압 100kPa에 있어서의 N_2 투과 성능을 Y라고 한 때,

N_2 투과 성능 변화율 Y/X의 값이 0.30 내지 1.20인,

분리막.

청구항 14

케이스와 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 분리막을 구비하고, 상기 분리막이 상기 케이스에 충전된, 탈기막 모듈.

청구항 15

하기 (1) 내지 (2)의 공정을 포함하는 분리막의 제조 방법:

(1) 10 내지 50질량%의 폴리(4-메틸-1-펜텐)과,

50 내지 90질량%의 가소제

를 포함하는 혼합물을 용융 혼련하여, 수지 조성물을 얻는, 조제 공정;

(2) 상기 수지 조성물을 0.05 내지 0.3㎜의 간극을 구비하는 토출 구금으로부터 토출하고,

구금면으로부터 용매면까지의 거리가 30 내지 80㎜인 공주부를 통과하여, 냉각욕에 도입한 후,

권취를 행하여, 수지 성형물을 얻는, 성형 공정.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 성형 공정에 있어서, 폴리(4-메틸-1-펜텐)에 대한 용해도 파라미터 거리 Ra가 5 내지 13의 범위이고, 또한 상기 가소제에 대한 용해도 파라미터 거리 Rb가 4 내지 10의 범위인 용매를 냉각욕에 사용하는 것을 특징으로 하는, 분리막의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 액체로부터 용존 기체를 제거하는 탈기 방법이나, 액체 중의 용존 기체와 기상 중의 기체 성분을 교환하는 기체 교환 방법으로서, 중공사막을 사용하는 방법이 있다. 이러한 용도로 사용되는 중공사막에는, 피처리액에 대한 내용제성이나, 높은 기체 투과 성능이 요구되기 때문에, 이러한 특성이 우수한 폴리(4-메틸-1-펜텐)이 막 재료로서 사용되는 경우가 있다. 그 중에서도, 적어도 한쪽의 표면에 치밀층을 갖는 막은, 치밀층을 갖는 측에서 용제와 접촉시킴으로써, 막 내부로의 용제의 침입을 억제할 수 있기 때문에, 내용제성을 높일 수 있는 점에서 바람직하다.

[0003] 지금까지, 폴리(4-메틸-1-펜텐)을 막 재료로서 사용하여, 높은 기체 투과성을 구비하는 기체 투과막을 얻기 위해, 다양한 방법이 제안되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는 폴리올레핀계 고분자를 사용한 습식법이 개시되어 있다. 구체적으로는, 폴리올레핀계 고분자를 양용매에 용해한 폴리머 용액을, 폴리올레핀 수지의 융점보다 높은 온도에 있어서 구금으로부터 압출하고, 이 폴리머 용액을 냉각 용매에 접촉시킴으로써 열 유기 상분리에 의해, 한쪽의 표면에 치밀층을 갖는 비대칭 구조를 갖는 막을 형성한다.

[0004] 특허문헌 2에는, 용융법에 의한 중공사막의 제조 방법이 개시되어 있다. 구체적으로는, 폴리올레핀계 수지를 융점 이상의 온도에서 구금으로부터 압출하여 냉각 고화하고, 그 후, 연신을 실시함으로써, 부분적으로 개열시

킴으로써 내부를 개공시켜, 표층 치밀, 내부 다공의 구조를 갖는 중공사막을 형성한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2002-535114호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평7-116483호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들의 지견에 의하면, 특허문헌 1의 분리막에서는, 높은 내용제성을 실현하는 것은 곤란하다. 또한, 본 발명자들의 지견에 의하면, 특허문헌 2에서 얻어지는 분리막은, 높은 강도를 갖기는 하지만, 공극률이 불충분하고, 충분한 기체 투과 성능을 갖고 있지 않고, 추가로, 내용제성이 충분하지 않다. 이와 같이, 종래 기술의 폴리(4-메틸-1-펜텐)을 주성분으로 하는 막은, 내용제성을 충분히 발휘할 수 없었다.

[0007] 본 발명자들은, 상기 종래 기술의 과제를 감안하여, 폴리(4-메틸-1-펜텐)을 사용하여, 특히 높은 내용제성을 구비하는 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 폴리(4-메틸-1-펜텐)을 주성분으로 하는 막이라도, 치밀층을 갖는 측의 표면, 소위 접액부의 막면이 라멜라형 결정의 집적에 의해 형성되어 있는 것에서는, 라멜라 성장이 진행되고 있지 않은 막에 비해, 높은 내용제성을 구비하고 있는 것을 알아내고, 본 발명에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명의 분리막은,

[0010] 폴리(4-메틸-1-펜텐)을 주성분으로 하고,

[0011] 적어도 한쪽의 표층에 있어서 치밀층을 갖고,

[0012] 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율이 5 내지 50%이다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면 폴리(4-메틸-1-펜텐)을 사용하여, 높은 내용제성 및 기체 투과성을 구비하는 분리막이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 분리막의 두께 방향으로 할단한 단면을 배율 10,000배의 SEM으로 촬상한 화상의 일례이다.

도 2는 도 1의 화상을 2치화 후, 노이즈를 제거한 것이다.

도 3은 도 2의 화상으로부터, 10㎚보다 큰 공극의 윤곽을 추출하여, 치밀층 두께를 나타낸 것이다.

도 4는 분리막의 표면을 배율 60,000배의 SEM으로 촬상한 화상의 일례이다.

도 5는 분리막의 표면을 배율 60,000배의 SEM으로 촬상한 화상을 512×512픽셀로 잘라낸 화상의 일례이다.

도 6은 도 5를 푸리에 변환한 화상이다.

도 7은 도 6에 있어서 화상의 중심으로부터 50픽셀의 길이이고 -90° 부터 90° 까지의 범위를 나타낸 것이다.

도 8은 도 6의 화상의 중심점으로부터, 길이 50픽셀, 4° 의 범위를 대상으로 하여 그 범위의 평균 강도를 산출하는 조작을, 화상의 수평 방향을 0° 로 하고, -90° 내지 90° 의 범위에서 순차 실시하여, 횡축에 중심점으로부터의 각도를 취하고, 종축에 각 각도에 있어서의 평균 강도를 취하여 작성한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 분리막은, 폴리(4-메틸-1-펜텐)을 주성분으로 하고, 적어도 한쪽의 표층에 있어서 치밀층을 갖고, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율이 5 내지 50%이다. 본 명세서에 있어서, 질량 기준의 비율(백분율, 부 등)은 중량 기준의 비율(백분율, 부 등)과 동일하다.

[0016] (분리막을 구성하는 수지 조성물)

[0017] 본 발명의 분리막을 구성하는 수지 조성물은, 이하의 (1)에 나타내는 폴리(4-메틸-1-펜텐)(이하, 「PMP」라고 기재함)을 주성분으로 한다. 또한, (1) PMP 이외에, 이하의 (2) 내지 (6)에 나타내는 성분을 함유할 수 있다.

[0018] (1) 폴리(4-메틸-1-펜텐)(이하, 「PMP」라고 나타냄)

[0019] 본 발명의 분리막은 PMP를 주성분로 할 필요가 있다. 여기서 말하는 주성분이란, 분리막을 구성하는 전성분 중에서, 질량적으로 가장 많이 포함되는 성분을 말한다.

[0020] PMP란, 4-메틸-1-펜텐으로부터 유도되는 반복 단위를 갖는 폴리머이다. PMP란, 4-메틸-1-펜텐의 단독 중합체여도 되고, 4-메틸-1-펜텐 이외의 4-메틸-1-펜텐과 공중합 가능한 모노머와의 공중합체여도 된다. 4-메틸-1-펜텐과 공중합 가능한 모노머란, 구체적으로는, 4-메틸-1-펜텐 이외의 탄소 원자수 2 내지 20의 올레핀(이하 「탄소 원자수 2 내지 20의 올레핀」이라고 함)을 들 수 있다. 공중합체의 경우, 공중합체 중에 있어서의 4-메틸-1-펜텐으로부터 유도되는 반복 단위와 다른 반복 단위의 비율은 몰비로, 4-메틸-1-펜텐/다른 반복 단위=100/0 내지 50/50의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 100/0 내지 85/15, 더욱 바람직하게는 100/0 내지 90/10이다.

[0021] 4-메틸-1-펜텐과 공중합되는 탄소 원자수 2 내지 20의 올레핀의 예에는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센 등이 포함된다.

[0022] 4-메틸-1-펜텐과 공중합되는 탄소 원자수 2 내지 20의 올레핀은, 1종류여도 되고, 2종류 이상을 조합해도 된다.

[0023] 본 발명에 사용하는 PMP의 밀도는, 825 내지 840(kg/㎥)인 것이 바람직하고, 830 내지 835(kg/㎥)인 것이 더욱 바람직하다. 밀도가 상기 범위보다도 작으면, 분리막의 기계적 강도가 저하되어, 결점이 발생하기 쉬운 등의 문제가 발생할 우려가 있다. 한편, 상기 범위보다도 밀도가 크면, 분리막의 가스 투과성이 저하되는 경향이 있다.

[0024] PMP의, 260℃, 5kg 하중으로 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)는 후술하는 가소제 (B)와 혼합되기 쉽고, 공압출할 수 있는 범위이면 특별히 규정되지 않지만, 1 내지 200g/10min인 것이 바람직하고, 5 내지 30g/10min인 것이 보다 바람직하다. MFR이 상기 범위이면, 비교적 균일한 막 두께로 압출 성형하기 쉽다.

[0025] PMP는, 올레핀류를 중합하여 직접 제조해도 되고, 고분자량의 4-메틸-1-펜텐계 중합체를, 열분해하여 제조해도 된다. 또한, 4-메틸-1-펜텐계 중합체는, 용매에 대한 용해도의 차로 분별하는 용매 분별, 혹은 비점의 차로 분취하는 분자 증류 등의 방법으로 정제되어 있어도 된다.

[0026] PMP는, 전술한 바와 같이 제조한 것 이외에도, 예를 들어 미츠이 가가쿠 가부시키가이샤제 "TPX(등록 상표)" 등, 시판되고 있는 중합체여도 된다.

[0027] 분리막 중의 PMP의 함유량은, 분리막의 전성분을 100질량%라고 한 때에, 70 내지 100질량%가 바람직하고, 80 내지 100질량%가 보다 바람직하고, 90 내지 100질량%가 더욱 바람직하다. 분리막 중의 PMP의 함유량이 70질량% 이상인 것에 의해, 가스 투과성이 충분한 것이 된다.

[0028] (2) PMP의 가소제

[0029] 본 발명의 분리막을 구성하는 수지 조성물은, PMP의 가소제를 함유할 수 있다. 투과성을 높이는 관점에서, 분리막 중의 가소제의 함유량은, 1000ppm(질량 기준) 이하인 것이 바람직하고, 500ppm(질량 기준) 이하인 것이 보다 바람직하고, 100ppm(질량 기준) 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0030] PMP의 가소제는, PMP를 열가소화하는 화합물이라면 특별히 한정되지 않는다. PMP의 가소제는, 1종류의 가소제뿐만 아니라, 2종류 이상의 가소제가 병용되어도 상관없다.

[0031] PMP의 가소제로서는, 예를 들어 팜핵유, 프탈산디부틸, 프탈산디옥틸, 디벤질에테르, 코코야자유 또는 이것들의 혼합물을 들 수 있다. 그 중에서도 상용성 및 예사성의 점에서, 프탈산디부틸 및 디벤질에테르에서 선택된 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0032] PMP의 가소제는, 분리막을 형성한 후에는 분리막으로부터 용출시키는 것이 바람직하다.

[0033] (3) 첨가제

[0034] 본 발명의 분리막을 구성하는 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, (2)에 기재한 것 이외의 첨가제를 함유해도 상관없다.

[0035] 첨가제로서는, 예를 들어 셀룰로오스에테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리올레핀, 폴리비닐 화합물, 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리술폰 혹은 폴리에테르술폰 등의 수지, 유기 활제, 결정핵제, 유기 입자, 무기 입자, 말단 봉쇄제, 쇄 연장제, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 착색 방지제, 소광제, 항균제, 제전제, 소취제, 난연제, 내후제, 대전 방지제, 항산화제, 이온 교환제, 소포제, 착색 안료, 형광 증백제 또는 염료 등을 들 수 있다.

[0036] (분리막의 형상)

[0037] 본 발명의 분리막의 형상은 중공사 형상의 분리막(이하, 「중공사막」이라고 나타냄)이 바람직하게 채용된다. 중공사막은 효율적으로 모듈에 충전하는 것이 가능하고, 모듈의 단위 체적당의 유효막 면적을 크게 취할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0038] 본 발명에 있어서의 분리막의 형상, 즉, 분리막의 두께, 분리막이 중공사막인 경우의 외경 및 내경, 중공률은, 예를 들어 액체 질소 중에서 충분히 냉각한 분리막에 응력을 가하여 막의 두께 방향으로 할단한 단면(이하, 「직경 단면」이라고 나타냄)을 광학 현미경이나 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 관찰할 수 있다. 구체적인 방법에 대해서는 실시예에 의해 상세하게 설명한다.

[0039] 분리막의 두께는, 투과 성능과 막 강도를 양립시키는 관점에서, 10 내지 500㎛인 것이 바람직하다. 또한, 두께는 30㎛ 이상이 보다 바람직하고, 50㎛ 이상이 더욱 바람직하다. 두께는 200㎛ 이하가 보다 바람직하고, 150㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 100㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0040] 모듈에 충전한 때의 유효막 면적과, 막 강도를 양립시키는 관점에서, 중공사막의 외경이 50 내지 2500㎛인 것이 바람직하다. 중공사막의 외경은 100㎛ 이상이 보다 바람직하고, 200㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 300㎛ 이상이 특히 바람직하다. 또한, 외경은 1000㎛ 이하가 보다 바람직하고, 500㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 450㎛ 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0041] 또한, 중공부를 흐르는 유체의 압손과, 좌굴압의 관계로부터, 중공사막의 내경은 20 내지 1000㎛인 것이 바람직하다. 중공사막의 내경은 50㎛ 이상이 보다 바람직하고, 100㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 150㎛ 이상이 특히 바람직하다. 또한, 내경은, 500 이하가 보다 바람직하고, 300㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 250㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0042] 또한, 중공부를 흐르는 유체의 압손과, 좌굴압의 관계로부터, 중공사막의 중공률이 15 내지 70%인 것이 바람직하다. 중공률은 20% 이상이 보다 바람직하고, 25% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 중공률은 60% 이하가 보다 바람직하고, 50% 이하가 더욱 바람직하고, 40% 이하가 특히 바람직하다.

[0043] 분리막의 두께 방향으로 할단한 단면을 배율 10,000배의 SEM으로 촬상한 화상의 일례를 도 1에, 도 1의 화상을 노이즈 제거, 2치화한 것을 도 2에, 추가로 도 2의 화상으로부터 10㎚보다 큰 공극의 윤곽을 추출하여, 치밀층 두께를 나타낸 것을 도 3에, 각각 나타낸다.

[0044] 중공사막에 있어서의 중공사의 외경, 내경 및 중공률을 상기 범위로 하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 중공사를 제조하는 방사 구금의 토출 구멍의 형상, 또는 권취 속도/토출 속도로 산출할 수 있는 드래프트비를 적절히 변경함으로써 조정할 수 있다.

[0045] 본 실시 형태의 분리막은, 적어도 한쪽의 표층에 치밀층을 구비한다. 분리막이 중공사막인 경우, 치밀층은 외표면측에 있어도 되고, 내표면측에 있어도 되고, 외표면과 내표면의 양쪽에 있어도 된다. 여기서, 치밀층이란, 분리막의 두께 방향으로 할단한 단면을, SEM을 사용하여 10,000배의 배율로 관찰한 경우에 있어서, 분리막의 표면(1)의 임의의 점에서, 다른 한쪽의 표면측을 향해, 표면에 대하여 수직으로 직선을 그은 때에, 직경이 10㎚를 초과하는 구멍에 처음으로 도달할 때까지의 부분을 말한다. 즉, 분리막 중, 표층의 직경이 10㎚를 초과하는 구멍을 갖지 않는 부분이 치밀층이다. 분리막에 있어서 치밀층을 제외한 층은 지지층이라고 칭한다. 즉, 지지층은, 분리막 중, 직경이 10㎚를 초과하는 구멍을 갖는 부분이다.

[0046] 예를 들어, 액체 질소 중에서 충분히 냉각한 분리막에 응력을 가하여(필요에 따라 면도기 또는 마이크로톰 또는

브로드 이온빔을 사용하여), 분리막의 긴 변 방향에 수직이면서, 막 두께 방향에 평행한 단면(이하, 「횡단면」이라고 나타냄), 혹은 분리막의 긴 변 방향에 평행이면서, 막 두께 방향에 평행한 단면(이하, 「종단면」이라고 나타냄)이 노출되도록 할단한다. 해당 단면을, SEM을 사용하여 관찰하고, 얻어진 화상을, 화상 해석 소프트웨어 「ImageJ」에 있어서 2치화 후, 10㎚보다 큰 구멍만을 추출함으로써, 치밀층과 지지층을 판별할 수 있다. 또한, 중공사막의 횡단면은 직경 단면과 동의이다. 또한, 중공사막의 긴 변 방향이란, 중공사막의 짧은 변 방향에 수직인 방향이다. 중공사막의 짧은 변 방향이란, 중공사막의 직경 방향과 평행한 방향이고, 짧은 변 방향은 중공면과 평행한 방향, 즉 중공면의 면내 방향이라고 바꿔 말할 수 있다. 따라서, 중공사막의 긴 변 방향이란, 중공면에 수직인 방향이라고 바꿔 말할 수 있다. 치밀층 두께(2)는, 상술한SEM 화상에 있어서, 분리막의 외표면(1)의 임의의 점에서, 내표면측을 향해, 외표면에 대하여 수직으로 직선을 그은 때에, 직경이 10㎚를 초과하는 구멍에 처음으로 도달할 때까지의 길이이다. 구체적인 측정 방법은 실시예에 의해 상세하게 설명한다.

[0047] 치밀층의 두께는 0.1 내지 0.8㎛인 것이 바람직하다. 치밀층의 두께가 0.1㎛ 이상인 것에 의해, 내누출성이 양호한 것이 되고, 0.8㎛ 이하인 것에 의해, 투과성이 양호한 것이 된다.

[0048] 치밀층의 두께는 0.1 내지 0.6㎛인 것이 보다 바람직하다. 또한, 치밀층의 두께는 0.1 내지 0.5㎛인 것이 더욱 바람직하고, 0.1 내지 0.4㎛인 것이 특히 바람직하다.

[0049] 또한, 본 실시 형태의 분리막은, 지지층에 복수의 공극을 갖는다. 지지층에 있어서의 공극이란, 분리막의 횡단면 혹은 종단면에 있어서의 지지층을, SEM을 사용하여 관찰한 경우에 있어서의, 직경이 10㎚보다 큰 오목부를 말한다. 지지층은, 횡단면 혹은 종단면에 있어서의 지지층을, SEM을 사용하여 2,000배의 배율로 관찰한 경우에 있어서, 1시야(세로: 약 45㎛, 가로: 약 63㎛)당 10개 이상의 공극을 갖는 것이 바람직하다. 한편, 본 실시 형태의 분리막은, SEM을 사용하여 횡단면 혹은 종단면을 2,000배의 배율로 관찰한 때에, 지지층에 있어서의, 1시야당의, 10㎛보다 큰 공극이 3개 이하인 것이 바람직하다. 지지층에 있어서의 10㎛보다 큰 공극이 3개 이하인 것에 의해, 분리막의 강도가 양호한 것이 된다. 지지층에 있어서의 10㎛보다 큰 공극은, 분리막의 횡단면 혹은 종단면을, SEM을 사용하여 2,000배의 배율로 관찰하고, 얻어진 화상을, 화상 해석 소프트웨어 「ImageJ」에 있어서 2치화 후, 평균 직경이 10㎛보다 큰 구멍만을 추출함으로써 측정할 수 있다. 지지층에 있어서의 10㎛보다 큰 공극은, 2개 이하인 것이 보다 바람직하고, 1개 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0개인 것이 특히 바람직하다. 지지층에 있어서의 10㎛보다 큰 공극의 측정 방법은 실시예에 의해 상세하게 설명한다.

[0050] 본 실시 형태의 분리막은, 지지층의 평균 구멍 직경이 100 내지 1000㎚인 것이 바람직하다. 지지층의 평균 구멍 직경은, 분리막의 횡단면 혹은 종단면을, SEM을 사용하여 10,000배의 배율로 관찰하고, 얻어진 화상을, 화상 해석 소프트웨어 「ImageJ」에 있어서 2치화 후, 평균 직경이 10㎚보다 큰 구멍을 추출함으로써 측정할 수 있다. 지지층의 평균 구멍 직경이 100㎚ 이상인 것에 의해 분리막의 투과성이 양호한 것이 되고, 1000㎚ 이하인 것에 의해 분리막의 강도가 양호한 것이 된다. 지지층의 평균 구멍 직경은, 100 내지 800㎚인 것이 바람직하고, 100 내지 600㎚인 것이 보다 바람직하고, 100 내지 570㎚인 것이 더욱 바람직하고, 100 내지 500㎚인 것이 특히 바람직하다. 지지층의 평균 구멍 직경의 측정 방법은 실시예에 의해 상세하게 설명한다.

[0051] (공극률)

[0052] 본 발명의 분리막은, 공극률이 30% 이상 70% 이하인 것이 바람직하다. 공극률이 30% 이상인 것에 의해, 분리막의 투과성이 양호한 것이 되고, 70% 이하인 것에 의해, 막 강도가 양호한 것이 된다. 공극률은 40% 이상 65% 이하가 바람직하고, 45% 이상 60% 이하가 보다 바람직하고, 53% 이상 60% 이하가 특히 바람직하다. 이러한 범위의 공극률을 얻기 위해서는, 후술하는 열 유기 상분리를 사용한 구조 형성이 바람직하게 사용된다. 또한, 여기서 말하는 공극률은, 분리막 전체의 공극률을 가리킨다. 공극률의 구체적인 측정 방법에 대해서는, 실시예에 의해 상세하게 설명한다.

[0053] (표면의 라멜라형 결정)

[0054] 본 발명의 분리막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율이 5 내지 50%인 것이 중요하다. 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정이 차지하는 비율이 5% 이상인 것에 의해, 높은 내용제성이 얻어지는 점에서 바람직하고, 50% 이하인 것에 의해, 투과 성능이 양호한 것이 된다.

[0055] 본 발명에 있어서, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)이란, 단면 SEM 관찰에 의해 치밀층이 관찰된 측의 표면이다. 단면 SEM 관찰에 의한 치밀층의 관찰에 대해서는 상술한 바와 같다. 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정은, 표면(1)을 SEM을 사용하여 60,000배의 배율로 관찰한 화상에 있어서 줄무늬상의 볼록부, 즉 줄무늬상의 명부로서 관찰되는 부분을 말한다. 치밀층을 갖는 측의 표면(1)은 분리막이 중공사 형상인 경우,

외표면인 것이 바람직하다. 또한, 분리막의 표면을 배율 60,000배의 SEM으로 촬상한 화상의 일례를 도 4에 나타낸다.

[0056] 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은, 20 내지 50%인 것이 바람직하고, 23 내지 46%인 것이 보다 바람직하고, 23 내지 45%인 것이 더욱 바람직하고, 30 내지 40%인 것이 특히 바람직하다.

[0057] 또한, 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정의 주기는 10 내지 80㎚인 것이 바람직하다. 라멜라형 결정의 주기가 10㎚ 이상인 것에 의해 분리막의 내용제성이 양호한 것이 되고, 80㎚ 이하인 것에 의해 분리막의 투과성이 양호한 것이 된다. 라멜라형 결정의 주기는 20 내지 50㎚가 보다 바람직하고, 25 내지 45㎚가 더욱 바람직하고, 30 내지 45㎚가 특히 바람직하다. 라멜라형 결정의 주기의 구체적인 측정 방법에 대해서는, 실시예에서 설명한다.

[0058] (표면의 라멜라형 결정의 배향의 유무, 라멜라형 결정의 배향 방향)

[0059] 본 발명의 분리막에 있어서, 표면의 라멜라형 결정은 배향되어 있는 것이 바람직하다. 표면의 라멜라형 결정이 배향되어 있음으로써, 라멜라형 결정 사이의 간극, 즉 비정질 부분이 적어져, 분리막이 내용제성이 우수한 점에서 바람직하다. 라멜라형 결정의 배향의 유무는 후술하는 방법으로 확인할 수 있다.

[0060] 또한, 본 발명에 있어서 라멜라형 결정의 배향 방향이란, 라멜라형 결정의 긴 변 방향과, 분리막의 긴 변 방향이 이루는 각도를 가리키고, 분리막의 표면 SEM 화상으로부터 구할 수 있다. 라멜라형 결정의 배향 방향은, 60 내지 120°가 바람직하고, 65 내지 115°가 보다 바람직하고, 70 내지 110°가 더욱 바람직하다.

[0061] 라멜라형 결정의 배향 방향의 측정 방법에 대하여, 이하에 구체적으로 설명한다. 라멜라형 결정의 배향 방향의 측정에는, 도 5에 나타낸 바와 같이, 분리막의 긴 변 방향(3)이 수평 방향이 되도록 60,000배로 촬상한 표면 SEM 화상을 사용한다. 표면 SEM 화상을 푸리에 변환하면, 원 형상의 상이 얻어진다. 라멜라형 결정이 배향되어 있지 않은 시료에서는, 원을 따라 강도에 큰 변화는 보이지 않지만, 라멜라형 결정이 배향되어 있는 시료에서는, 원 상에서의 강도 분포에 치우침이 발생한다. 따라서, 이 강도 분포로부터, 배향 방향을 구할 수 있다. 더 구체적으로는 SEM 화상을 512×512픽셀로 잘라내어, 푸리에 변환을 실시한 후, 푸리에 변환 화상의 수평 방향을 0°라고 하고, -90° 내지 90°의 범위에 대하여, 푸리에 변환 화상의 중심점으로부터 길이 50픽셀, 4°의 범위를 대상으로 하고, 차례로 스캔을 실시한다. 1회의 스캔마다, 그 스캔 범위의 평균 강도를 산출한다. 이것을 -90°부터 90°까지, 4°마다 실시함으로써, 횡축에 스캔의 각도, 종축에 각 평균 강도를 플롯한 그래프를 작성한다. 이 그래프에 있어서의 최댓값을 나타내는 각도에 90°를 더한 것을, 라멜라형 결정의 배향 방향이라고 한다.

[0062] 분리막의 표면을 배율 60,000배의 SEM으로 촬상한 화상을 512×512픽셀로 잘라낸 화상의 일례를 도 5에, 도 5의 화상을 푸리에 변환한 화상을 도 6에 나타낸다. 도 6에 있어서 화상의 중심으로부터 50픽셀의 길이이고 -90°부터 90°까지의 범위를 나타낸 것을 도 7에 나타낸다. 도 6의 화상에 대하여, 상기와 같이 하여 -90°부터 90°까지의 범위를 스캔하고, 그 결과를 플롯하여 작성한 그래프를 도 8에 나타낸다. 이 그래프에 있어서의 최댓값을 나타내는 각도에 90°를 더한 것이, 라멜라형 결정의 배향 방향이다.

[0063] 또한, 라멜라형 결정의 배향의 유무는 다음의 방법에 의해 확인할 수 있다. 상기와 같이 하여, 횡축에 스캔의 각도, 종축에 각 각도에 있어서의 평균 강도를 플롯한 그래프에 있어서, 평균 강도의 최솟값과 최댓값에 5% 이상의 차가 없는 경우, 즉, 평균 강도의 최댓값을 MAX, 최솟값을 MIN으로 한 경우에 있어서의, 100×(MAX-MIN)/MAX의 값이 5 이하인 경우에는, 그 라멜라형 결정은 배향되어 있지 않은 것이라고 간주한다.

[0064] (외표면의 결정화도)

[0065] 본 발명의 분리막은, 표면(1)에 있어서의 결정화도가 5 내지 30%인 것이 바람직하다. 표면(1)에 있어서의 결정화도가 5% 이상인 것에 의해 분리막의 내용제성이 양호한 것이 되고, 30% 이하인 것에 의해, 분리막의 투과성능이 양호한 것이 된다. 표면(1)에 있어서의 결정화도란, 적외 분광법(이하, 「IR」이라고 나타내는 경우가 있음)에 의해 구해지는 값이고, 구체적인 측정 방법에 대해서는 실시예에서 설명한다. 표면(1)에 있어서의 결정화도는 15 내지 30%가 보다 바람직하고, 17 내지 30%가 더욱 바람직하고, 20 내지 28%가 특히 바람직하다.

[0066] (기체 투과 성능)

[0067] 본 발명의 분리막은, 차압 100㎪, 37℃에 있어서의 N_2 투과 성능이, 5GPU 이상인 것이 바람직하다. N_2 투과 성능은 10GPU 이상인 것이 보다 바람직하고, 40GPU 이상인 것이 더욱 바람직하고, 50GPU 이상인 것이 더욱 보다 바람직하고, 60GPU 이상인 것이 특히 바람직하다. 그 산출 방법에 대해서는, 실시예에 의해 상세하게

설명한다.

[0068] (CO_2/N_2 선택성)

[0069] 일반적으로, 폴리머막 중의 투과는, 막 중의 구멍 치수에 의존한다. 치밀층에서는, 기체는 용해-확산 기구에 의해 투과한다. 이 경우, 2종류의 기체의 투과 계수 P 또는 기체의 투과 유량 Q의 비율을 나타내는 분리 계수 α는, 치밀층을 형성하는 폴리머 재료에만 의존하고, 치밀층의 두께에는 의존하지 않는다. CO_2 및 N_2의 기체 분리 계수를 $\alpha(CO_2/N_2)$, CO_2 및 N_2의 투과 계수를, 각각 $P(CO_2)$ 및 $P(N_2)$, CO_2 및 N_2의 투과 유량을, 각각 $Q(CO_2)/Q(N_2)$라고 한 경우, 기체 분리 계수 $\alpha(CO_2/N_2)$는 $P(CO_2)/P(N_2)$ 혹은 $Q(CO_2)/Q(N_2)$로 나타낼 수 있다. 일반적으로 사용되는 폴리머에서는, 적어도 1 이상의 $\alpha(CO_2/N_2)$값이 발생한다.

[0070] 한편, 지지층 중에서는, 주로 「크누센 확산」에 의해 가스는 투과한다. 이 경우, 가스 분리 계수 α는, 가스의 분자량의 비의 2승근에 의해 얻어진다. 따라서, $\alpha(CO_2/N_2)$는 $\sqrt{28/44}=0.80$이 된다.

[0071] 본 발명의 분리막은, 치밀층을 가짐으로써, 매우 긴 누출 시간을 갖는다. 한편, 치밀층을 갖지 않는 분리막은 짧은 누출 시간을 갖는다. 상기한 바와 같이, 가스의 투과는, 치밀층에 있어서는 용해-확산 기구에 의해, 지지층에 있어서는, 크누센 확산에 의해 행해진다. 즉, $\alpha(CO_2/N_2)$를 측정함으로써, 치밀층이 존재하는 것에 의한 분리막의 치밀성을 평가할 수 있다.

[0072] 가스 분리 계수 $\alpha(CO_2/N_2)$가 1보다도 작은 경우에는, 이 막은 치밀층 중에 다수의 구멍 또는 결점을 갖는다. 치밀층 중에 다수의 구멍 또는 결점이 존재하는 경우에는, 너무 빠른 액체 누출 또는 혈장 누출이 발생해 버린다. 이러한 분리막은 장시간 사용을 위해 적합하지 않다. 마찬가지로 이러한 분리막은 기체 분리의 영역에서의 용도로 사용할 수 없다. 이에 반해, 가스 분리 계수 $\alpha(CO_2/N_2)$가 1.0 이상인 경우, 이러한 분리막은 저누출성을 구비한다. 따라서, 본 발명의 분리막의 가스 분리 계수 $\alpha(CO_2/N_2)$는 1.0 이상인 것이 바람직하고, 2.0 이상인 것이 보다 바람직하고, 3.0 이상인 것이 더욱 바람직하고, 4.0 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0073] (클로로포름 침지 전후의 투과 성능 변화율)

[0074] 분리막의 차압 100kPa에 있어서의 N_2 투과 성능을 X라고 하고, 동일한 분리막을 클로로포름에 5초 침지시킨 후에 마찬가지로 측정한, 차압 100kPa에 있어서의 N_2 투과 성능을 Y라고 한 때, N_2 투과 성능 변화율 Y/X의 값이 0.3 내지 1.2인 것이 바람직하다. N_2 투과 성능 변화율 Y/X의 값이 0.3 내지 1.2인 것에 의해, 내용제성이 양호한 것이 된다. N_2 투과 성능의 구체적인 측정 방법에 대해서는 실시예에 의해 설명한다. N_2 투과 성능 변화율 Y/X의 값은 0.45 내지 1.2인 것이 보다 바람직하고, 0.5 내지 1.2인 것이 더욱 바람직하고, 0.7 내지 1.2인 것이 특히 바람직하다.

[0075] (분리막의 제조 방법)

[0076] 본 발명의 분리막의 제조 방법은, 다음의 (1) 내지 (2)의 공정을 구비한다.

[0077] (1) 10 내지 50질량% 이하의 PMP와, 50 내지 90질량%의 가소제

[0078] 를 포함하는 혼합물을 용융 혼련하여, 수지 조성물을 얻는, 조제 공정.

[0079] (2) 수지 조성물을 0.05 내지 0.3㎜의 간극을 구비하는 토출 구금으로부터 토출하고,

[0080] 구금면으로부터 용매면까지의 거리가 30 내지 80㎜인 공주부를 통과한 후,

[0081] 권취를 행하여, 수지 성형물을 얻는, 성형 공정.

[0082] 이어서, 본 발명의 분리막의 제조 방법을, 분리막이 중공사막인 경우를 예로 들어, 구체적으로 설명한다.

[0083] (조제 공정)

[0084] 본 발명의 분리막을 제조하기 위한 수지 조성물을 얻는 조제 공정에서는, 10 내지 50질량%의 PMP와, 50 내지 90질량%의 가소제를 포함하는 혼합물이 용융 혼련된다. PMP의 함유량이 10질량% 이상인 것에 의해, 분리막의 막 강도가 양호한 것이 된다. 한편, PMP의 함유량이 50질량% 이하인 것에 의해, 분리막의 투과 성능이 양호한 것이 된다. 또한, 가소제의 함유량이 90질량% 이하인 것에 의해, 분리막의 막 강도가 양호한 것이 된다. 또

한, 가소제의 함유량이 50질량% 이상인 것에 의해, 분리막의 투과성이 양호한 것이 된다. 혼합물은, 15 내지 50질량%의 PMP와, 50 내지 85질량%의 가소제를 포함하는 것이 바람직하고, 20 내지 45질량%의 PMP와, 55 내지 80질량%의 가소제를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 25 내지 40질량%의 PMP와, 60 내지 75질량%의 가소제를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0085] 혼합물의 용융 혼련에 사용하는 장치에 대해서는, 니더, 롤밀, 밴버리 믹서, 또는 단축 혹은 2축 압출기 등의 혼합기 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 가소제의 균일 분산성을 양호하게 하는 관점에서, 2축 압출기의 사용이 바람직하고, 수분이나 저분자량물 등의 휘발물을 제거할 수 있는 관점에서, 벤트 구멍을 갖는 2축 압출기의 사용이 보다 바람직하다. 또한, 혼련 강도를 높이고, 가소제의 균일 분산성을 양호하게 하는 관점에서, 니딩 디스크부를 갖는 스크루를 구비하는 2축 압출기를 사용하는 것이 바람직하다. 조제 공정의 온도는, PMP의 융점 및 가소제의 분해 온도에 따라 다르지만, 바람직하게는 220 내지 300℃, 보다 바람직하게는 240 내지 290℃이다.

[0086] 조제 공정에서 얻어진 수지 조성물은, 일단 펠릿화하고, 다시 용융시켜 용융 제막에 사용해도 상관없고, 직접 구금에 유도하여 용융 제막에 사용해도 상관없다. 일단 펠릿화할 때에는, 펠릿을 건조시켜, 수분량을 200ppm(질량 기준) 이하로 한 수지 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 수분량을 200ppm(질량 기준) 이하로 함으로써, 수지의 열화를 억제할 수 있다.

[0087] (성형 공정)

[0088] 분리막의 성형 공정에 있어서는, PMP 및 가소제의 용융 혼합물, 즉 수지 조성물을 토출 구금으로부터 토출하고, 공주부를 통과시킨 후, 냉각욕에 도입하여 수지 조성물을 열 유기 상분리시키고, 계속해서 권취를 행하여, 분리막을 얻는다.

[0089] 이하, 분리막이 중공사막인 경우에 대하여 설명한다. 구체적인 방법으로서는, 용융 상태에 있는, 조제 공정에서 얻어진 수지 조성물을 방사용의 이중 환상 노즐의 외측의 관으로부터 토출하면서, 중공부 형성 기체를 이중관식 구금의 내측의 관으로부터 토출한다. 토출부(용융 방사팩)의 온도는 PMP의 융점 및 가소제의 분해 온도에 따라 다르지만, 바람직하게는 220 내지 280℃, 보다 바람직하게는 230 내지 270℃이다. 이때, 토출 구금의 토출 간극은 0.05 내지 0.30㎜인 것이 중요하다. 여기서 말하는 토출 간극이란, 이중관상 노즐의 외측의 관의 슬릿 간극이다. 토출 구금의 토출 간극을 이 범위로 함으로써, 용융 상태에 있는 수지 조성물에 고전단이 부여되고, 이에 의해 결정화가 발생하기 쉬워져, 라멜라형 결정의 형성이 촉진되는 것이라고 추정하고 있다. 이와 같이 하여 토출된 수지 조성물을, 공기 중(공주부)을 주행시킨 후, 냉각욕 중에서 냉각 고화함으로써, 분리막을 얻는다.

[0090] 토출 구금의 토출 간극은 0.05 내지 0.20㎜가 바람직하고, 0.05㎜ 내지 0.13㎜인 것이 특히 바람직하다.

[0091] 또한, 토출 구금으로부터 토출된 수지 조성물은, 그 표면의 적어도 하나, 바람직하게는 치밀층이 형성될 수 있는 표면이, 냉각욕에 도입되기 전에 가소제의 증발을 촉진시키는 가스상 분위기, 즉 가소제의 증발이 일어날 수 있는 분위기에 폭로되는 것이 바람직하다. 가스상 분위기의 형성을 위해 사용하는 기체는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 공기 또는 질소를 사용한다. 가스상 분위기는 일반적으로는 토출 구금 온도보다도 낮은 온도를 갖는다.

[0092] 토출 구금으로부터 토출된 수지 조성물이, 30 내지 80㎜의 공주부를 통과한 후, 냉각욕에 도입되는 것이 중요하다. 30 내지 80㎜의 공주부를 통과함으로써 결정화가 진행되기 쉬워져, 라멜라형 결정의 형성이 촉진되는 동시에, 방사의 안정성이 양호한 것이 된다. 또한, 여기서 말하는 공주부란, 토출 구금의 구금면으로부터 냉각욕의 용매면까지의 공간을 가리킨다. 또한, 「구금면으로부터 용매면까지의 거리」를, 「공주 거리」라고 칭하는 경우가 있다.

[0093] 공주 거리는 30 내지 70㎜가 바람직하고, 35 내지 60㎜가 보다 바람직하고, 40 내지 50㎜가 특히 바람직하다.

[0094] 여기서, 토출 구금으로부터 토출된 수지 조성물을 냉각하는 냉각욕에 대하여 설명한다.

[0095] 냉각욕의 온도는, 냉각욕에 사용하는 용매 종류에 따라 다르지만, 5 내지 45℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 40℃이다.

[0096] 냉각욕의 용매는, PMP 및 가소제와의 친화성에 기초하여 선정하는 것이 바람직하다. 냉각욕의 용매로서는, PMP에 대한 용해도 파라미터 거리 Ra가 5 내지 13의 범위이고, 또한 가소제에 대한 용해도 파라미터 거리 Rb가 4 내지 10의 범위인 용매를 사용하는 것이 바람직하다. Ra가 10 내지 12의 범위이고, 또한 Rb가 4 내지 6의 범위

인 용매를 냉각욕에 사용하는 것이 보다 바람직하다. Ra 및 Rb가 상기 범위에 있음으로써, 치밀층을 박층화할 수 있어, 투과성이 양호한 것이 된다.

[0097] PMP와 냉각욕의 용매와의 친화성은, 문헌(Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 3798-3817)에 기재가 있는 바와 같이, 3차원 한센 용해도 파라미터에 의해 계산할 수 있다. 구체적으로는, 하기 식 (1)의 용해도 파라미터 거리(Ra)가 작을수록, PMP에 대한 용매의 친화성이 높은 것을 나타낸다.

$$Ra = \sqrt{4(\delta_{Ad} - \delta_{Cd})^2 + (\delta_{Ap} - \delta_{Cp})^2 + (\delta_{Ah} - \delta_{Ch})^2} \quad \cdots\cdots 식\ (1)$$

[0098]

[0099] 여기서, δ_{Ad}, δ_{Ap} 및 δ_{Ah}는, 각각 PMP의 용해도 파라미터의 분산항, 극성항 및 수소 결합항이고, δ_{Cd}, δ_{Cp} 및 δ_{Ch}는, 각각 용매의 용해도 파라미터의 분산항, 극성항 및 수소 결합항이다.

[0100] 가소제와 냉각욕의 용매의 친화성도, 마찬가지로 하여 추정할 수 있다. 구체적으로는, 하기 식 (2)의 용해도 파라미터 거리(Rb)가 작을수록, 가소제에 대한 용매의 친화성이 높은 것을 나타낸다.

$$Rb = \sqrt{4(\delta_{Bd} - \delta_{Cd})^2 + (\delta_{Bp} - \delta_{Cp})^2 + (\delta_{Bh} - \delta_{Ch})^2} \quad \cdots\cdots 식\ (2)$$

[0101]

[0102] 여기서, δ_{Bd}, δ_{Bp} 및 δ_{Bh}는, PMP의 용해도 파라미터의 분산항, 극성항 및 수소 결합항이고, δ_{Cd}, δ_{Cp} 및 δ_{Ch}는, 용매의 용해도 파라미터의 분산항, 극성항 및 수소 결합항이다.

[0103] 용매가, 혼합 용매인 경우, 혼합 용매의 용해도 파라미터($\delta_{Mixture}$)에 대해서는, 하기 식 (3)에 의해 구할 수 있다.

$$\delta_{Mixture} = \sum \Phi_i \delta_i \quad \cdots\cdots 식\ (3)$$

[0104]

[0105] 여기서, ϕ_i, δ_i는 성분 i의 체적 분율과 용해도 파라미터이고, 분산항, 극성항 및 수소 결합항 각각에 대하여 성립된다. 여기서 「성분 i의 체적 분율」이란, 혼합 전의 전성분의 체적의 합에 대한 혼합 전의 성분 i의 체적의 비율을 말한다. 용매의 3차원 한센 용해도 파라미터는, 문헌(Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 3798-3817.) 중에 기재가 있는 경우에는 이 값을 사용했다. 기재가 없는 용매 파라미터에 대해서는, 찰스 한센들에 의해 개발된 소프트 「Hansen Solubility Parameter in Practice」에 수용되어 있는 값을 사용했다. 상기 소프트 중에도 기재가 없는 용매나 폴리머의 3차원 한센 용해도 파라미터는, 상기 소프트를 사용한 한센 공법에 의해 산출할 수 있다.

[0106] 본 발명의 분리막의 제조 방법에 있어서, 성형 공정의 냉각욕에 사용하는 용매로서는, 가소제로서 프탈산디부틸을 사용하는 경우, 프탈산모노(2-에틸헥실), 프탈산디트리데실, 프탈산디이소데실, 프탈산벤질부틸, 트리아세틴, 팔미트산아스코르빌, 소르비탄모노올레에이트, 프로필렌글리콜모노스테아레이트, 메틸이소아밀케톤, 메틸에틸케톤, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, N,N-디메틸아세트아미드, 메틸이소부틸케톤, 올레산메틸, 메틸프로필케톤, 아세트산메틸, 인산트리부틸, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란, 1-니트로프로판, 프로피온산프로필, 프로피온산부틸, 부틸글리콜아세테이트, 디이소부틸케톤, 시클로펜틸메틸에테르, 아세트산아밀, 아세톤, 아세트산에틸, 디메틸이소소르비드, 1,4-디옥산, 1,3-디옥산, 에틸렌글리콜2-에틸헥실에테르 등이 바람직하다. 그 중에서도, 프탈산벤질부틸, 메틸에틸케톤, N-메틸피롤리돈, 1-니트로프로판 및 아세톤에서 선택되는 용매는, Ra 및 Rb가, 전술한 보다 바람직한 범위 내이기 때문에, 보다 바람직하다.

[0107] 성형 공정에 있어서, 냉각욕에 있어서 고화된 분리막은 권취 장치에 의해 권취된다. 이 경우, 권취 장치에 의한 (권취 속도)/(토출 구금으로부터의 토출 속도)로 산출되는 드래프트비의 값은, 1 내지 10인 것이 바람직하다. 드래프트비의 값은 1 내지 8인 것이 보다 바람직하다. 드래프트비가 1 이상인 것에 의해, 권취가 안정되어, 분리막 형상의 변동이 작아진다. 드래프트비를 10 이하로 함으로써, 구금으로부터 토출된 수지 조성물의 과도한 연장을 억제할 수 있고, 치밀층의 결점 발생에 의한 누출을 억제할 수 있다.

[0108] (세정 공정)

[0109] 이와 같이 하여 얻어진 수지 조성물을, 폴리머를 용해시키지 않지만, 가소제와 혼화 가능한 용매에 침지시킴으

로써, 가소제를 분리막으로부터 용출시키는 세정 공정을 거침으로써, 분리막의 공극률을 높일 수 있다. 이때, 가소제와 적당한 친화성을 갖는 용매 또는 혼합 용매를 사용함으로써, 양호한 용매 교환이 행해져, 세정 효율이 높아진다. 세정 공정에 사용하는 용매로서는, 분리막을 용해시키지 않지만, 가소제와 혼화 가능한 용매라면 특별히 한정되지 않지만, 구체예로서는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤 등이 바람직하게 사용된다.

[0110] (잔존 가소제)

[0111] 세정 공정 후의 가소제의 잔존량은 적은 편이 좋다. 구체적으로는, 분리막을 구성하는 수지 조성물 중의 가소제의 잔존량이 1,000ppm 이하인 것이 바람직하고, 500ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 100ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0112] (건조 공정)

[0113] 세정 공정 후의 수지 조성물은, 세정 공정에서 부착된 용매를 제거할 것을 목적으로 건조 공정을 실시하는 것이 바람직하다. 건조 온도로서는, 상술한, 폴리머를 용해시키지 않지만, 가소제와 혼화 가능한 용매가 기화되고, 제거할 수 있는 온도가 바람직하고, 구체적으로는 실온 내지 150℃가 바람직하다.

[0114] 이와 같이 하여, PMP를 주성분으로 하는, 본 발명의 분리막을 제조할 수 있다.

[0115] (모듈)

[0116] 상기와 같이 하여 얻어진 본 발명의 분리막은, 종래 공지된 방법에 의해 케이스에 충전함으로써, 모듈로 하는 것이 가능하다. 예를 들어, 중공사막 모듈은, 복수의 중공사막과, 통 형상의 케이스를 구비한다. 복수의 중공사막을, 묶고, 통 형상의 케이스에 충전한 후, 그 단부를 폴리우레탄이나 에폭시 수지 등의 열경화성 수지를 사용하여 상기 케이스에 고정함과 함께 밀봉한다. 열경화성 수지를 경화시킨 후, 중공사막의 단부를 절단함으로써 중공사막의 개구면을 얻고, 모듈을 얻는다.

[0117] 본 발명의 분리막은, 액체로부터 기체를 분리하거나, 혹은 액체에 기체를 부여하는 용도로 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들어, 반도체의 제조 라인 등에 있어서 액 중의 용존 기체량을 저감시키는 탈기막 모듈용의 탈기막에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0118] 탈기막 모듈은, 케이스와 본 발명의 분리막을 구비하고, 상기 분리막이 상기 케이스에 충전된 것이다. 또한, 본 발명의 「탈기막 모듈」에 있어서 처리 대상이 되는 액체는 물, 유기 용제 및 이것들의 혼합물이고, 혈액은 대상이 아니다.

[0119] **실시예**

[0120] 이하에 실시예를 나타내고 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것들에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0121] [측정 및 평가 방법]

[0122] 실시예 중의 각 특성값은 다음의 방법으로 구한 것이다.

[0123] (1) 중공사막의 외경 및 내경(㎛)

[0124] 중공사막을 액체 질소로 동결한 후, 응력을 가하여(필요에 따라 면도기 또는 마이크로톰을 사용하여), 중공사막의 직경 단면이 노출되도록 할단한다. 노출시킨 직경 단면을 광학 현미경에 의해 관찰하고, 무작위로 선택한 10개소의 외경 및 내경의 평균값을, 각각 중공사막의 외경 및 내경이라고 했다.

[0125] (2) 중공사막의 중공률(%)

[0126] 상기 (1)에 의해 구한 외경 및 내경으로부터, 중공사막의 중공률을 하기 식에 의해 산출했다.

[0127] 중공률(%)=100×[내경(μm^2)]^2/[외경(μm^2)]^2.

[0128] (3) 기체 투과 성능(GPU)

[0129] 중공사막 3개를 포함하는 유효 길이 100㎜의 소형 모듈을 제작했다. 구체적으로는, 중공사막을 3개 묶고, 통 형상의 케이스인 플라스틱제 파이프에 삽입한 후, 중공사막 다발의 단부에 있어서, 중공사막 사이의 간극과, 중공사와 파이프의 간극에 열경화성 수지를 주입하고, 경화시켜 밀봉했다. 밀봉된 중공사막의 단부를 절단함으로써 중공사막의 개구면을 얻어, 평가용 소형 모듈을 제작했다. 이 소형 모듈을 사용하여, 측정 가스로서, 이산

화탄소 및 질소를 각각 단독으로 평가에 사용하여, JIS K7126-1(2006)의 압력 센서법에 준거하여 측정 온도 37℃에서 외압식에 의해 이산화탄소 또는 질소의 단위 시간당의 투과측의 압력 변화를 측정했다. 여기서, 공급측과 투과측의 압력차를 100kPa로 설정했다.

[0130] 계속해서, 이산화탄소 및 질소 각각에 대하여 하기 식에 의해 산출한 투과 유량 Q를, 각각 CO_2 투과 성능 및 N_2 투과 성능으로 했다. 여기서, 막 면적은 가스의 투과에 기여하는 영역에 있어서의 중공사막의 외경 및 길이로부터 산출했다.

[0131] 투과 유량 Q(GPU)=10^{-6}[투과 가스량(㎤)]/[막 면적(㎠)×시간(s)×압력차(cmHg)].

[0132] 상기와 같이 하여 측정한 CO_2 투과 성능 Q(CO_2)와 N_2 투과 성능 Q(CO_2)의 비율 Q(CO_2)/Q(N_2)를 기체 분리 계수 α(CO_2/N_2)라고 했다.

[0133] 또한, 상기와 같이 하여 측정한 N_2 투과 성능을 X라고 하고, 동일한 중공사막을 클로로포름에 5초 침지시킨 후에 마찬가지로 측정하여 얻어진, 차압 100kPa에 있어서의 N_2 투과 성능을 Y라고 하여, N_2 투과 성능 변화율 Y/X를 측정했다.

[0134] (4) 치밀층 두께(㎛)

[0135] 상기 (1)과 마찬가지로 하여 분리막을 액체 질소로 동결한 후, 응력을 가하여(필요에 따라 면도기 또는 마이크로톰 또는 브로드 이온빔을 사용하여), 직경 단면 혹은 종단면이 노출되도록 할단했다. 계속해서, 노출시킨 단면에 대하여 하기의 조건에서, 백금으로 스퍼터링을 행한 후, SEM을 사용하여 10,000배의 배율로 관찰했다.

[0136] 얻어진 화상을, 화상 해석 소프트웨어 「ImageJ」를 사용하여, 2치화했다. 2치화는 횡축에 해석 화상에 있어서의 휘도, 종축에 해당하는 휘도에 있어서의 픽셀 개수를 나타내는, 픽셀 개수의 분포를 취한 경우에 있어서, 픽셀 개수의 가장 많은 휘도에 있어서의 픽셀 개수를 A라고 한 때에, 1/2A가 되는 픽셀 개수의 휘도 2점 중, 휘도가 작은 점을 역치로 하여 실시했다. 또한, 얻어진 2치화한 화상에 대하여 전 픽셀을 그 픽셀의 근방 3×3픽셀의 중앙값으로 치환하는 노이즈 제거(ImageJ에 있어서의 Despeckle에 상당)를 1회 행한 화상을 해석 화상으로서 사용했다. 분리막의 두께 방향으로 할단한 단면을 배율 10,000배의 SEM으로 촬상한 화상의 일례를 도 1에, 도 1의 화상을 노이즈 제거, 2치화한 것을 도 2에 나타낸다. 계속해서, ImageJ의 Analyze Particles 커맨드에 의해 구멍의 추출을 행하였다. 분리막의 외표면의 임의의 점에서, 내표면측을 향해, 외표면에 대하여 수직인 직선을 그은 때에, 직경이 10㎚를 초과하는 구멍에 처음으로 도달할 때까지의 길이를, 치밀층 두께로 했다. 또한, 측정은 임의의 10개소에 대하여 행하고, 그 평균값을 치밀층 두께로서 채용했다. 도 2의 화상으로부터 10㎚보다 큰 공극의 윤곽을 추출하여, 치밀층 두께를 나타낸 것을 도 3에 나타낸다.

[0137] (스퍼터링)

[0138] 장치: 히타치 하이테크놀로지사제(E-1010)

[0139] 증착 시간: 40초

[0140] 전류값: 20㎃

[0141] (SEM)

[0142] 장치: 히타치 하이테크놀로지사제(SU1510)

[0143] 가속 전압: 5kV

[0144] 프로브 전류: 30

[0145] (5) 지지층에 있어서의 10㎛보다 큰 공극의 개수

[0146] 상기 (1)과 마찬가지로 하여 분리막을 액체 질소로 동결한 후, 응력을 가하여(필요에 따라 면도기 또는 마이크로톰 또는 브로드 이온빔을 사용하여), 직경 단면 혹은 종단면이 노출되도록 할단했다. 계속해서, 노출시킨 단면에 대하여, 하기의 조건에서, 백금으로 스퍼터링을 행한 후, SEM을 사용하여 2,000배의 배율로 관찰했다. 관찰한 단면에 있어서, 1시야당의, 직경이 10㎛보다 큰 구멍, 즉 면적이 78.5$㎛^2$보다 큰 구멍을 모두 추출하고, 그 개수를 산출했다. 또한, 화상의 단부에 있어서의 구멍 전체가 시야에 들어 있지 않은 구멍도 그 상태에서 직경을 계산했다. 구멍의 추출은, 화상 해석 소프트웨어 「ImageJ」에 있어서, 해석 화상을 2치화(Huang의 2치

화)한 후에 행하였다. 또한, 얻어진 2치화한 화상에 대하여, 전 픽셀을 그 픽셀의 근방 3×3픽셀의 중앙값으로 치환하는 노이즈 제거(ImageJ에 있어서의 Despeckle에 상당)를 1회 행한 화상을 해석 화상으로서 사용했다. 구멍의 추출은, ImageJ의 Analyze Particles 커맨드에 의해 행하고, 얻어진 구멍의 개수를 산출했다. 또한, 측정은 임의의 5개소에 대하여 행하고, 그 평균값을 지지층에 있어서의 10㎛보다 큰 공극의 개수로서 채용했다.

[0147] (스퍼터링)

[0148] 장치: 히타치 하이테크놀로지사제(E-1010)

[0149] 증착 시간: 40초

[0150] 전류값: 20㎃

[0151] (SEM)

[0152] 장치: 히타치 하이테크놀로지사제(SU1510)

[0153] 가속 전압: 5㎸

[0154] 프로브 전류: 30.

[0155] (6) 지지층의 평균 구멍 직경(㎚)

[0156] 상기 (1)과 마찬가지로 하여 분리막을 액체 질소로 동결한 후, 응력을 가하여(필요에 따라 면도기 또는 마이크로톰 또는 브로드 이온빔을 사용하여), 직경 단면 혹은 종단면이 노출되도록 할단했다. 계속해서, 노출시킨 단면에 대하여, 하기의 조건에서, 백금으로 스퍼터링을 행하였다. 해당 단면을, SEM을 사용하여 2,000배의 배율로 관찰한 때의, 1시야당의, 직경이 10㎚보다 큰 구멍을 모두 추출하고, 그 각각의 직경과, 구멍의 개수를 산출했다. 그리고 전 직경의 합계를, 구멍의 개수로 제산함으로써, 1시야당의 평균 구멍 직경을 산출했다. 또한, 화상의 단부에 있어서의 구멍 전체가 시야에 들어 있지 않은 구멍도 그 상태에서 직경, 개수를 계산했다. 구멍의 추출은, 화상 해석 소프트웨어 「ImageJ」에 있어서, 해석 화상을 2치화(Huang의 2치화)한 후에 행하였다. 추가로, 얻어진 2치화한 화상에 대하여, 전 픽셀을 그 픽셀의 근방 3×3픽셀의 중앙값으로 치환하는 노이즈 제거(ImageJ에 있어서의 Despeckle에 상당)를 1회 행한 화상을 해석 화상으로서 사용했다. 구멍의 추출은, ImageJ의 Analyze Particles 커맨드에 의해 행하고, 얻어진 구멍의 개수를 산출했다. 또한, 측정은 임의의 5개소에 대하여 행하고, 그 평균값을 지지층의 평균 구멍 직경으로서 채용했다.

[0157] (스퍼터링)

[0158] 장치: 히타치 하이테크놀로지사제(E-1010)

[0159] 증착 시간: 40초

[0160] 전류값: 20㎃

[0161] (SEM)

[0162] 장치: 히타치 하이테크놀로지사제(SU1510)

[0163] 가속 전압: 5㎸

[0164] 프로브 전류: 30.

[0165] (7) 공극률(%)

[0166] 25℃에서 8시간, 진공 건조시킨 중공사막의 실 길이 L(㎜) 및 질량 M(g)을 측정했다. 중공사막의 밀도 ρ_1은, 상기 (1)에서 측정한 외경(㎜) 및 내경(㎜)의 값을 사용하여 하기 식으로부터 산출했다.

[0167] $\rho_1 = M/[\pi \times \{(\text{외경}/2)^2 - (\text{내경}/2)^2\} \times L]$

[0168] 또한, 공극률 ε(%)는 하기 식으로부터 산출했다.

[0169] $\varepsilon = 1 - \rho_1 / \rho_2$

[0170] 여기서 ρ_2는, 중공사막을 구성하는 폴리머의 밀도이다.

[0171] (8) 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율

[0172] 치밀층을 갖는 측의 분리막의 표면에 하기의 조건에서, 백금으로 스퍼터링을 행한 후, SEM을 사용하여 60,000배의 배율로 관찰했다. SEM 화상의 명부가 라멜라형 결정이다. 관찰 화상으로부터, 라멜라형 결정, 즉 SEM 화상의 명부를 추출하고, 관찰 화상 전체의 면적에 대한 라멜라형 결정의 면적 비율을 산출하고, 치밀층을 갖는 측의 표면에 있어서의 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율로 했다. 라멜라형 결정의 추출은, 화상 해석 소프트웨어 「ImageJ」에 있어서, 관찰 화상을 2치화(Otsu의 2치화)한 후에 행하였다. 얻어진 2치화 화상에 대하여, 전 픽셀을 그 픽셀의 근방 3×3픽셀의 중앙값으로 치환하는 노이즈 제거(ImageJ에 있어서의 Despeckle에 상당)를 5회 행한 화상을 해석 화상으로서 사용했다. 라멜라형 결정의 추출은, ImageJ의 Analyze Particles 커맨드에 의해, 얻어지는 명부를 모두 추출하고, 얻어진 명부의 면적으로부터, 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율을 산출했다. 또한, 측정은 임의의 5개소에 대하여 행하고, 그 평균값을 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율로서 채용했다.

[0173] (스퍼터링)

[0174] 장치: 히타치 하이테크놀로지사제(E-1010)

[0175] 증착 시간: 40초

[0176] 전류값: 20mA

[0177] (SEM)

[0178] 장치: 히타치 하이테크놀로지사제(S5500)

[0179] 가속 전압: 5kV

[0180] 프로브 전류: 30.

[0181] (9) SEM 화상을 사용한 라멜라형 결정의 주기의 산출 방법

[0182] 치밀층을 갖는 측의 분리막의 표면에 (8)과 마찬가지의 조건에서, 백금으로 스퍼터링을 행한 후, SEM을 사용하여 60,000배의 배율로 관찰한 때의, 라멜라형 결정의 주기를 산출했다. 산출은, 화상 처리 소프트 ImageJ를 사용하여, 다음의 방법에 따라 실시했다.

[0183] A. SEM 화상을 ImageJ로 읽어들인다(파일 사이즈는 512×512픽셀로 한다.)

[0184] B. Process/FFT/FD Math를 실행하면, 자기 상관 함수가 Result로서, 화상 출력되므로, 화상 타입을 16bit로 설정한다.

[0185] C. 라인 툴을 사용하여 화상 중앙의 고휘도의 점을 지나고, 또한 수평이 되도록, 라인 프로파일을 실행한다.

[0186] D. Analyze/Plot Profile을 실행하여, Plot of Result를 출력한다.

[0187] E. List 버튼을 실행하여, 강도와 거리를 출력하고, 그래프를 작성한다.

[0188] F. 자기 상관 함수(출력된 화상)의 화상 중앙의 고휘도의 점에서 제1 근접 피크까지의 거리를 계측하여, 라멜라형 결정의 주기를 산출한다.

[0189] (10) 표면의 결정화도

[0190] 1회 반사 ATR 부속 장치를 붙인 BioRad DIGILAB사제 FTIR(FTS-55A)을 사용하여, 25℃, 8시간 진공 건조를 행한 중공사막의 표면에 대하여, ATR 스펙트럼 측정을 행하였다. 또한, ATR 결정에는 다이아몬드 프리즘을 사용하여, 입사각 45°, 적산 횟수 64회로 하여 실시했다. 얻어진 ATR 스펙트럼으로부터, 중공사막을 구성하는 성분에 따른 소정의 밴드의 강도비를 사용하여 결정화도를 산출했다. PMP를 주성분으로 하는 중공사막의 경우에는, 849cm^{-1} 부근의 밴드 강도와, 1169cm^{-1} 부근의 밴드 강도를 사용하여, 이하의 식으로부터 표면의 결정화도를 산출했다.

[0191] 외표면의 IR 강도비=[849cm^{-1} 부근의 밴드 강도]/[1169cm^{-1} 부근의 밴드 강도]

[0192] 결정화도(%)=172.9×외표면의 IR 강도비.

[0193] (11) 라멜라형 결정의 배향의 유무, 라멜라형 결정의 배향 방향

[0194] 치밀층을 갖는 측의 중공사막의 표면에 하기의 조건에서, 백금으로 스퍼터링을 행한 후, SEM을 사용하여 중공사막의 긴 변 방향이 수평 방향이 되도록 60,000배의 배율로 촬상했다. 얻어진 SEM 화상을 512×512픽셀로 잘라내어, 푸리에 변환을 실시한 후, 수평 방향을 0° 로 하고, 푸리에 변환 화상의 중심점으로부터 -90° 내지 90° 의 범위에서, 다음의 방법으로 차례로 스캔을 실시했다. 구체적으로는, 1회의 스캔에 있어서, 푸리에 변환 화상의 중심점으로부터, 길이 50픽셀, 4° 의 범위를 스캔하고, 그 범위의 평균 강도를 산출했다. 이것을 -90° 부터 90° 까지, 4° 마다 실시함으로써, 횡축에 스캔의 각도, 종축에 각 평균 강도를 플롯한 그래프를 작성했다. 이 그래프에 있어서의 최댓값을 나타내는 각도에 90° 더한 값을, 라멜라형 결정의 배향 방향이라고 했다.

[0195] 또한, ImageJ를 사용한 구체적인 해석 방법은 다음과 같다. 60,000배의 배율로 촬상하고, 얻어진 SEM 화상을 512×512픽셀로 잘라내어, 푸리에 변환을 실시했다. 이와 같이 하여 얻어진 푸리에 변환 화상을, ImageJ에 있어서의 Radial Profile Angle에 있어서, X center와 Y center를 각각 256 픽셀, Radius를 50픽셀로 하고, Integration Angle을 2° 로 측정한 후, Starting Angle을 -88° 부터 88° 까지, 4° 마다 실시함으로써, 각 각도에 있어서의 평균 강도를 얻었다. 얻어진 데이터를 플롯함으로써, 횡축 각도, 종축 평균 강도의 그래프로 할 수 있다.

[0196] 라멜라형 결정의 배향의 유무는 다음의 방법에 의해 확인했다. 횡축에 각도, 종축에 각 평균 강도를 플롯한 그래프에 있어서, 최솟값과 최댓값이 5% 이상의 차가 없는 경우, 즉, 최댓값을 MAX, 최솟값을 MIN으로 한 경우에 있어서의, 100×(MAX-MIN)/MAX의 값이 5 이하인 경우에는, 그 라멜라형 결정은 배향되어 있지 않은 것이라고 간주했다.

[0197] (스퍼터링)

[0198] 장치: 히타치 하이테크놀로지사제(E-1010)

[0199] 증착 시간: 40초

[0200] 전류값: 20mA

[0201] (SEM)

[0202] 장치: 히타치 하이테크놀로지사제(S5500)

[0203] 가속 전압: 5kV

[0204] 프로브 전류: 30.

[0205] [PMP]

[0206] PMP로서, 이하의 것을 준비했다.

[0207] PMP: TPX(등록 상표) DX845(밀도: 833kg/m³, MFR: 9.0g/10min).

[0208] [기타 원료]

[0209] 가소제: 프탈산디부틸.

[0210] (실시예 1)

[0211] PMP 35질량%와, 가소제인 프탈산디부틸 65질량%를 2축 압출기에 공급하고, 290℃에서 용융 혼련한 후에, 방사 온도 245℃로 한 용융 방사팩으로 도입하고, 구금 구멍(이중 원관 타입, 토출 구멍 직경 2.0㎜, 토출 간극 0.10㎜)을 1홀 갖는 토출 구금의 외측 환상부보다 하방으로 방출했다. 이때, 중공부 형성 기체는, 이중관식 구금의 내측의 관으로부터 수반 기류로서 토출되는 공기로 했다. 방출된 중공사를, 공주부를 통과시킨 후, 용매로서 트리아세틴을 사용한 냉각욕에 도입하고, 드래프트비가 8이 되도록 와인더로 권취했다. 그때, 공주 거리는 60㎜가 되도록 설정했다. 여기서, 용융 방사팩 내의 필터로서는, 직경이 200㎛인 금속 필터를 사용했다. 권취한 중공사를 이소프로판올에 24시간 침지하여 세정하고, 추가로, 실온에서 진공 건조하여 이소프로판올을 제거하여, 중공사막을 얻었다. 얻어진 중공사막의 물성을 표 1에 나타낸다. 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 42.3%, 공극률은 55%, N_2 투과 성능은 42GPU, 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.81, 기체 분리 계수 $\alpha(CO_2/N_2)$는 4.9이고, 투과

성능이 우수하고, 또한 높은 유기 용매 내성을 구비하고 있었다.

[0212] (실시예 2)

[0213] 공주 거리를 45㎜로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 1에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 38.7%, N_2 투과 성능 X는 60GPU, 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.78이 되었다.

[0214] (실시예 3)

[0215] 공주 거리를 40㎜로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 1에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 30.8%, N_2 투과 성능 X는 68GPU, 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.75가 되었다.

[0216] (실시예 4)

[0217] 공주 거리를 35㎜로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 1에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 28.7%, 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.63이 되었다.

[0218] (실시예 5)

[0219] 토출 간극을 0.15㎜로 하고, 공주 거리를 45㎜로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 1에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 27.3%, 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.57이 되었다.

[0220] (실시예 6)

[0221] 공주 거리를 35㎜로 한 것 이외는 실시예 5와 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 1에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 24.7%, 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.46이 되었다.

[0222] (실시예 7)

[0223] 공주 거리를 30㎜로 한 것 이외는 실시예 5와 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 1에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 22.9%, 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.44가 되었다.

[0224] (실시예 8)

[0225] 응고욕 종류를 N-메틸피롤리돈으로 하고, 공주 거리를 45㎜로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 1에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 34.9%, 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.78이 되었다. 추가로 치밀층 두께가 0.19㎛가 되고, 박층화에 의해 N_2 투과 성능이 150GPU까지 증가했다.

[0226] (비교예 1)

[0227] 드래프트비를 231로 하고, 토출 간극을 0.35㎜로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 2에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정은 관찰되지 않고(즉, 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 0%), 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.00으로 낮은 값을 나타냈다.

[0228] (비교예 2)

[0229] 토출 간극을 0.35㎜로 한 것 이외는 실시예 7과 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 2에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서, 라멜라형 결정은 관찰되지 않고(즉, 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 0%), 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.00으로 낮은 값을 나타냈다.

[0230] (비교예 3)

[0231] PMP를 100질량%, 드래프트비를 700로 하여 방사하고, 공랭 후, 연신 온도를 130℃, 연신 배율을 2.3배로 하여 연신한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 또한, 냉각욕이 없기 때문에, 공주 거리는 없는 것으로 했다. 그 결과, 표 2에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 공극률이 20%가 되고, N_2 투과 성능이 3GPU로 낮은 값을 나타냈다. 라멜라형 결정 비율은 1%로 매우 낮아, 주기는 산출할 수 없었다.

[0232] (실시예 9)

[0233] 공주 거리를 75㎜로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 2에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 46.7%, N_2 투과 성능 X는 33GPU, 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.90이 되었다.

[0234] (실시예 10)

[0235] 토출 간극을 0.20㎜로 하고, 공주 거리를 30㎜로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 2에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 16.8%, 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.31이 되었다.

[0236] (실시예 11)

[0237] 공주 거리를 30㎜로 한 것 이외는 실시예 8과 마찬가지로 하여, 중공사막을 얻었다. 그 결과, 표 2에 나타내는 바와 같이, 얻어진 중공사막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율은 28.1%, N_2 투과 성능 X는 183GPU, 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X는 0.49가 되었다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
PMP	[중량%]	[-]	35	35	35	35	35	35	35	35
가소제	[중량%]	[-]	65	65	65	65	65	65	65	65
가소제 종류		[-]	프탈산디부틸	프탈산디부틸	프탈산디부틸	프탈산디부틸	프탈산디부틸	프탈산디부틸	프탈산디부틸	프탈산디부틸
토출 간극		[mm]	0.10	0.10	0.10	0.10	0.15	0.15	0.15	0.10
공주 거리		[mm]	60	45	40	35	45	35	30	45
용고욕 종류		[-]	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴	N-메틸피롤리돈
가소제와 용고욕의 용해도 파라미터 거리		[Mpa1/2]	7	7	7	7	7	7	7	5
PMP와 용고욕의 용해도 파라미터 거리		[Mpa1/2]	6	6	6	6	6	6	6	11
세정 용매 종류		[-]	이소프로판올	이소프로판올	이소프로판올	이소프로판올	이소프로판올	이소프로판올	이소프로판올	이소프로판올
주성분		[-]	PMP	PMP	PMP	PMP	PMP	PMP	PMP	PMP
표면에 외어서의 관통량행 결정이 차지하는 면적 비율		[%]	42.3	38.7	30.8	28.7	27.3	24.7	22.9	34.9
표면에 있어서의 라멜라형 결정의 피크 주기		[nm]	46.7	43.3	36.7	33.3	33.3	23.3	23.3	40.0
표면에 있어서의 라멜라형 결정의 배향 유무		[-]	있음	있음	있음	있음	있음	없음	없음	있음
표면에 있어서의 라멜라형 결정의 배향 방향		[°]	85	84	104	109	115	–	–	100
표면에 있어서의 결정화도		[%]	29.0	25.7	20.6	18.9	18.1	16.5	14.8	23.6
공극률		[%]	55	53	52	51	43	48	45	52
치밀층		[-]	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
치밀층 두께		[μm]	0.58	0.39	0.38	0.35	0.44	0.42	0.39	0.19
치밀층 위치		[-]	외표면	외표면	외표면	외표면	외표면	외표면	외표면	외표면
형상		[-]	층공사	층공사	층공사	층공사	층공사	층공사	층공사	층공사
N_2 투과 성능 X		[GPU]	42	60	68	82	53	57	63	-50
클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율		[-]	0.81	0.78	0.75	0.63	0.57	0.46	0.44	0.78
Y/X		[-]	4.9	4.6	4.2	3.8	3.6	2.9	2.8	4.1
CO_2/N_2 분리 계수 α										

[0238]

표 2

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	실시예 9	실시예 10	실시예 11
PMP	[중량%]	35	35	100	35	35	35
가소제	[중량%]	65	65	0	65	65	65
가소제 종류	[-]	프탈산디부틸	프탈산디부틸	-	프탈산디부틸	프탈산디부틸	프탈산디부틸
토출 간극	[mm]	0.35	0.35	0.30	0.10	0.20	0.10
공주 거리	[mm]	20	30	-	75	30	30
응고욕 종류	[-]	트리아세틴	트리아세틴	-	트리아세틴	트리아세틴	N-메틸피롤리돈
가소제와 응고욕의 용해도 파라미터 거리	[Mpa1/2]	7	7	-	7	7	5
PMP와 응고욕의 용해도 파라미터 거리	[Mpa1/2]	6	6	-	6	6	11
세정 용매 종류	[-]	이소프로판올	이소프로판올	이소프로판올	이소프로판올	이소프로판올	이소프로판올
주성분	[-]	PMP	PMP	PMP	PMP	PMP	PMP
표면에 있어서 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율	[%]	0.0	0.0	1.0	46.7	16.8	28.1
표면에 있어서의 라멜라 주기	[nm]	-	-	-	50.9	19.2	30.0
표면에 있어서의 라멜라형 결정의 배향 유무	[-]	-	-	-	있음	있음	없음
표면에 있어서의 라멜라형 결정의 배향 방향	[°]	-	-	-	83	-	-
표면에 있어서의 결정화도	[%]	0.0	0.0	3.2	33.2	10.5	17.0
공극률	[%]	45	19	18	56	44	49
치밀층	[-]	있음	있음	있음	있음	있음	있음
치밀층 두께	[㎛]	1.80	1.56	0.60	0.70	0.40	0.16
치밀층 위치	[-]	외표면	외표면	외표면	외표면	외표면	외표면
형상	[-]	중공사	중공사	중공사	중공사	중공사	중공사
N_2 투과 성능 X	[GPU]	30	38	3	33	64	183
클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X	[-]	0.00	0.00	0.19	0.90	0.31	0.49
CO_2/N_2분리 계수 α	[-]	1.2	1.1	5.5	5.4	2.5	3.5

[0239]

[0240] 실시예 1 내지 11에서 얻어진 분리막은, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율이 본 발명의 요건을 충족시키고, 모두 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X가 0.3 이상으로 높은 내용제성을 구비하고 있었다. 한편, 치밀층을 갖는 측의 표면(1)에 있어서의 라멜라형 결정이 차지하는 면적 비율이 낮은 비교예 1 내지 3의 분리막은, 모두 클로로포름 침지 전후의 N_2 투과 성능 변화율 Y/X가 낮은 값을 나타냈다.

[0241] 또한, 실시예 1 내지 11의 어느 것에 있어서도, 지지층에 있어서의 10㎛보다 큰 공극은 0개였다.

산업상 이용가능성

[0242] 본 발명의 분리막은, 액체로부터 기체를 분리하거나, 혹은 액체에 기체를 부여하는 용도로 적합하게 사용할 수

있다. 예를 들어, 반도체의 제조 라인, 액정의 컬러 필터 제조 라인 및 잉크젯 프린터의 잉크 제조 등에 있어서, 물, 수계 용액, 유기 용제, 레지스트액 중의 용존 기체량을 저감시키는 탈기막이나, 의료 용도로서, 인공폐에 있어서의 가스 교환막 등에, 적합하게 사용할 수 있다. 특히 탈기막으로서는, 반도체의 제조 라인에 있어서의 리소그래피에 사용하는 포토레지스트액이나 현상액의 탈기 용도에 매우 유용하다.

부호의 설명

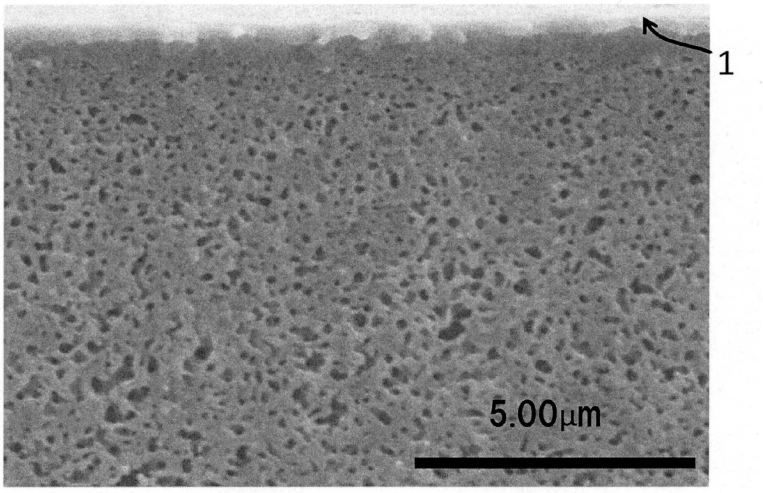
[0243] 1: 막 표면

2: 치밀층 두께

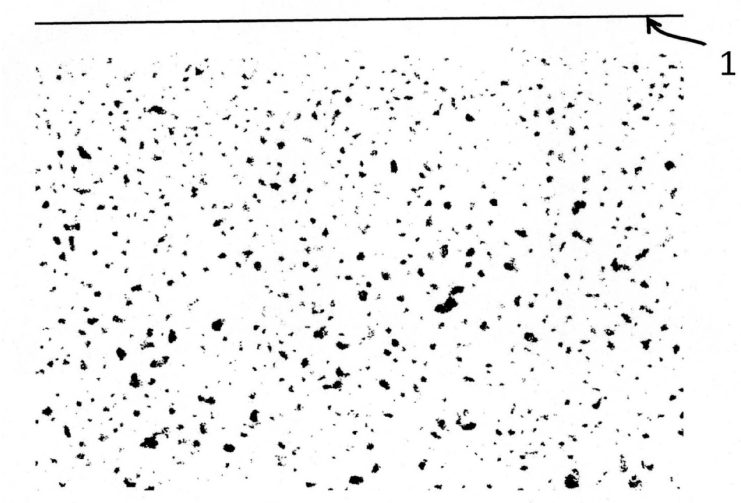
3: 분리막의 긴 변 방향

도면

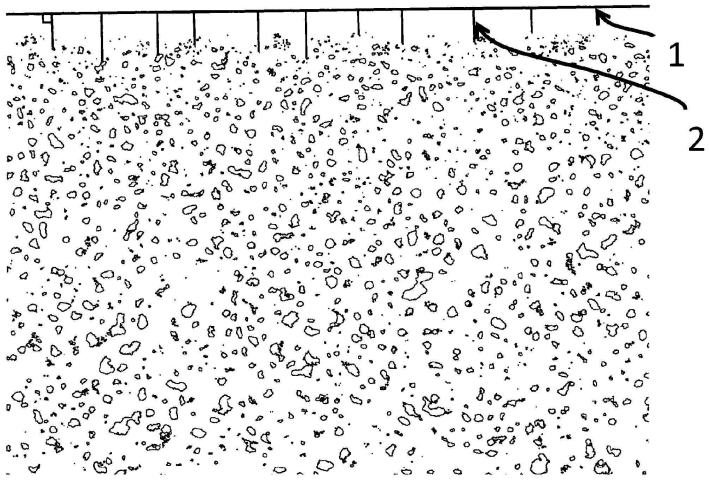
도면1



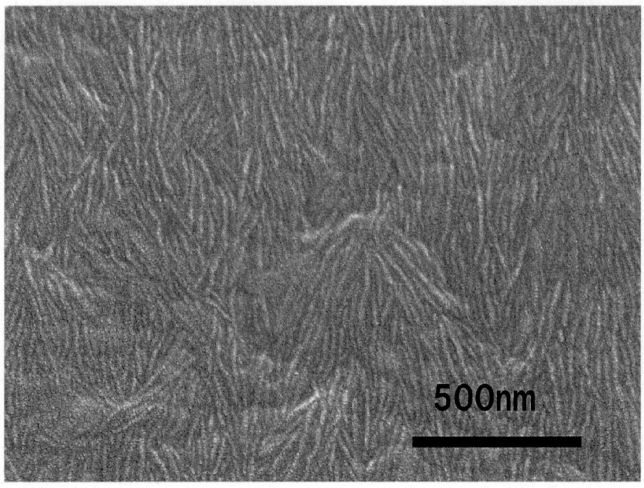
도면2



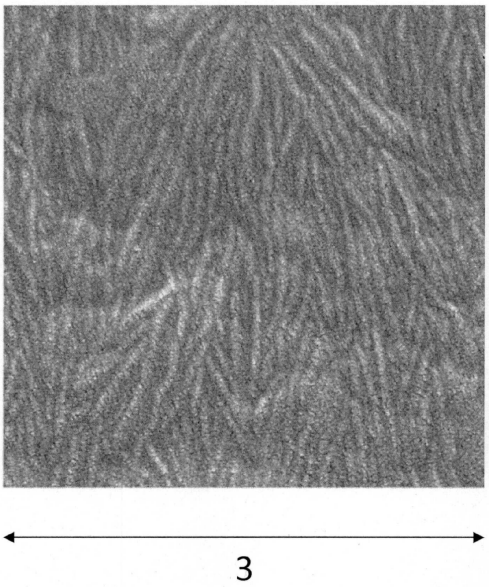
도면3



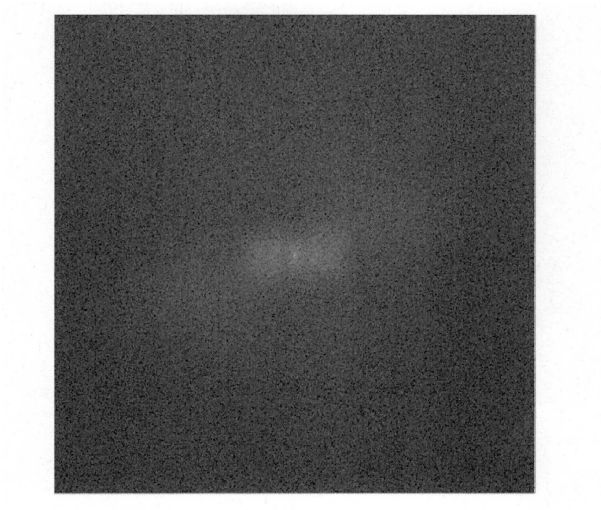
도면4



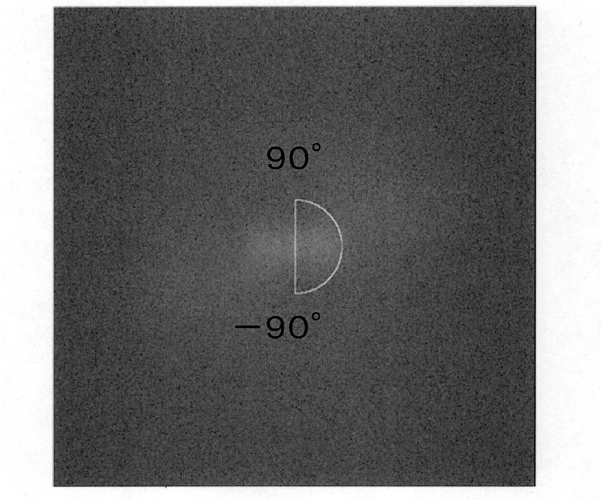
도면5



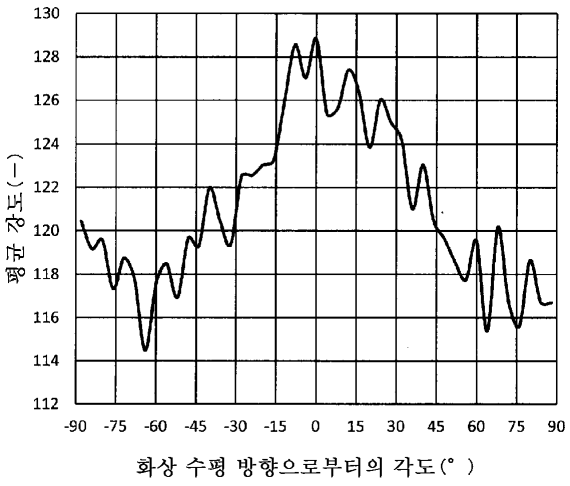
도면6



도면7


90°
−90°

도면8


130
128
126
124
122
120
118
116
114
112
평균 강도(−)
-90 -75 -60 -45 -30 -15 0 15 30 45 60 75 90
화상 수평 방향으로부터의 각도(°)