

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6939552号  
(P6939552)

(45) 発行日 令和3年9月22日 (2021.9.22)

(24) 登録日 令和3年9月6日 (2021.9.6)

|                                |               |       |
|--------------------------------|---------------|-------|
| (51) Int. Cl.                  | F I           |       |
| <b>B O 1 D 71/32 (2006.01)</b> | B O 1 D 71/32 |       |
| <b>B O 1 D 69/08 (2006.01)</b> | B O 1 D 69/08 |       |
| <b>B O 1 D 69/02 (2006.01)</b> | B O 1 D 69/02 |       |
| <b>C O 8 J 9/28 (2006.01)</b>  | C O 8 J 9/28  | C E W |
| <b>D O 1 F 6/12 (2006.01)</b>  | D O 1 F 6/12  | Z     |
| 請求項の数 5 (全 28 頁) 最終頁に続く        |               |       |

|                    |                              |           |                     |
|--------------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2017-529093 (P2017-529093) | (73) 特許権者 | 000003159           |
| (86) (22) 出願日      | 平成29年5月30日 (2017.5.30)       |           | 東レ株式会社              |
| (86) 国際出願番号        | PCT/JP2017/020161            |           | 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  |
| (87) 国際公開番号        | W02017/209151                | (74) 代理人  | 110002000           |
| (87) 国際公開日         | 平成29年12月7日 (2017.12.7)       |           | 特許業務法人栄光特許事務所       |
| 審査請求日              | 令和2年3月27日 (2020.3.27)        | (72) 発明者  | 岩井 健太               |
| (31) 優先権主張番号       | 特願2016-108319 (P2016-108319) |           | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| (32) 優先日           | 平成28年5月31日 (2016.5.31)       |           | 式会社滋賀事業場内           |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者  | 花川 正行               |
|                    |                              |           | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
|                    |                              |           | 式会社滋賀事業場内           |
|                    |                              | (72) 発明者  | 北出 有                |
|                    |                              |           | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
|                    |                              |           | 式会社滋賀事業場内           |
| 最終頁に続く             |                              |           |                     |

(54) 【発明の名称】 多孔質中空系膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素樹脂系高分子を含有する多孔質中空系膜であって、  
 前記多孔質中空系膜の長手方向に配向する柱状組織を有し、  
 前記柱状組織は、フッ化ビニリデンホモポリマーおよびフッ化ビニリデン共重合体のうちの少なくとも1つを含有する樹脂を含有し、  
 前記柱状組織の短手長さが  $0.5 \mu\text{m}$  以上  $3 \mu\text{m}$  以下、かつ、該柱状組織のアスペクト比が3以上であり、  
 前記多孔質中空系膜における前記柱状組織が占める割合が80重量%以上であり、  
 前記柱状組織における分子鎖が前記多孔質中空系膜の長手方向に配向しており、  
 前記多孔質中空系膜1本あたり10個の柱状組織を選択し、光学顕微鏡で柱状組織を確認しながら、それぞれの柱状組織について、その長手方向に沿って、 $1 \mu\text{m}$  間隔でレーザーラマン分光法により散乱強度の測定を行い、それぞれの配向パラメータを式(1)により算出した際の、各配向パラメータの平均値であるラマン配向パラメータ  $\nu$  が  $1.5$  以上  $4.0$  以下であり、  
 前記10個の柱状組織の中で、最も大きな配向パラメータと最も小さな配向パラメータとを選び、それらについてそれぞれ平均値を求め、最大ラマン配向パラメータを  $M$ 、最小ラマン配向パラメータを  $m$  とした際の、 $M/m$  が  $1.5$  以上  $4.0$  以下であり、 $M$  が  $4.0$  以下である多孔質中空系膜。

ラマン配向パラメータ =  $(I_{1270}/I_{840})_{\text{平行}} / (I_{1270}/I_{840})_{\text{垂直}}$

・・・(1)

(ただし、平行条件：多孔質中空系膜の長手方向と偏光方向とが平行

垂直条件：多孔質中空系膜の長手方向と偏光方向とが直交

I 1 2 7 0 平行：平行条件時の  $1\ 2\ 7\ 0\ \text{cm}^{-1}$  のラマンバンドの強度

I 1 2 7 0 垂直：垂直条件時の  $1\ 2\ 7\ 0\ \text{cm}^{-1}$  のラマンバンドの強度

I 8 4 0 平行：平行条件時の  $8\ 4\ 0\ \text{cm}^{-1}$  のラマンバンドの強度

I 8 4 0 垂直：垂直条件時の  $8\ 4\ 0\ \text{cm}^{-1}$  のラマンバンドの強度

である。)

【請求項 2】

前記柱状組織の太さ均一性が 0.50 以上である、請求項 1 に記載の多孔質中空系膜。

10

【請求項 3】

空隙率が 40% 以上 80% 以下である、請求項 1 または 2 に記載の多孔質中空系膜。

【請求項 4】

50 kPa、25 における純水透過性能が  $0.7\ \text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{hr}$  以上であり、破断強度が 23 MPa 以上であり、ヤング率が 0.15 GPa 以上 0.40 GPa 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の多孔質中空系膜。

【請求項 5】

下記式(2)に基づき算出される前記フッ素樹脂系高分子の分子鎖の前記多孔質中空系膜の長手方向への配向度  $\pi$  が 0.4 未満であるか、または前記フッ素樹脂系高分子の分子鎖が無配向である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の多孔質中空系膜。

20

配向度  $\pi = (180^\circ - H) / 180^\circ \cdots (2)$

(ただし、H は広角 X 線回折像の円周方向における回折強度分布の半値幅(°)である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、飲料水製造、工業用水製造、浄水処理、排水処理、海水淡水化、工業用水製造などの各種水処理に好適な多孔質中空系膜およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

30

近年、多孔質膜は、浄水処理、排水処理などの水処理分野、血液浄化などの医療用途、食品工業分野、電池用セパレーター、荷電膜、燃料電池用電解質膜等様々な方面で利用されている。

【0003】

水処理用の多孔質膜は、被処理水に含まれる分離対象物質の大きさに応じたものが用いられる。通常、自然水は濁質成分を多く含有するため、水中の濁質成分除去のための精密ろ過膜や限外ろ過膜が一般的に使用されている。

【0004】

浄水処理分野では、クリプトスポリジウムなどの耐塩素性を有する病原性微生物が飲料水に混入する問題が 20 世紀終盤から顕在化してきており、多孔質中空系膜には膜が切れて原水が混入しないような高い強度が要求されている。

40

【0005】

例えば特許文献 1 では、フッ素樹脂系高分子からなる多孔質中空系膜の長さ方向に配向した直径が  $0.9\ \mu\text{m}$  以上  $3\ \mu\text{m}$  以下の繊維状組織が多孔質中空系膜全体の 30% 以上を占めることで、強度、純水透過性能に優れた多孔質中空系膜を得ている。

【0006】

また、特許文献 2 には、

- フッ化ビニリデン系樹脂に可塑剤およびフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒を添加して得られた組成物を膜状に押出し、その片側面から優先的に冷却して固化成膜した後、可塑剤を抽出し、更に延伸することで多孔膜を形成すること；

50

- 多孔膜では、X線回折法により、結晶配向部と、結晶非配向部(ランダム配向部)とが認められることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】日本国特開2006-297383号公報

【特許文献2】国際公開第2004/081109号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

多孔質中空系膜を用いて各種被処理液をろ過する場合、該被処理液に含まれる濁質成分による膜汚れ(ファウリング)を抑制する目的で、中空系膜を振動させて洗浄するエアスクラビング操作が行われるため、中空系膜には糸切れしない強度に加え、挫屈せずに良好な膜揺れを示す高い靱性も要求されている。

【0009】

本発明は、高い純水透過性能を維持しつつ、高い強度と靱性とを有する多孔質中空系膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

20

本発明は以下の[1]～[11]のいずれかの構成をとる。

[1] フッ素樹脂系高分子を含有する多孔質中空系膜であって、

前記多孔質中空系膜の長手方向に配向する柱状組織を有し、

前記柱状組織における分子鎖が前記多孔質中空系膜の長手方向に配向しており、

前記分子鎖のラマン配向パラメータの平均値 $\nu$ が1.5以上4.0以下である多孔質中空系膜。

ラマン配向パラメータ = (I1270 / I840) 平行 / (I1270 / I840) 垂直  
・・・(1)

(ただし、平行条件：多孔質中空系膜の長手方向と偏光方向とが平行

垂直条件：多孔質中空系膜の長手方向と偏光方向とが直交

30

I1270 平行：平行条件時の1270 cm<sup>-1</sup>のラマンバンドの強度

I1270 垂直：垂直条件時の1270 cm<sup>-1</sup>のラマンバンドの強度

I840 平行：平行条件時の840 cm<sup>-1</sup>のラマンバンドの強度

I840 垂直：垂直条件時の840 cm<sup>-1</sup>のラマンバンドの強度

である。)

[2] 前記柱状組織の短手長さが0.5 μm以上3 μm以下、且つ、該柱状組織のアスペクト比が3以上である、上記[1]に記載の多孔質中空系膜。

[3] 前記柱状組織の太さ均一性が0.50以上である、上記[1]または[2]に記載の多孔質中空系膜。

[4] 前記柱状組織における分子鎖の最大ラマン配向パラメータMと最小ラマン配向パラメータmとの比M/mが、1.5以上4.0以下である、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の多孔質中空系膜。

40

[5] 前記柱状組織における分子鎖の最大ラマン配向パラメータMが4.0以下である、上記[1]～[4]のいずれか1項に記載の多孔質中空系膜。

[6] 空隙率が40%以上80%以下である、上記[1]～[5]のいずれか1項に記載の多孔質中空系膜。

[7] 50 kPa、25 における純水透過性能が0.7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/hr以上であり、破断強度が23 MPa以上であり、ヤング率が0.15 GPa以上0.40 GPa以下である、上記[1]～[6]のいずれか1項に記載の多孔質中空系膜。

[8] 下記式(2)に基づき算出される前記フッ素樹脂系高分子の分子鎖の前記多孔質

50

中空系膜の長手方向への配向度  $\pi$  が 0.4 未満であるか、または前記フッ素樹脂系高分子の分子鎖が無配向である、上記 [1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の多孔質中空系膜。

配向度  $\pi = (180^\circ - H) / 180^\circ \cdots (2)$

(ただし、H は広角 X 線回折像の円周方向における回折強度分布の半値幅 (°) である。)

[9] 下記 1) および 2) の工程を備える多孔質中空系膜の製造方法。

1) フッ素樹脂系高分子を含有する製膜原液から、熱誘起相分離により、長さ方向に配向し、かつ 0.50 以上 1.00 未満の太さ均一性を有する柱状組織を有する多孔質中空系を形成する工程

2) 前記 1) で得られた多孔質中空系を長手方向に、1% / 秒 ~ 150% / 秒の速度で 1.8 倍以上 2.4 倍以下に延伸する工程 10

[10] 前記工程 1) の熱誘起相分離が下記 a) および b) の冷却工程のうちの少なくとも一方を備える、上記 [9] に記載の多孔質中空系膜の製造方法。

a) 前記製膜原液を  $T_c - 30 < T_b$   $T_c$  を満たす温度  $T_b$  の冷却浴に浸す工程

b) 前記製膜原液を  $T_b1 - T_c - 30$  を満たす温度  $T_b1$  の冷却浴に浸した後、 $T_c - 30 < T_b2 - T_c$  を満たす温度  $T_b2$  の冷却浴に浸す工程

(ただし、 $T_c$  は前記フッ素樹脂系高分子を含有する製膜原液の結晶化温度である。)

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、柱状組織のラマン配向パラメータ  $\gamma$  が上記範囲にあることで、高い純水透過性能、高い強度、高い靱性を併せ有し、かつ耐薬品性の高いフッ素樹脂系高分子による優れた化学的耐久性を備える多孔質中空系膜が提供される。 20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】図 1 は、中空系膜における柱状組織を示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の実施の形態にかかる多孔質中空系膜について説明する。なお、本実施の形態により本発明は限定されるものではない。本明細書において、質量%と重量%とは同義である。 30

【0014】

1. 多孔質中空系膜

(1-1) フッ素樹脂系高分子

本発明の多孔質中空系膜は、フッ素樹脂系高分子を含有する。

本明細書において、フッ素樹脂系高分子とは、フッ化ビニリデンホモポリマーおよびフッ化ビニリデン共重合体のうちの少なくとも 1 つを含有する樹脂を意味する。フッ素系樹脂高分子は、複数の種類のフッ化ビニリデン共重合体を含有してもよい。

【0015】

フッ化ビニリデン共重合体は、フッ化ビニリデン残基構造を有するポリマーであり、典型的にはフッ化ビニリデンモノマーとそれ以外のフッ素系モノマーなどとの共重合体である。このような共重合体としては、例えば、フッ化ビニル、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレンから選ばれた 1 種類以上のモノマーとフッ化ビニリデンとの共重合体が挙げられる。 40

【0016】

また、本発明の効果を損なわない程度に、前記フッ素系モノマー以外の例えばエチレンなどのモノマーが共重合されていてもよい。

【0017】

また、フッ素樹脂系高分子の重量平均分子量は、要求される高分子分離膜の強度と透水性能とによって適宜選択すればよいが、重量平均分子量が大きくなると透水性能が低下し、重量平均分子量が小さくなると強度が低下する。このため、重量平均分子量は 5 万以上 50

100万以下が好ましい。高分子分離膜が薬液洗浄に晒される水処理用途の場合、重量平均分子量は10万以上70万以下が好ましく、さらに15万以上60万以下が好ましい。

【0018】

多孔質中空系膜は、フッ素樹脂系高分子を主成分として含有することが好ましく、多孔質中空系膜においてフッ素樹脂系高分子が占める割合は、80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、95重量%以上であることが更に好ましい。また、多孔質中空系膜は、フッ素樹脂系高分子のみで構成されていてもよい。

【0019】

なお、「フッ素樹脂系高分子を主成分として含有する多孔質中空系膜」とは、「フッ素樹脂系高分子をベースとする多孔質中空系膜」とも言い換えられる。本明細書では、他の要素についても「XがYを主成分として含有する」という説明が記載されていることがあるが、これらについても同様に、「XについてYをベースとする」と言い換えることができる。

【0020】

(1-2) 柱状組織

(a) 寸法

図1に示すように、多孔質中空系膜1は、多孔質中空系膜1の長手方向に配向する柱状組織2を有する。「柱状組織」とは、均一な太さを有する一方向に長い形状の固形物である。柱状組織のアスペクト比(長手長さ/短手長さ)は3以上であることが好ましい。なお、図1では、柱状組織を写真で示すので、スケールを表示しているが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、アスペクト比の上限は特に限定されないが、例えば、50とすることができる。

ここで、「長手長さ」とは柱状組織の長手方向の長さを指す。また、「短手長さ」とは柱状組織の短手方向の平均長さである。

【0021】

長手長さおよび短手長さは、以下のように測定できる。中空系膜の長手方向に沿って中空系膜を切断する。得られた断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察する。倍率は、柱状組織の長さによって変更可能であり、視野内に5個、好ましくは10個の柱状組織の全体が、その長手方向に渡って含まれる程度とする。1つの柱状組織において、長手方向の長さにばらつきが認められる場合は、長手長さとして、長手方向の最大長さを測定すればよい。また、短手長さは、1つの柱状組織における所定数の任意の測定点において各短手方向の長さを計測し、それらの平均値を算出することで求められる。測定点数は、長手長さ( $\mu\text{m}$ )を1 $\mu\text{m}$ で除した値(小数点以下切り捨て)である。たとえば、柱状組織の長手長さが20.5 $\mu\text{m}$ の時には、測定点数は20点となる。ただし、この値が21以上になった場合は、任意の20箇所を測定すればよい。

【0022】

柱状組織の長手長さは特に限定されないが、7 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは15 $\mu\text{m}$ 以上である。また、柱状組織の長手長さは、例えば50 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは40 $\mu\text{m}$ 以下である。

【0023】

本発明において、柱状組織の短手長さは0.5 $\mu\text{m}$ 以上3 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。短手長さが前記範囲であると、高い強度性能と高い純水透過性能とが得られるため好ましい。柱状組織の短手長さが0.5 $\mu\text{m}$ 以上であることで、柱状組織自体の物理的強度が大きくなるので、高い強度が得られる。また、柱状組織の短手長さが3 $\mu\text{m}$ 以下であることで、柱状組織間の空隙が大きくなるので、良好な純水透過性能が得られる。柱状組織の短手長さは、0.7 $\mu\text{m}$ 以上2.5 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、更に好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以上2 $\mu\text{m}$ 以下である。

【0024】

なお、本発明の多孔質中空系膜において、柱状組織の長手長さの代表値および短手長さの代表値の好ましい範囲は、それぞれ、上述の個々の柱状組織の長手長さおよび短手長さ

の好ましい範囲と同一である。また、各代表値がその範囲にあることの効果については、個々の柱状組織の寸法がその範囲にある場合の効果についての説明が適用される。

#### 【0025】

長手長さの代表値は、以下のように測定する。長手長さの測定と同様にして、中空系膜における3箇所、好ましくは5箇所の位置で、1箇所につき5個、好ましくは10個の柱状組織について、長手長さを測定する。得られた長手長さの値について平均値を求めることで、柱状組織の長手長さの代表値とすることができる。

#### 【0026】

また、短手長さの代表値は、長手長さの代表値の測定の対象とした柱状組織について、上述のとおり短手長さ（平均値として算出される）を測定し、その平均値を算出することで決定される。

10

#### 【0027】

また、本発明の多孔質中空系膜において、長手長さの代表値および短手長さの代表値から算出される柱状組織のアスペクト比の代表値は、3以上であることが好ましく、より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上、特に好ましくは20以上である。

本発明において、柱状組織の短手長さが0.5 μm以上3 μm以下であり、且つ、柱状組織のアスペクト比が3以上であることが好ましい。

#### 【0028】

##### (b) 太さ均一性

後述するように、本発明の多孔質中空系膜は、高分子を含有する製膜原液から中空系を形成し、その中空系を延伸することで、製造可能である。便宜上、延伸前の状態を「中空系」と呼び、延伸後の状態を「中空系膜」と呼ぶ。

20

#### 【0029】

延伸後の中空系膜における柱状組織の太さ均一性（後述の平均値D）は、0.50以上が好ましく、より好ましくは0.60以上であり、更に好ましくは0.70以上であり、特に好ましくは0.80以上である。太さ均一性は、最大で1.0であるが、柱状組織は、1.0未満の太さ均一性を有してもよい。このように中空系膜において、柱状組織が高い太さ均一性を有すること、つまり柱状組織のくびれ部分が少ないことで、中空系膜の伸度が高くなる。

#### 【0030】

30

延伸後の多孔質中空系膜が高い伸度を保持していると、急激な荷重が掛かった際にも糸切れしにくいと好ましい。多孔質中空系膜の破断伸度は、50%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。なお、多孔質中空系膜の破断伸度の上限は特に限定されないが、例えば、上記太さ均一性を考慮すると500%である。

#### 【0031】

太さ均一性について説明する。柱状組織の各短手方向の長さのパラツキが小さいほど、柱状組織は、くびれ部分が少なく、太さの均一性が高くなり、理想的な円柱に近づく。

#### 【0032】

柱状組織の太さ均一性は、多孔質中空系膜の短手方向に平行な第一の断面と第二の断面とを比較することで求められる。以下に具体的に説明する。

40

まず、互いに平行である第一の断面と第二の断面とを選定する。第一の面と第二の面との距離は5 μmとする。まず、それぞれの断面において、樹脂からなる部分と空隙部分とを区別し、樹脂部分面積と空隙部分面積とを測定する。次に、第一の断面を第二の断面に投影した時に、第一の断面における樹脂からなる部分と第二の断面における樹脂からなる部分とが重なる部分の面積、すなわち重なり面積を求める。下記式(3)および(4)に基づいて、1本の中空系膜について任意の20組の第一の断面と上記第二の断面とについて、太さ均一性AおよびBをそれぞれ求める。

$$\text{太さ均一性 A} = (\text{重なり面積}) / (\text{第二の断面の樹脂部分面積}) \quad \dots (3)$$

$$\text{太さ均一性 B} = (\text{重なり面積}) / (\text{第一の断面の樹脂部分面積}) \quad \dots (4)$$

#### 【0033】

50

つまり、1本の中空系膜について、20組の太さ均一性A、Bが得られる。この値が大きいほど、柱状組織の太さが均一であることを意味する。次に、それぞれの組について、太さ均一性AとBとの平均値Cを算出する。すなわち1本の中空系膜について、20個の平均値Cが得られる。この平均値Cについて、さらに平均値Dを算出する。この平均値Dが、この中空系膜の太さ均一性である。

【0034】

また、1本の中空系膜について算出された20個の平均値Cのうち、80%以上が0.50以上である場合に、この中空系膜は本発明の柱状組織を有するといえる。

【0035】

なお、太さ均一性の測定に当たっては、樹脂部分と空隙部分とを明瞭に区別するために、あらかじめ、多孔質中空系膜をエポキシ樹脂等で樹脂包埋し、エポキシ樹脂等をオスミウム等で染色処理することが好ましい。このような樹脂包埋・染色処理によって、空隙部分がエポキシ樹脂等で埋められ、後述する集束イオンビームによる断面加工の際に、フッ素樹脂系高分子からなる部分と、空隙部分（すなわちエポキシ樹脂部分）とが明瞭に区別できるようになるため、観察精度が高くなる。

【0036】

また、上述した多孔質中空系膜の短手方向に平行な第一の断面と第二の断面とを得るために、集束イオンビーム（FIB）を備えた走査型電子顕微鏡（SEM）を用いることが好ましい。多孔質中空系膜の短手方向に平行な面を、FIBを用いて切り出し、FIBによる切削加工とSEM観察とを、多孔質中空系膜の長手方向に向かって50nm間隔で繰り返し200回実施する。このような連続断面観察によって、10μmの深さの情報を得ることができる。この中で、5μmの間隔を持つ互いに平行な面となる任意の第一の断面と第二の断面とを選択し、上述した式（3）および（4）を用いて太さ均一性を求めることができる。なお、観察倍率は、柱状組織および球状組織が明瞭に確認できる倍率であればよく、例えば1000～5000倍を用いればよい。

【0037】

（c）組成

柱状組織は、フッ素樹脂系高分子を含有する。柱状組織は、フッ素樹脂系高分子を主成分として含有することが好ましく、柱状組織においてフッ素樹脂系高分子が占める割合は、80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、95重量%以上であることが更に好ましい。また、柱状組織は、フッ素樹脂系高分子のみで構成されていてもよい。

【0038】

言い換えると、多孔質中空系膜はフッ素樹脂系高分子を含有する固形分を有しており、その固形分の少なくとも一部が柱状組織を構成している。フッ素樹脂系高分子を含有する固形分は、その全てが柱状組織を構成していてもよいし、その一部が柱状組織に該当しない形状を有していてもよい。多孔質中空系膜において、フッ素樹脂系高分子を含有する固形分のうち、柱状組織を構成する固形分が占める割合は、80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、95重量%以上であることが更に好ましい。

【0039】

（d）中空系膜における柱状組織

多孔質中空系膜において、主たる構造が柱状組織であることが好ましい。多孔質中空系膜において、柱状組織が占める割合は、80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、95重量%以上であることが更に好ましい。また、多孔質中空系膜は、柱状組織のみで構成されていてもよい。

【0040】

より具体的には、多孔質中空系膜は、その主たる構造として、フッ素樹脂系高分子を主成分として含有する柱状組織を有することが好ましい。

多孔質中空系膜は、柱状組織の集合体である、とも表現できる。

ここで、「長手方向に配向する」とは、柱状組織の長手方向と多孔質中空系膜の長手方

10

20

30

40

50

向とが成す角度のうち鋭角の角度が20度以内であることを意味する。

#### 【0041】

(1-3) 分子鎖の配向

(a) ラマン配向

本発明の分子鎖の配向は、ラマン分光法による配向解析により求めることができる。まず、多孔質中空系膜の長手方向に沿う断面において、ミクロトームによる切削を行うことで、多孔質中空系膜を切片化する。こうして得られた切片を光学顕微鏡で観察することで、柱状組織を確認しながら、柱状組織の長手方向に沿って、1  $\mu\text{m}$  間隔でレーザーラマン測定を行う。一つの柱状組織における測定点の数は、後述する柱状組織の長手長さ ( $\mu\text{m}$ ) を1  $\mu\text{m}$  で除した値 (小数点以下切り捨て) とする。たとえば、柱状組織の長手長さが20.5  $\mu\text{m}$  の時には、測定点数は20点となる。

10

#### 【0042】

ラマン散乱は分子鎖の振動方向と入射光の偏光方向とが一致する場合に強く得られることから、分子鎖に対して平行な振動方向を示す振動モードと、分子鎖に対して垂直な振動方向を示す振動モードとを適宜選定し、その散乱強度比をとることで配向度を算出できる。例えば、フッ素樹脂系高分子がポリフッ化ビニリデンホモポリマーである場合、1270  $\text{cm}^{-1}$  付近のラマンバンドは、 $\text{CF}_2$  (フルオロカーボン) 伸縮振動とCC (炭素-炭素) 伸縮振動とのカップリングモードに帰属する。これらの振動モードにおける振動方向は、分子鎖に対して平行である。一方で、840  $\text{cm}^{-1}$  付近のラマンバンドの振動方向は分子鎖に対して垂直である。

20

#### 【0043】

このため、配向パラメータを、下記式(1)で算出することができる。配向パラメータは、多孔質中空系膜の長手方向への配向が高いほど大きな値となり、無配向時には1、短手方向への配向が高いと1よりも小さな値を示す。

ラマン配向パラメータ =  $(I_{1270} / I_{840})_{\text{平行}} / (I_{1270} / I_{840})_{\text{垂直}} \cdots (1)$

式(1)において、

平行条件: 多孔質中空系膜の長手方向と偏光方向とが平行

垂直条件: 多孔質中空系膜の長手方向と偏光方向とが直交

$I_{1270}$  平行: 平行条件時の1270  $\text{cm}^{-1}$  のラマンバンドの強度

$I_{1270}$  垂直: 垂直条件時の1270  $\text{cm}^{-1}$  のラマンバンドの強度

$I_{840}$  平行: 平行条件時の840  $\text{cm}^{-1}$  のラマンバンドの強度

$I_{840}$  垂直: 垂直条件時の840  $\text{cm}^{-1}$  のラマンバンドの強度

である。

30

#### 【0044】

1本の多孔質中空系膜において、後述する柱状組織の長手長さの代表値の0.5倍から1.5倍の長さを持つ、10個の相異なる柱状組織を選定する。それぞれの柱状組織について、上述したように1  $\mu\text{m}$  間隔でレーザーラマン測定を行い、各測定点の配向パラメータを式(1)により算出する。得られた値の平均値をラマン配向パラメータ $v$ とする。

#### 【0045】

また、1つの柱状組織の測定点の中で、最も大きな配向パラメータと最も小さな配向パラメータとを選ぶ操作を、10個の相異なる柱状組織について行う。選ばれた10個の最も大きな配向パラメータと10個の最も小さな配向パラメータとについて、それぞれ平均値を最大ラマン配向パラメータ $M$ 、最小ラマン配向パラメータ $m$ として算出する。

40

#### 【0046】

ラマン配向パラメータ $v$ 、最大ラマン配向パラメータ $M$ 、最小ラマン配向パラメータ $m$ 、後述の比 $M/m$ を精度良く得るために、20個の相異なる柱状組織について測定を行うことが好ましい。

#### 【0047】

本発明の多孔質中空系膜の分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向へのラマン配向パラメー

50

タ $\nu$ は、1.5以上、2.0以上、または2.5以上であることが好ましい。配向パラメータ $\nu$ が1.5以上であることで、多孔質中空系膜の強度が大きくなる。また、ラマン配向パラメータ $\nu$ は、4.0以下、または3.0以下であることが好ましい。

【0048】

最大ラマン配向パラメータ $M$ 、最小ラマン配向パラメータ $m$ は、それぞれ柱状組織における主たる配向箇所の配向度と、延伸時の力点となる部分の配向度とを表すと考えられる。このため、得られる多孔質中空系膜の強度、伸度、透水性等の性能のバランスを考慮して、 $M$ や $m$ を適切な範囲とすればよい。多孔質中空系膜に高い靱性を持たせるため、 $M$ および $m$ は好ましくは4.0以下、より好ましくは3.5以下、特に好ましくは3.0以下である。なお、下限値は特に限定されないが、例えば1.1である。

【0049】

ラマン配向パラメータ $\nu$ 、 $M$ 、 $m$ が大きいほど分子鎖の配向が進んでいるので、多孔質中空系膜の強度は大きくなる傾向にある。その一方で、最大ラマン配向パラメータ $M$ 、最小ラマン配向パラメータ $m$ の比である $M/m$ が大きいことは、配向が進んでいる部分と進んでいない部分との配向度の差異が大きいことを意味する。この比が4.0以下であることで、配向が進んでいない部分への応力の集中を抑制することができる。その結果、多孔質中空系膜が挫屈しにくくなり、高い靱性が得られる。このため、本発明では、 $M/m$ は、1.5以上4.0以下であることが好ましく、2.0以上3.5以下であることがより好ましく、2.5以上3.0以下であることがさらに好ましい。

【0050】

(b) X線回折測定における配向度

本発明の多孔質中空系膜において、フッ素樹脂系高分子の分子鎖は、多孔質中空系膜の長手方向に配向しているが、X線回折測定における分子鎖の配向度 $\pi$ が0.4未満であるか、あるいは分子鎖が無配向である。配向度 $\pi$ は、下記式(2)に基づき、広角X線回折測定によって得られた半値幅 $H(^{\circ})$ から算出される。

$$\text{配向度 } \pi = (180^{\circ} - H) / 180^{\circ} \cdots (2)$$

(ただし、 $H$ は広角X線回折像の円周方向における回折強度分布の半値幅( $^{\circ}$ )である。)

【0051】

分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向への配向度 $\pi$ の測定方法について、以下に具体的に説明する。

配向度 $\pi$ を算出するためには、多孔質中空系膜の長手方向が鉛直となるように繊維試料台に取り付ける。なお、多孔質中空系膜の短手方向とは、中空系の径方向と平行な方向であり、長手方向とは、短手方向に垂直な方向である。また、短手方向は、中空面と平行な方向、すなわち中空面の面内方向と言い換えることができ、長手方向とは、中空面に垂直な方向と言い換えることができる。

【0052】

X線回折を行うと、デバイ環(Debye-Scherrer ring)と呼ばれる円環状の回折像が得られる。無配向試料ではデバイ環に沿って回折強度に大きな変化は見られないが、配向試料では、デバイ環上での強度分布に偏りが生じる。よって、この強度分布から、上記式(2)に基づいて配向度を算出することができる。

【0053】

より詳細には、分子鎖が無配向である場合には、短手方向に $2\theta/\theta$ スキャンすると(つまりデバイ環の径方向における回折強度分布を示す回折パターンを得ると)、回折角 $2\theta = 20^{\circ}$ 付近の位置にピークが見られる。このとき得られる回折パターンの横軸はX線の回折角 $2\theta$ であり、縦軸は回折強度である。さらに、回折角 $2\theta$ をこのピーク位置つまり $20^{\circ}$ 付近に固定して、試料を方位角 $\beta$ 方向にスキャンすることで、横軸が方位角 $\beta$ を示し、縦軸が回折強度を示す回折パターン(つまり、回折角 $2\theta = 20^{\circ}$ の位置におけるデバイ環の円周方向に沿った回折強度分布)が得られる。無配向試料では、デバイ環の円

周方向 360° 全体にわたって、回折強度はほぼ一定となる。

【0054】

一方で、分子鎖が多孔質中空系膜の長手方向に配向している場合には、 $2\theta = 20^\circ$  付近のデバイ環上で中空系膜の短手方向に相当する方位角上（つまり赤道上）に、強い回折強度が見られ、他の部分では小さい回折強度が得られる。つまり、配向試料では、デバイ環の径方向における回折強度分布では、無配向試料と同様に  $2\theta = 20^\circ$  付近で回折ピークが見られ、円周方向における分布では、無配向試料と違って、中空系膜の短手方向に相当する方位角上に回折ピークが観察される。

【0055】

デバイ環の径方向における回折ピークの位置（つまり回折ピークに対応する  $2\theta$  の値）を、以上の説明では「 $20^\circ$  付近」とした。しかし、この  $2\theta$  の値は、高分子の構造、配合によって異なり、 $15 \sim 25^\circ$  の範囲となる場合もある。例えば、 $\alpha$  晶または  $\beta$  晶を有するポリフッ化ビニリデンホモポリマーについて X 線回折を行うと、 $2\theta = 20.4^\circ$  付近に、 $\alpha$  晶または  $\beta$  晶の (110) 面、すなわち分子鎖と平行な面に由来する回折ピークが見られる。

【0056】

上述したように、回折角  $2\theta$  の値を固定して、さらに方位角方向（円周方向）に  $0^\circ$  から  $360^\circ$  までの強度を測定することにより、方位角方向の強度分布が得られる。この強度分布は、回折像における結晶ピークをその円周方向にスキャンして得られる強度分布であるとも言える。ここで、方位角  $180^\circ$ （長手方向）の強度と方位角  $90^\circ$ （短手方向）の強度との比が  $0.80$  以下となる場合または  $1.25$  以上となる場合に、ピークが存在するとみなし、この方位角方向の強度分布において、ピーク高さの半分の位置における幅（半値幅  $H$ ）を求める。

【0057】

結晶ピークを円周方向にスキャンして得られる強度分布で、方位角  $180^\circ$  の強度と方位角  $90^\circ$  の強度との比が  $0.80$  を超えて  $1.25$  未満の範囲となる場合には、ピークが存在しないとみなす。つまり、この場合は、フッ素樹脂系高分子は無配向であると判断する。この半値幅  $H$  を上記式 (2) に代入することによって配向度  $\pi$  を算出する。

【0058】

本発明の多孔質中空系膜において、フッ素樹脂系高分子の分子鎖の、多孔質中空系膜の長手方向への配向度  $\pi$  は、 $0.4$  未満であることが好ましい。なお、フッ素樹脂系高分子の分子鎖は、多孔質中空系膜の長手方向に対して無配向であってもよい。多孔質中空系膜の配向度が小さい状態、特に無配向であることで高い靱性が得られる。なお、多孔質中空系膜の長手方向に  $1\text{ cm}$  間隔の測定点で広角 X 線回折測定を行った際に、 $80\%$  以上の測定点で、フッ素樹脂系高分子の分子鎖の配向度  $\pi$  が  $0.4$  未満であるか、あるいはフッ素樹脂系高分子の分子鎖が無配向であることが好ましい。

【0059】

中空系膜がポリフッ化ビニリデンの  $\alpha$  晶または  $\beta$  晶を含有する場合、半値幅  $H$  は、広角 X 線回折測定によるポリフッ化ビニリデンの  $\alpha$  晶または  $\beta$  晶の (110) 面由来の結晶ピーク ( $2\theta = 20.4^\circ$ ) を円周方向にスキャンして得られる強度分布から得られるものであることが好ましい。

【0060】

広角 X 線回折測定により求められる配向度  $\pi$  は、多孔質中空系膜全体の分子鎖の配向を表し、ラマン分光法により求められるラマン配向パラメータ  $\nu$  は、多孔質中空系膜の柱状組織に焦点をあてた場合の分子鎖の配向、すなわち局所的な分子鎖の配向を表す傾向にある。本発明の多孔質中空系膜は、広角 X 線回折での多孔質中空系膜全体の結晶配向は見られないが、ラマン分光法での局所的な分子鎖は配向している状態にあることで、高い強度と高い靱性とを両立できる。

【0061】

広角 X 線回折による配向度  $\pi$  が  $0.4$  未満であるか、あるいは分子鎖が無配向であり、

10

20

30

40

50

かつ、ラマン分光法によるラマン配向パラメータ $\nu$ が1.5以上であることが好ましく、さらには、ラマン配向パラメータ $\nu$ が2.0以上であることが好ましい。

#### 【0062】

##### (1-4) 空隙率

本発明の多孔質中空系膜は、高い純水透過性能と高い強度とを両立するために、空隙率は40%以上80%以下が好ましく、45%以上75%以下がより好ましく、50%以上70%以下がさらに好ましい。空隙率が、40%以上であることで高い純水透過性能が得られ、80%以下であることで高い強度が得られるので、水処理用の多孔質中空系膜として好適である。

#### 【0063】

多孔質中空系膜の空隙率は、上述した断面における樹脂部分面積と空隙部分面積とを用いて、下記式(5)によって求められる。精度を高めるために、任意の20点以上、好ましくは30点以上の断面について空隙率を求め、それらの平均値を用いることが好ましい。

空隙率(%) = { 100 × (空隙部分面積) } / { (樹脂部分面積) + (空隙部分面積) } …… (5)

#### 【0064】

##### (1-5) ヤング率

本発明の多孔質中空系膜は、実使用に適した高い靱性を有することが好ましく、靱性は引張試験のヤング率で示すことができる。多孔質中空系膜のヤング率は、多孔質中空系膜の用途に合わせて選択できるが、好ましくは0.15 GPa以上0.40 GPa未満、より好ましくは0.22 GPa以上0.38 GPa未満、さらに好ましくは0.24 GPa以上0.36 GPa未満である。ヤング率が0.15 GPaより以上であることで、使用時に応力がかかっても中空系膜が変形しにくくなる。また、ヤング率が0.40 GPa未満であることで、例えば水処理用途で頻繁に実施されるスクラビング洗浄などによって中空膜が揺れても、中空系膜が折れにくい。

#### 【0065】

##### (1-6) その他

本発明の多孔質中空系膜は、本発明の目的を逸脱しない範囲で、上述した柱状組織以外の組織を含有していてもよい。柱状組織以外の構造としては、例えば、アスペクト比(長手長さ/短手長さ)が3未満の球状組織が挙げられる。球状組織の短手長さおよび長手長さは、0.5 μm以上3 μm以下の範囲であることが好ましい。球状組織を用いる場合に、その短手長さおよび長手長さが前記範囲であれば、多孔質中空系膜の強度の低下が抑制され、かつ良好な純水透過性能を維持することができる。

#### 【0066】

ただし、このようなアスペクト比が3未満の球状組織が多孔質中空系膜に占める割合が大きくなると、球状組織同士の連結が増加し、くびれ部分が増加していくため、高倍率延伸が困難になり、また、延伸後の伸度保持が困難になる傾向を示す。このため、球状組織が多孔質中空系膜に占める割合は、小さければ小さいほど好ましく、20%未満が好ましく、10%未満がより好ましく、1%未満とほとんど無いがさらに好ましく、全く存在しないことが最良である。

#### 【0067】

ここで各組織の占有率(%)は、多孔質中空系膜の長手方向の断面について、SEM等を用いて柱状組織および球状組織が明瞭に確認できる倍率、好ましくは1000~5000倍で写真を撮影し、下記式(6)で求められる。精度を高めるために、任意の20カ所以上、好ましくは30カ所以上の断面について占有率を求め、それらの平均値を算出することが好ましい。

占有率(%) = { (各組織の占める面積) / (写真全体の面積) } × 100 …… (6)

#### 【0068】

ここで、写真全体の面積および組織の占める面積は、写真撮影された各組織の対応する重量に置き換えて求める方法などが好ましく採用できる。すなわち、撮影された写真を紙に印刷し、写真全体に対応する紙の重量およびそこから切り取った組織部分に対応する紙の重量を測定すればよい。また、SEM等による写真撮影に先立ち、上述したような樹脂包埋・染色処、FIBによる切削加工を施すと、観察精度が高くなるため好ましい。

#### 【0069】

また、本発明の多孔質中空系膜は、本発明の目的を逸脱しない範囲で、上述した柱状組織を有する層と、他の構造を有する層とが積層されたものであってもよい。ただし、柱状組織を有する層に比べて、他の構造を有する層の厚みが厚くなると、本発明の目的・効果を発揮しにくくなるため、柱状組織を有する層の厚みに対する他の構造を有する層の厚みの比は、0.3以下が好ましく、0.2以下がより好ましい。

10

#### 【0070】

本発明の多孔質中空系膜は、50 kPa、25 における純水透過性能が $0.7 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{hr}$ 以上であり、破断強度が23 MPa以上であることが好ましい。より好ましくは50 kPa、25 における純水透過性能が $0.7 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{hr}$ 以上であり、破断強度が25 MPa以上である。特に、高い純水透過性能と高い強度性能とを両立させた高性能の中空系膜とするという観点から、50 kPa、25 における純水透過性能が $0.7 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{hr}$ 以上 $5.0 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{hr}$ 以下であり、破断強度が23 MPa以上70 MPa以下の範囲が好ましく、より好ましくは50 kPa、25 における純水透過性能が $0.7 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{hr}$ 以上 $5.0 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{hr}$ 以下であり、破断強度が30 MPa以上60 MPa以下の範囲である。

20

#### 【0071】

純水透過性能の測定は、多孔質中空系膜4本からなる長さ200 mmのミニチュアモジュールを作製して行う。温度25 、ろ過差圧16 kPaの条件下に、逆浸透膜ろ過水の外圧全ろ過を10分間行い、透過量( $\text{m}^3$ )を求める。その透過量( $\text{m}^3$ )を単位時間(h)および有効膜面積( $\text{m}^2$ )あたりの値に換算し、さらに(50/16)倍することにより、圧力50 kPaにおける値に換算することで純水透過性能を求める。

#### 【0072】

破断強度と破断伸度との測定方法は、特に限定されるものではないが、例えば、引っ張り試験機を用い、測定長さ50 mmの試料を引っ張り速度50 mm/分で引っ張り試験を、試料を変えて5回以上行い、破断強度の平均値と破断伸度の平均値とを求めることで測定することができる。

30

#### 【0073】

以上に説明した多孔質中空系膜は、飲料水製造、工業用水製造、浄水処理、排水処理、海水淡水化、工業用水製造などの各種水処理に十分な純水透過性能、強度、伸度を有する。

#### 【0074】

##### 2. 多孔質中空系膜の製造方法

本発明の多孔質中空系膜を製造する方法について、以下に例示する。多孔質中空系膜の製造方法は、少なくとも、

40

1) フッ素樹脂系高分子を含有する製膜原液から、熱誘起相分離により、長さ方向に配向し、かつ0.50以上1.00未満の太さ均一性を有する柱状組織を有する中空系を形成する工程、および

2) 上記1)で得られた多孔質中空系を長手方向に1.8倍以上2.4倍以下に、延伸速度1%/秒以上150%/秒以下で延伸する工程を備える。

#### 【0075】

##### (2-1) 製膜原液の調整

本発明における多孔質中空系膜の製造方法は、フッ素樹脂系高分子溶液を調整する工程をさらに備える。フッ素樹脂系高分子を、フッ素樹脂系高分子の貧溶媒または良溶媒に、

50

結晶化温度以上の比較的高温で溶解することで、フッ素樹脂系高分子溶液（つまり、フッ素樹脂系高分子を含有する製膜原液）を調製する。

【0076】

製膜原液中の高分子濃度が高いと、高い強度を有する多孔質中空系膜が得られる。一方で、高分子濃度が低いと、多孔質中空系膜の空隙率が大きくなり、純水透過性能が向上する。このため、フッ素樹脂系高分子の濃度は、20重量%以上60重量%以下であることが好ましく、30重量%以上50重量%以下であることがより好ましい。

【0077】

本明細書において、貧溶媒とは、フッ素樹脂系高分子を60以下の低温では、5重量%以上溶解させることができないが、60以上かつフッ素樹脂系高分子の融点以下（例えば、高分子がフッ化ビニリデンホモポリマー単独で構成される場合は178程度）の高温領域で5重量%以上溶解させることができる溶媒である。良溶媒とは、60以下の低温領域でもフッ素樹脂系高分子を5重量%以上溶解させることができる溶媒であり、非溶媒とは、フッ素樹脂系高分子の融点または溶媒の沸点まで、フッ素樹脂系高分子を溶解も膨潤もさせない溶媒と定義する。

【0078】

ここで、フッ素樹脂系高分子の貧溶媒としてはシクロヘキサノン、イソホロン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド等およびそれらの混合溶媒が挙げられる。良溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、リン酸トリメチル等およびそれらの混合溶媒が挙げられる。非溶媒としては、水、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、*o*-ジクロルベンゼン、トリクロルエチレン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、低分子量のポリエチレングリコール等の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、塩素化炭化水素、またはその他の塩素化有機液体およびそれらの混合溶媒などが挙げられる。

【0079】

（2-2）中空系の形成

中空系の形成工程においては、温度変化により相分離を誘起する熱誘起相分離法を利用して、フッ素樹脂系高分子を含有する製膜原液から、中空系を得る。後述する1.8倍以上の高倍率延伸を行うためには、中空系は、その長さ方向に配向する柱状組織を有し、かつ、柱状組織の太さ均一性は0.50以上1.00未満であることが好ましい。柱状組織の太さ均一性の下限は、0.60以上であることがより好ましく、0.70以上であることが更に好ましく、0.80以上であることが特に好ましい。

【0080】

熱誘起相分離法には、主に2種類の相分離機構が利用される。一つは高温時に均一に溶解した高分子溶液が、降温時に溶液の溶解能力低下が原因で高分子濃厚相と高分子希薄相とに分離し、その後構造が結晶化により固定される液-液相分離法である。もう一つは高温時に均一に溶解した高分子溶液が、降温時に高分子の結晶化が起こり高分子固体相と溶媒相とに相分離する固-液相分離法である。

【0081】

前者の方法では主に三次元網目構造が、後者の方法では主に球状組織で構成された球状構造が形成される。本発明の中空系膜の製造では、後者の相分離機構が好ましく利用される。よって、固-液相分離が誘起される高分子濃度および溶媒が選択される。前者の相分離機構では、上述したような中空系膜の長さ方向に配向した柱状組織を発現させることは困難である。これは構造が固定される前の相分離でポリマー濃厚相は非常に微細な相を形成し、柱状にすることができないためである。

【0082】

具体的な方法としては、上述の製膜原液を多孔質中空系膜紡糸用の二重管式口金の外側の管から吐出しつつ、中空部形成液体を二重管式口金の内側の管から吐出する。こうして吐出された製膜原液を冷却浴中で冷却固化することで、多孔質中空系膜を得る。

#### 【0083】

フッ素樹脂系高分子溶液は、口金から吐出される前に、圧力をかけられながら、特定の温度条件下に一定時間置かれる。圧力は  $0.5 \text{ MPa}$  以上であることが好ましく、 $1.0 \text{ MPa}$  以上であることがより好ましい。前記高分子溶液の温度  $T$  は、 $T_c + 35$   $T_c + 60$  を満たすことが好ましく、 $T_c + 40$   $T_c + 55$  を満たすことがより好ましい。 $T_c$  は、フッ素樹脂系高分子溶液の結晶化温度である。この圧力および温度下で前記高分子溶液が保持される時間は、 $10$  秒以上であることが好ましく、 $20$  秒以上であることがより好ましい。

10

#### 【0084】

具体的には、高分子溶液を口金に送る送液ラインのいずれかの箇所に、高分子溶液を滞留させる滞留部が設けられており、滞留した高分子溶液を加圧する加圧手段と、滞留した高分子溶液の温度を調整する温度調整手段（例えば加熱手段）が設けられる。加圧手段としては、特に限定されないが、送液ラインに2つ以上のポンプを設置することで、その間のいずれかの箇所で加圧することができる。ここでポンプとしては、ピストンポンプ、プランジャーポンプ、ダイヤフラムポンプ、ウィングポンプ、ギヤーポンプ、ロータリーポンプ、スクリーポンプなどが挙げられ、2種類以上を用いてもよい。

#### 【0085】

20

この工程により結晶化が起こりやすい条件で圧力が加えられるため、結晶の成長が異方性を有し、等方的な球状構造ではなく、多孔質中空系膜の長さ方向に配向した組織が発現し、その結果、柱状構造が得られると推測される。

#### 【0086】

ここで、前記フッ素樹脂系高分子溶液の結晶化温度  $T_c$  は次のように定義される。示差走査熱量測定（DSC測定）装置を用いて、フッ素樹脂系高分子と溶媒など製膜高分子原液組成と同組成の混合物を密封式DSC容器に密封し、昇温速度  $10 / \text{min}$  で溶解温度まで昇温し30分保持して均一に溶解した後に、降温速度  $10 / \text{min}$  で降温する過程で観察される結晶化ピークの立ち上がり温度が  $T_c$  である。

#### 【0087】

30

次に、口金から吐出されたフッ素樹脂系高分子溶液を冷却する冷却浴について説明する。冷却浴には、濃度が  $50 \sim 95$  重量%の貧溶媒あるいは良溶媒と、濃度が  $5 \sim 50$  重量%の非溶媒とからなる混合液体を用いることが好ましい。さらに貧溶媒としては高分子溶液と同じ貧溶媒を用いることが好ましく採用される。また、中空部形成液体には、冷却浴同様、濃度が  $50 \sim 95$  重量%の貧溶媒あるいは良溶媒と、濃度が  $5 \sim 50$  重量%の非溶媒とからなる混合液体を用いることが好ましい。さらに貧溶媒としては高分子溶液と同じ貧溶媒を用いることが好ましく採用される。

#### 【0088】

ここで、くびれ部分を多数有する繊維状組織ではなく、均一な太さを有する柱状組織とするために、くびれ部分への高分子取り込み成長を促進させることが望ましい。本発明者らは、くびれ部分への高分子取り込み成長は、界面エネルギーの高いくびれ部分の消失につながり、エネルギー的に安定化するため、くびれ部分以外の成長よりも優先的に生じせうることを見出し、太さ均一性を向上させたための方法について鋭意検討を行った。

40

#### 【0089】

その結果、くびれ部分に高分子を取り込むことで組織の成長を促進させる方法として、熱誘起相分離が下記 a) および b) の冷却工程のうちの少なくとも一方を備えることが好ましいことを見出した。

a) 前記製膜原液を  $T_c - 30 < T_b$   $T_c$  を満たす温度  $T_b$  の冷却浴に浸す工程

b)  $T_b1$   $T_c - 30$  を満たす温度  $T_b1$  の冷却浴に浸した後、 $T_c - 30 < T_b2$   $T_c$  を満たす温度  $T_b2$  の冷却浴に浸す工程

50

(ただし、 $T_c$  は前記フッ素樹脂系高分子を含有する製膜原液の結晶化温度である。)

【0090】

本発明において、方法 a ) として、冷却浴中での冷却固化を前記高分子溶液の結晶化温度付近で行うことで、冷却固化を徐々に進行させることを見出した。この場合、冷却浴の温度  $T_b$  を、前記フッ素樹脂系高分子溶液の結晶化温度を  $T_c$  とした際に、 $T_c - 30 < T_b < T_c$  を満たすようにするものであり、 $T_c - 20 < T_b < T_c$  とすることがより好ましい。

【0091】

冷却浴の通過時間（つまり冷却浴への浸漬時間）は、くびれ部分への高分子取り込み成長を含む熱誘起相分離が完結するのに十分な時間を確保できれば特に限定されず、中空系膜数、紡糸速度、浴比、冷却能力などを勘案して実験的に決定すればよい。ただし、太さ均一性を達成するためには、上述した冷却浴の温度の範囲において通過時間をできるだけ長くすることが好ましく、例えば、10 秒以上、好ましくは 20 秒以上、さらに好ましくは 30 秒以上とするのがよい。

【0092】

また、方法 b ) として二段階以上の冷却を行ってもよい。具体的には、冷却工程は、過冷却度を高めて結晶核生成・成長を促す第 1 の冷却浴を用いて冷却するステップと、その後、くびれ部分への高分子取り込み成長を促す第 2 の冷却浴を用いて冷却するステップとを含んでいてもよい。第 2 の冷却浴による冷却ステップは、くびれ部分への高分子取り込み成長が、主に相分離の構造粗大化過程で優先的に生じるという現象を利用している。

【0093】

この場合、口金から吐出されたフッ素樹脂高分子溶液を冷却する第 1 の冷却浴の温度  $T_{b1}$  が、 $T_{b1} < T_c - 30$  を満たすことで、過冷却度を高めて結晶核の生成および成長を促すことができ、第 2 の冷却浴の温度  $T_{b2}$  を結晶化温度付近の温度とすることで（具体的には、 $T_c - 30 < T_{b2} < T_c$ 、より好ましくは  $T_c - 20 < T_{b2} < T_c$  を満たすようにすることで）、くびれ部分への高分子取り込み成長を促すことができる。 $T_c$  は高分子溶液の結晶化温度である。

【0094】

それぞれの冷却浴の通過時間は変更可能であるが、例えば、第 1 の冷却浴の通過時間を 1 秒以上 20 秒以下、好ましくは 3 秒以上 15 秒以下、さらに好ましくは 5 秒以上 10 秒以下とし、第 2 の冷却浴の通過時間を 10 秒以上、好ましくは 20 秒以上、さらに好ましくは 30 秒以上とするのがよい。

【0095】

0.50 未満の太さ均一性を有する組織を、柱状組織と区別するために、「繊維状組織」と称すると、日本国特開 2006 - 297383 号公報（特許文献 1）に開示されているのは繊維状組織を有する中空系膜である。このような繊維状組織を有する多孔質中空系膜は、強度および純水透過性能に比較的優れているため、本発明者らは、これを延伸することで高強度化を図った。しかしながら、均一に延伸することができず、高強度化できないことが分かった。

【0096】

一般に、水処理用に用いられる多孔質膜は、水を透過させるための空隙部を多数有し、延伸時には、空隙部を起点として組織の破壊が進行するため、延伸そのものが大変難しい。特に、多孔質中空系膜が、非溶媒誘起相分離や熱誘起相分離の原理を利用する乾湿式紡糸によって得られる相分離多孔構造を有する場合には、微細な空隙が多数存在し、空隙率が高いため、この傾向が顕著である。

【0097】

特許文献 1 における繊維状組織を有する多孔質膜の場合には、長手方向に配向した繊維状組織によって、延伸時の応力が分散され、延伸が可能になったと考えられる。しかしながら、破断強度の大幅な向上は見られず、その原因について鋭意検討した結果、繊維状組織は、くびれ部分が多く、延伸時に、このくびれ部分に応力が集中するため、くびれ部分

10

20

30

40

50

が優先的に延伸されてしまい、繊維状組織全体を均一に延伸できないために延伸倍率を上げることができないことを発見した。

【0098】

これに対して、本発明者らは、均一な太さを有する柱状組織を有する中空系であれば、柱状組織全体を均一に延伸できることを見出し、このような均一かつ高倍率延伸によって、フッ素樹脂系高分子の分子鎖を多孔質中空系膜の長手方向に延伸配向させることに成功し、高い純水透過性能を維持しつつ高強度化することに成功した。

【0099】

(2-3) 延伸

本発明では、以上の方法で得られる柱状組織を有するフッ素樹脂系高分子からなる多孔質中空系膜を低速度で高倍率延伸することで、該高分子の分子鎖を該中空系膜の長手方向に配向させる。その結果、上述の範囲のラマン配向パラメータおよびX線回折における配向度が実現される。

【0100】

延伸倍率は、好ましくは1.8~2.4倍であり、より好ましくは1.9~2.3倍である。延伸倍率が1.8倍以上であることで、延伸により分子鎖を十分に配向させることができるので、多孔質中空系膜を高強度化することができる。また、延伸倍率が2.4倍以下であることで、多孔質中空系膜の孔径が小さくなりすぎないので高い透水性を実現することができると共に、伸度および靱性を保つことができる。

【0101】

また、本発明においては、延伸速度は1%/秒~150%/秒が好ましく、より好ましくは3%/秒~100%/秒、さらに好ましくは5%/秒~50%/秒である。延伸速度が1%/秒以上であることで、延伸処理設備を極端に大型化することなく延伸することが可能となる。また、延伸倍率が150%/秒以下であることで、安定して均質に延伸することができる。

【0102】

柱状組織を有する中空系を上述のような低い速度で延伸することによって、中空系全体を均質に延伸することができ、その結果、均質に配向を進めることができる。この均質な延伸には、1つの柱状組織の全体を均質に延伸することと、複数の異なる柱状組織を同程度延伸することが含まれていると考えられる。

【0103】

また、上述したように、柱状組織は、先に形成された固形分のくびれ部分に高分子を取り込むことで形成されている。先に形成された固形分と、その後に形成された部分とでは、成長速度が異なるため、微視的な構造(例えば体積当たりの分子鎖の絡み合い点の数)も異なると考えられる。よって、低い速度で延伸することが、破断を抑制し、かつ均一に延伸するためにも好ましい。

【0104】

延伸速度は以下の様に算出される。

$$\text{延伸速度}(\%/秒) = (\text{延伸倍率} \times 100 - 100) \div \text{延伸時間}(秒)$$

ここで、延伸倍率は「延伸後の長さ(m)÷延伸前の長さ(m)」により算出される。延伸時間は、実質的に延伸に使用した時間(秒)を用いる。延伸倍率は延伸装置の設定速度から算出してもよいが、好ましくは、延伸する直前の多孔質中空系膜の長手方向に10cmの着色をしてから延伸を実施し、延伸前後の着色部分の長さを測定するのがよい。その際に延伸に使用した時間も実測することができる。

【0105】

延伸温度は、好ましくは60~140、より好ましくは70~120、さらに好ましくは80~100であり、60以上の雰囲気中で延伸することで、安定して均質に延伸することができる。また、延伸温度が140以下であることで、フッ素樹脂系高分子の融解を抑制し、延伸配向させることができる。延伸は、液体中で行うと、温度制御が容易であり好ましいが、スチームなどの気体中に行ってもよい。液体としては水が簡便で好

10

20

30

40

50

ましいが、90 程度以上で延伸する場合には、低分子量のポリエチレングリコールなどを用いることも好ましく採用できる。

#### 【実施例】

##### 【0106】

以下に具体的な実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、本発明に関する物性値は、以下の方法で測定することができる。

##### 【0107】

###### (i) 純水透過性能

多孔質中空系膜4本からなる有効長さ200mmの小型モジュールを作製した。このモジュールに、温度25℃、ろ過差圧16kPaの条件で、1時間にわたって蒸留水を送液し得られた透過水量( $m^3$ )を測定し、単位時間(h)および単位膜面積( $m^2$ )当たりの数値に換算し、さらに圧力(50kPa)換算して純水透過性能( $m^3/m^2/h$ )とした。なお、単位膜面積は平均外径と多孔質中空系膜の有効長とから算出した。

##### 【0108】

###### (ii) 破断強度、破断伸度、ヤング率

引っ張り試験機(TENSION(登録商標)/RTM-100、東洋ボールドウィン株式会社製)を用い、測定長さ50mmの試料を、25℃の雰囲気中で引っ張り速度50mm/分で、試料を変えて5回以上試験し、破断強度、破断伸度、ヤング率の平均値を求めることで算出した。

##### 【0109】

###### (iii) ラマン配向パラメータ $\nu$

多孔質中空系膜中のポリフッ化ビニリデンホモポリマーの配向のパラメータを以下の操作により求めた。

多孔質中空系膜の長手方向の断面を、ミクロトームによる切削により切片化した。多孔質中空系膜1本あたり10個の柱状組織を選択し、光学顕微鏡で柱状組織を確認しながら、それぞれの柱状組織について、その長手方向に沿って、1 $\mu m$ 間隔でレーザーラマン分光法により散乱強度の測定を行った。

それぞれの配向パラメータを式(1)により算出し、各配向パラメータの平均値をラマン配向パラメータ $\nu$ とした。また、10個の相異なる柱状組織の中で、最も大きな配向パラメータと最も小さな配向パラメータとを選び、それらについてそれぞれ平均値を求め、最大ラマン配向パラメータM、最小ラマン配向パラメータmとし、 $M/m$ を算出した。

ラマン配向パラメータ = ( $I_{1270}/I_{840}$ ) 平行 / ( $I_{1270}/I_{840}$ ) 垂直  $\cdots$  (1)

平行条件：多孔質中空系膜の長手方向と偏光方向とが平行

垂直条件：多孔質中空系膜の長手方向と偏光方向とが直交

$I_{1270}$  平行：平行条件時の1270 $cm^{-1}$ のラマンバンドの強度

$I_{1270}$  垂直：垂直条件時の1270 $cm^{-1}$ のラマンバンドの強度

$I_{840}$  平行：平行条件時の840 $cm^{-1}$ のラマンバンドの強度

$I_{840}$  垂直：垂直条件時の840 $cm^{-1}$ のラマンバンドの強度

レーザーラマン分光装置および測定条件は以下の通りである。

装置：Jobin Yvon/愛宕物産 T-64000

条件：測定モード；顕微ラマン

対物レンズ； $\times 100$

ビーム径；1 $\mu m$

光源；Ar+レーザー/514.5nm

レーザーパワー；100mW

回折格子；Single 600gr/mm

スリット；100 $\mu m$

検出器；CCD/Jobin Yvon 1024 $\times$ 256

## 【 0 1 1 0 】

## ( i v ) 太さ均一性

まず、多孔質中空系膜をエポキシ樹脂で樹脂包埋し、オスミウム染色処理することで、空隙部分をエポキシ樹脂で埋めた。次に、集束イオンビーム ( F I B ) を備えた走査型電子顕微鏡 ( S E M ) を用いて、多孔質中空系膜の短手方向に平行な面を、F I B を用いて切り出し、F I B による切削加工と S E M 観察とを、多孔質中空系膜の長手方向に向かって 5 0 n m 間隔で繰り返し 2 0 0 回実施し、1 0 μ m の深さの情報を得た。

太さ均一性は、上記 F I B を用いた連続断面観察で得た多孔質中空系膜の短手方向に平行な第一の断面と第二の断面とを比較することで求めた。ここで、第一の断面と第二の断面とは、5 μ m の間隔を持つ互いに平行な面となるように、2 0 組を選定した。

まず、それぞれの断面において、樹脂からなる部分と空隙部分 ( エポキシ部分 ) とを区別し、樹脂部分面積と空隙部分面積とを測定した。次に、両断面に垂直な方向から、第一の断面を第二の断面に投影した時に、第一の断面の樹脂からなる部分と第二の断面の樹脂からなる部分とが重なる部分の面積 ( 重なり面積 ) を測定した。

各組における太さ均一性を、下記式 ( 3 ) および ( 4 ) によって求められる太さ均一性 A 、 B を平均した値として算出した。A と B との平均値が 2 0 個得られるので、この 2 0 個の値から得られる平均値を、その膜の太さ均一性とした。

また、1 6 組以上で太さ均一性 0 . 5 0 以上となった場合に柱状組織を有するとし、1 5 組以下の場合には繊維状組織を有するとした。

太さ均一性 A = ( 重なり面積 ) / ( 第二の断面の樹脂部分面積 ) . . . ( 3 )

太さ均一性 B = ( 重なり面積 ) / ( 第一の断面の樹脂部分面積 ) . . . ( 4 )

## 【 0 1 1 1 】

( v ) 分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向への配向度  $\pi$ 

多孔質中空系膜の長手方向が鉛直となるように繊維試料台に取り付け、X 線回折装置 ( R i g a k u 社製、高分子用 S m a r t L a b 、 C u K  $\alpha$  線 ) を用いて、X 線回折測定 ( 2  $\theta$  /  $\theta$  スキャン、 $\beta$  スキャン ) を行った。まず、2  $\theta$  /  $\theta$  スキャンで、2  $\theta$  = 2 0 . 4 ° にピークトップがあることを確認した。次に、 $\beta$  スキャンにて、2  $\theta$  = 2 0 . 4 ° の回折ピークに対し、方位角方向に 0 ° から 3 6 0 ° までの強度を測定することにより、方位角方向の強度分布を得た。ここで、方位角 1 8 0 ° の強度と方位角 9 0 ° の強度との比が 0 . 8 0 以下、または、1 . 2 5 以上となる場合にピークが存在するとみなし、この方位角方向の強度分布において、ピーク高さの半分の位置における幅 ( 半値幅 H ) を求め、下記式 ( 2 ) によって配向度  $\pi$  を算出した。なお、 $\beta$  スキャンにおける強度の極小値が 0 ° と 1 8 0 ° 付近に見られたため、これらを通る直線をベースラインとした。

配向度  $\pi$  = ( 1 8 0 ° - H ) / 1 8 0 ° . . . ( 2 )

## 【 0 1 1 2 】

## ( v i ) 柱状組織の長手長さ、短手長さ

各例で作製した多孔質中空系膜について、その長手方向に沿った断面を、走査型電子顕微鏡を用いて 3 0 0 0 倍で撮影した。撮影された画像から、任意に 1 0 個の柱状組織を選択し、それぞれの長手長さ、短手長さを測定した。ここで、各柱状組織の長手長さとしては、長手方向の最大長さを測定した。また、上述したように、各柱状組織の長手長さを 1 μ m で除して小数点以下を切り捨てることで得られた値を測定点数とし、短手方向の長さを測定し、それらの平均値を算出することで、各柱状組織の短手長さを求めた。

上記撮影を 5 箇所で行い、それぞれ任意の 1 0 個の柱状組織について長手長さと短手長さを求め、合計 5 0 個の長手長さと合計 5 0 個の短手長さを得た。ついで、合計 5 0 個の長手長さの平均値を算出し、長手長さの代表値とし、合計 5 0 個の短手長さの平均値を算出し、短手長さの代表値とした。

## 【 0 1 1 3 】

## ( v i i ) 空隙率

空隙率は、「 ( v i ) 太さ均一性」で得た 2 0 組の第一の断面と第二の断面、すなわち、合計 4 0 点の断面から、任意の 2 0 点の断面について、樹脂部分面積と空隙部分面積と

を用いて、下記式(5)によって求め、それらの平均値を用いた。

空隙率(%) = { 100 × (空隙部分面積) } / { (樹脂部分面積) + (空隙部分面積) } . . . (5)

#### 【0114】

(viii) 組織の占有率

多孔質中空系膜の長手方向の断面を、走査型電子顕微鏡を用いて3000倍で任意の20カ所の写真を撮影し、下記式(6)でそれぞれ求め、それらの平均値を採用した。ここで写真全体の面積および組織の占める面積は、撮影された写真を紙に印刷し、写真全体に対応する紙の重量およびそこから切り取った組織部分に対応する紙の重量としてそれぞれ置き換えて求めた。

10

占有率(%) = { (各組織の占める面積) / (写真全体の面積) } × 100 . . . (6)

#### 【0115】

(ix) フッ素樹脂系高分子溶液の結晶化温度 $T_c$

セイコー電子工業株式会社製DSC-6200を用いて、フッ素樹脂系高分子と溶媒など製膜高分子原液組成と同組成の混合物を密封式DSC容器に密封し、昇温速度10 / minで溶解温度まで昇温し、30分保持して均一に溶解した後に、降温速度10 / minで降温する過程で観察される結晶化ピークの立ち上がり温度を結晶化温度 $T_c$ とした。

#### 【0116】

20

##### 実施例1

重量平均分子量41.7万のフッ化ビニリデンホモポリマー(株式会社クレハ製KF1300、重量平均分子量:41.7万、数平均分子量:22.1万)35重量%と $\gamma$ -ブチロラクトン65重量%とを150 で溶解した。こうして得られたフッ化ビニリデンホモポリマー溶液(つまり原料液)の $T_c$ は46 であった。

原料液の加圧および吐出には、二重管式口金と、その口金につながれた配管と、その配管上に配置された2つのギヤーポンプとを備える装置を用いた。ギヤーポンプ間の配管内で、上記原料液を、2.5MPaに加圧しながら、99~101 で15秒間滞留させた。その後、二重管式口金の内側の管から $\gamma$ -ブチロラクトン85重量%水溶液を吐出しながら、外側の管から原料液を吐出した。 $\gamma$ -ブチロラクトン85重量%水溶液からなる温度20 の冷却浴中に原料液を20秒間滞留させ、固化させた。

30

得られた多孔質中空系膜は、太さ均一性0.55の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は85%であり、球状組織占有率は15%であった。

ついで、95 の水中にて、上記で得られた多孔質中空系膜を延伸速度9%/秒で2.0倍に延伸した。

延伸後の多孔質中空系膜を観察したところ、柱状組織が認められた。また、多孔質中空系膜において、長手長さの代表値16 $\mu$ m、短手長さの代表値2.1 $\mu$ m、太さ均一性0.51の柱状組織を有し、空隙率が56%、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向への配向度 $\pi$ は算出できず無配向であり、ラマン配向パラメータ $\nu$ は1.82、最大ラマン配向パラメータ $M$ は2.31、最小ラマン配向パラメータ $m$ は1.32、 $M/m$ は1.8であった。延伸後の多孔質中空系膜の構造と性能とを表1に示す。

40

#### 【0117】

##### 実施例2

フッ化ビニリデンホモポリマーの濃度を36重量%とした以外は、実施例1と同様に原料液を調整した。原料液の $T_c$ は48 であった。

原料液を、実施例1と同様に加圧してから、二重管式口金から吐出した。吐出された原料液を $\gamma$ -ブチロラクトン85重量%水溶液からなる温度10 の第1冷却浴中に10秒間滞留させ、さらに、 $\gamma$ -ブチロラクトン85重量%水溶液からなる温度20 の第2冷却浴中に20秒間滞留させ、固化させた。

50

得られた多孔質中空系膜は、太さ均一性 0.64 の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は 87% であり、球状組織占有率は 13% であった。

ついで、95 の水中にて、上記で得られた多孔質中空系膜を延伸速度 44%/秒で 2.4 倍に延伸した。延伸後の多孔質中空系膜は、長手長さの代表値 18  $\mu\text{m}$ 、短手長さの代表値 1.9  $\mu\text{m}$ 、太さ均一性 0.60 の柱状組織を有し、空隙率が 55%、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向への配向度  $\pi$  は 0.25 であり、ラマン配向パラメータ  $\nu$  は 2.35、最大ラマン配向パラメータ  $M$  は 2.84、最小ラマン配向パラメータ  $m$  は 1.21、 $M/m$  は 2.4 であった。延伸後の多孔質中空系膜の構造と性能とを表 1 に示す。

【0118】

10

#### 実施例 3

フッ化ビニリデンホモポリマーの濃度を 39 重量%とした以外は、実施例 1 と同様に原料液を調整した。原料液の  $T_c$  は 52 であった。

原料液を、実施例 1 と同じ装置で 2.5 MPa に加圧しながら、99 ~ 101 で 20 秒間滞留させた。その後、実施例 1 と同様に二重管式口金から吐出した。吐出された原料液を、 $\gamma$ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液からなる温度 5 の第 1 冷却浴中に 10 秒間滞留させ、ついで、 $\gamma$ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液からなる温度 30 の第 2 冷却浴中に 40 秒間滞留させることで、固化させた。

得られた多孔質中空系膜は、太さ均一性 0.69 の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は 91% であり、球状組織占有率は 9% であった。

20

ついで、95 の水中にて、上記で得られた多孔質中空系膜を延伸速度 142%/秒で 2.4 倍に延伸した。

延伸後の多孔質中空系膜は、長手長さの代表値 22  $\mu\text{m}$ 、短手長さの代表値 1.8  $\mu\text{m}$ 、太さ均一性 0.62 の柱状組織を有し、空隙率が 54%、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向への配向度  $\pi$  は 0.31 であり、ラマン配向パラメータ  $\nu$  は 2.53、最大ラマン配向パラメータ  $M$  は 3.08、最小ラマン配向パラメータ  $m$  は 1.14、 $M/m$  は 2.7 であった。延伸後の多孔質中空系膜の構造と性能とを表 1 に示す。

【0119】

#### 実施例 4

30

フッ化ビニリデンホモポリマーの濃度を 39 重量%とした以外は、実施例 1 と同様に原料液を調整した。この原料液の  $T_c$  は 52 であった。

原料液を、実施例 1 と同じ装置で 2.5 MPa に加圧しながら、99 ~ 101 で 20 秒間滞留させた。その後、実施例 1 と同様に、原料液を二重管式口金から吐出した。吐出された原料液を、 $\gamma$ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液からなる温度 5 の第 1 冷却浴中に 10 秒間滞留させ、ついで、 $\gamma$ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液からなる温度 35 の第 2 冷却浴中に 50 秒間滞留させ、固化させた。

得られた多孔質中空系膜は、太さ均一性 0.68 の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は 92% であり、球状組織占有率は 8% であった。

ついで、95 の水中にて、上記で得られた多孔質中空系膜を延伸速度 2%/秒で 1.8 倍に延伸した。

40

延伸後の多孔質中空系膜は、長手長さの代表値 13  $\mu\text{m}$ 、短手長さの代表値 1.9  $\mu\text{m}$ 、太さ均一性 0.66 の柱状組織を有し、空隙率が 53%、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向への配向度  $\pi$  は算出できず無配向であり、ラマン配向パラメータ  $\nu$  は 2.13、最大ラマン配向パラメータ  $M$  は 2.69、最小ラマン配向パラメータ  $m$  は 1.65、 $M/m$  は 1.6 であった。延伸後の多孔質中空系膜の構造と性能とを表 1 に示す。

【0120】

#### 実施例 5

重量平均分子量 41.7 万のフッ化ビニリデンホモポリマー（株式会社クレハ製 KF 1

50

300、重量平均分子量：41.7万、数平均分子量：22.1万)38重量%とジメチルスルホキシド62重量%とを130 で溶解した。このフッ化ビニリデンホモポリマー溶液(つまり原料液)のTcは29 であった。

原料液を実施例1と同じ装置で2.5MPaに加圧しながら、78~80 で20秒間滞留させた。その後、二重管式口金の内側の管からジメチルスルホキシド90重量%水溶液を吐出しながら、外側の管から原料液を吐出した。ジメチルスルホキシド85重量%水溶液からなる温度20 の冷却浴中に冷却浴中で20秒間滞留させることで、原料液を固化させた。

得られた多孔質中空系膜は、太さ均一性0.62の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は94%であり、球状組織占有率は6%であった。

10

ついで、95 の水中にて、上記で得られた多孔質中空系膜を延伸速度19%/秒で2.0倍に延伸した。延伸後の多孔質中空系膜は、長手長さの代表値19 $\mu$ m、短手長さの代表値2.3 $\mu$ m、太さ均一性0.61の柱状組織を有し、空隙率が57%、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向への配向度 $\pi$ は算出できず無配向であり、ラマン配向パラメータ $\nu$ は2.32、最大ラマン配向パラメータMは2.61、最小ラマン配向パラメータmは1.42、M/mは1.8であった。延伸後の多孔質中空系膜の構造と性能とを表1に示す。

#### 【0121】

##### 実施例6

吐出した原料液を、ジメチルスルホキシド85重量%水溶液からなる温度-3 の第1冷却浴中に10秒間滞留させ、ついで、ジメチルスルホキシド85重量%水溶液からなる温度20 の第2冷却浴中に30秒間滞留させた以外は、実施例5と同様に、多孔質中空系膜を得た。

20

得られた多孔質中空系膜は、太さ均一性0.68の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は93%であり、球状組織占有率は7%であった。

ついで、95 の水中にて、上記で得られた多孔質中空系膜を延伸速度146%/秒で1.8倍に延伸した。

延伸後の多孔質中空系膜は、長手長さの代表値19 $\mu$ m、短手長さの代表値2.0 $\mu$ m、太さ均一性0.66の柱状組織を有し、空隙率が56%、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向への配向度 $\pi$ は算出できず無配向であり、ラマン配向パラメータ $\nu$ は2.18、最大ラマン配向パラメータMは2.56、最小ラマン配向パラメータmは1.29、M/mは2.0であった。延伸後の多孔質中空系膜の構造と性能とを表1に示す。

30

#### 【0122】

##### 実施例7

フッ化ビニリデンホモポリマーの濃度を42重量%とした以外は、実施例5と同様に、原料液を得た。原料液のTcは35 であった。

原料液を実施例5と同様に加圧した後、吐出した。吐出された原料液を、ジメチルスルホキシド85重量%水溶液からなる温度-3 の第1冷却浴中に10秒間滞留させ、ついで、ジメチルスルホキシド85重量%水溶液からなる温度20 の第2冷却浴中に50秒間滞留させることで、固化させた。得られた多孔質中空系膜は、太さ均一性0.72の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は95%であり、球状組織占有率は5%であった。

40

ついで、95 の水中にて、上記で得られた多孔質中空系膜を延伸速度125%/秒で2.4倍に延伸した。延伸後の多孔質中空系膜は、長手長さの代表値22 $\mu$ m、短手長さの代表値1.8 $\mu$ m、太さ均一性0.70の柱状組織を有し、空隙率が56%、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向への配向度 $\pi$ は0.34であり、ラマン配向パラメータ $\nu$ は2.96、最大ラマン配向パラメータMは3.31、最小ラマン配向パラメータmは1.42、M/mは2.3であった。延伸後の多孔質中空系膜の構造と性能とを表1に示す。

#### 【0123】

50

## 実施例 8

フッ化ビニリデンホモポリマーの濃度を 4.2 重量%とした以外は、実施例 5 と同様に、原料液を得た。原料液の  $T_c$  は 3.5 であつた。

原料液を実施例 5 と同様に加圧した後、吐出した。吐出された原料液をジメチルスルホキシド 8.5 重量%水溶液からなる温度 -3 の第 1 冷却浴中に 10 秒間滞留させ、ついで、ジメチルスルホキシド 8.5 重量%水溶液からなる温度 20 の第 2 冷却浴中に 50 秒間滞留させ、固化させた。

得られた多孔質中空糸膜は、太さ均一性 0.72 の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は 95%であり、球状組織占有率は 5%であつた。

ついで、9.5 の水中にて、上記で得られた多孔質中空糸膜を延伸速度 1.6%/秒で 2.4 倍に延伸した。 10

延伸後の多孔質中空糸膜は、長手長さの代表値  $2.3 \mu\text{m}$ 、短手長さの代表値  $1.9 \mu\text{m}$ 、太さ均一性 0.72 の柱状組織を有し、空隙率が 5.5%、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空糸膜の長手方向への配向度  $\pi$  は算出できず無配向であり、ラマン配向パラメータ  $\nu$  は 2.48、最大ラマン配向パラメータ  $M$  は 2.75、最小ラマン配向パラメータ  $m$  は 1.33、 $M/m$  は 2.1 であつた。延伸後の多孔質中空糸膜の構造と性能とを表 1 に示す。

## 【0124】

## 比較例 1

実施例 1 と同様に原料液を調整した。原料液を実施例 1 と同様の装置により 2.5 MPa に加圧しながら、9.9 ~ 10.1 で 15 秒間滞留させた。その後、実施例 1 と同様に原料液を口金から吐出した。吐出された原料液を  $\gamma$ -ブチロラクトン 8.5 重量%水溶液からなる温度 5 の冷却浴中に 20 秒間滞留させ固化させた。 20

得られた多孔質中空糸膜は、太さ均一性 0.42 の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は 90%であり、球状構造占有率は 10%であつた。

ついで、9.5 の水中にて、上記で得られた多孔質中空糸膜を延伸速度 4.4%/秒で 1.5 倍に延伸した。

延伸後の多孔質中空糸膜は、長手長さの代表値  $1.2 \mu\text{m}$ 、短手長さの代表値  $2.2 \mu\text{m}$ 、太さ均一性 0.39 の柱状組織を有し、空隙率が 5.6%、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空糸膜の長手方向への配向度  $\pi$  は算出できず無配向であり、ラマン配向パラメータ  $\nu$  は 1.01、最大ラマン配向パラメータ  $M$  は 1.03、最小ラマン配向パラメータ  $m$  は 1.00、 $M/m$  は 1.0 であつた。延伸後の多孔質中空糸膜の構造と性能とを表 2 に示す。 30

## 【0125】

## 比較例 2

フッ化ビニリデンホモポリマーの濃度を 3.9 重量%とした以外は、実施例 1 と同様に原料液を調整した。このフッ化ビニリデンホモポリマー溶液の  $T_c$  は 5.2 であつた。

原料液を実施例 1 と同様の装置により 2.5 MPa に加圧しながら、9.9 ~ 10.1 で 15 秒間滞留させた。その後、実施例 1 と同様に、原料液を吐出した。吐出された原料液を、 $\gamma$ -ブチロラクトン 8.5 重量%水溶液からなる温度 5 の冷却浴中に 10 秒間滞留させ、ついで、 $\gamma$ -ブチロラクトン 8.5 重量%水溶液からなる温度 30 の第 2 冷却浴中に 40 秒間滞留させることで、固化させた。得られた多孔質中空糸膜は、太さ均一性 0.69 の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は 91%であり、球状構造占有率は 9%であつた。 40

ついで、9.5 の水中にて、上記で得られた多孔質中空糸膜を延伸速度 4.4%/秒で 3.0 倍に延伸した。

延伸後の多孔質中空糸膜は、長手長さの代表値  $1.9 \mu\text{m}$ 、短手長さの代表値  $1.8 \mu\text{m}$ 、太さ均一性 0.60 の柱状組織を有し、空隙率が 6.0%、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空糸膜の長手方向への配向度  $\pi$  は 0.86 であり、ラマン配向パラメータ  $\nu$  は 4.35、最大ラマン配向パラメータ  $M$  は 7.90、最小ラマン配向パラメータ 50

mは1.59、M/mは5.0であった。

延伸後の多孔質中空系膜の構造と性能とを表2に示す。得られた中空系膜は、延伸配向によって高強度化していたが、透水性と伸度とが低くヤング率が高い膜であった。

得られた中空系膜を30cmにカットし、直径10cm×長さ50cmの円筒容器に張った水の中に沈め、エア流量10L/分、25の条件で1分間曝気を行ったところ、糸折れが発生した。

#### 【0126】

##### 比較例3

フッ化ビニリデンホモポリマーの濃度を36重量%とした以外は、実施例1と同様にし、原料液を調整した。この原料液のTcは48であった。

原料液を実施例1と同じ装置で2.5MPaに加圧しながら、99~101で20秒間滞留させた。その後、実施例1と同様に、原料液を二重管式口金から吐出した。吐出された原料液を、γ-ブチロラクトン85重量%水溶液からなる温度5の冷却浴中に20秒間滞留させ、ついで、γ-ブチロラクトン85重量%水溶液からなる温度20の第2冷却浴中に20秒間滞留させることで、固化させた。

得られた多孔質中空系膜は、太さ均一性0.66の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は91%であり、球状構造占有率は9%であった。

ついで、95の水の中に、上記で得られた多孔質中空系膜を延伸速度175%/秒で2.4倍に延伸したところ糸切れが発生し延伸することができなかった。

#### 【0127】

##### 比較例4

重量平均分子量41.7万のフッ化ビニリデンホモポリマー（株式会社クレハ製KF1300、重量平均分子量：41.7万、数平均分子量：22.1万）38重量%とジメチルスルホキシド62重量%とを130で溶解した。このフッ化ビニリデンホモポリマー溶液（つまり原料液）のTcは29であった。

原料液を実施例1と同じ装置で0.2MPaに加圧しながら、64~66で20秒間滞留させた。その後、二重管式口金の内側の管からジメチルスルホキシド90重量%水溶液を吐出しながら、外側の管から原料液を吐出した。吐出された原料液を、ジメチルスルホキシド85重量%水溶液からなる温度-3の冷却浴中に20秒間滞留させることで、原料液を固化させた。

得られた多孔質中空系膜は、太さ均一性0.44の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は25%であり、球状構造占有率は75%であった。

ついで、95の水の中に、上記で得られた多孔質中空系膜を延伸速度16%/秒で1.5倍に延伸した。

延伸後の多孔質中空系膜は、長手長さの代表値14μm、短手長さの代表値2.1μm、太さ均一性0.42の柱状組織を有し、空隙率が59%、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向への配向度πは算出できず無配向であり、ラマン配向パラメータνは1.03、最大ラマン配向パラメータMは1.08、最小ラマン配向パラメータmは1.01、M/mは1.1であった。延伸後の多孔質中空系膜の構造と性能とを表2に示す。

#### 【0128】

##### 比較例5

重量平均分子量41.7万のフッ化ビニリデンホモポリマー（株式会社クレハ製KF1300、重量平均分子量：41.7万、数平均分子量：22.1万）38重量%とジメチルスルホキシド62重量%とを130で溶解した。このフッ化ビニリデンホモポリマー溶液（つまり原料液）のTcは29であった。

原料液を実施例1と同じ装置で2.5MPaに加圧しながら、78~80で20秒間滞留させた。その後、二重管式口金の内側の管からジメチルスルホキシド90重量%水溶液を吐出しながら、外側の管から原料液を吐出した。吐出した原料液をジメチルスルホキシド85重量%水溶液からなる温度-3の冷却浴中に10秒間滞留させ、ついで、ジメ

10

20

30

40

50

チルスルホキシド 8.5 重量 % 水溶液からなる温度 20 の第 2 冷却浴中に 30 秒間滞留させることで、固化させた。

得られた多孔質中空系膜は、太さ均一性 0.68 の柱状組織を有し、柱状組織の占有率は 93 % であり、球状構造占有率は 7 % であった。

ついで、95 の水中にて、上記で得られた多孔質中空系膜を延伸速度 44 % / 秒で 1.5 倍に延伸した。

延伸後の多孔質中空系膜は、長手長さの代表値  $1.7 \mu\text{m}$ 、短手長さの代表値  $2.0 \mu\text{m}$ 、太さ均一性 0.68 の柱状組織を有し、空隙率が 58 %、フッ化ビニリデンホモポリマー分子鎖の多孔質中空系膜の長手方向への配向度  $\pi$  は算出できず無配向であり、ラマン配向パラメータ  $v$  は 1.01、最大ラマン配向パラメータ  $M$  は 1.05、最小ラマン配向パラメータ  $m$  は 1.01、 $M/m$  は 1.0 であった。延伸後の多孔質中空系膜の構造と性能を表 2 に示す。

【 0 1 2 9 】

【表 1】

表 1

|                                           | 実施例1      | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
|-------------------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| フッ素樹脂系高分子濃度                               | 35        | 36   | 39   | 39   | 38   | 38   | 42   | 42   |
| 溶媒の種類                                     | γ-ブチロラクトン |      |      |      |      |      |      |      |
| 結晶化温度Tc(°C)                               | 46        | 48   | 52   | 52   | 29   | 29   | 35   | 35   |
| 第1冷却浴温度(°C)                               | 20        | 10   | 5    | 5    | 20   | -3   | -3   | -3   |
| 第1冷却浴時間(秒)                                | 20        | 10   | 10   | 10   | 20   | 10   | 10   | 10   |
| 第2冷却浴温度(°C)                               | —         | 20   | 30   | 35   | —    | 20   | 20   | 20   |
| 第2冷却浴時間(秒)                                | —         | 20   | 40   | 50   | —    | 30   | 50   | 50   |
| 太さ均一性(—)                                  | 0.55      | 0.64 | 0.69 | 0.68 | 0.62 | 0.68 | 0.72 | 0.72 |
| 球状構造占有率(%)                                | 15        | 13   | 9    | 8    | 6    | 7    | 5    | 5    |
| 延伸倍率(倍)                                   | 2.0       | 2.4  | 2.4  | 1.8  | 2.0  | 1.8  | 2.4  | 2.4  |
| 延伸速度(%/秒)                                 | 9         | 44   | 142  | 2    | 19   | 146  | 125  | 16   |
| 配向度π                                      | 無配向       | 0.25 | 0.31 | 無配向  | 無配向  | 無配向  | 0.34 | 無配向  |
| ラマン配向パラメータν                               | 1.82      | 2.35 | 2.53 | 2.13 | 2.32 | 2.18 | 2.96 | 2.48 |
| 最大ラマン配向パラメータM                             | 2.31      | 2.84 | 3.08 | 2.69 | 2.61 | 2.56 | 3.31 | 2.75 |
| 最小ラマン配向パラメータm                             | 1.32      | 1.21 | 1.14 | 1.65 | 1.42 | 1.29 | 1.42 | 1.33 |
| M/m                                       | 1.8       | 2.4  | 2.7  | 1.6  | 1.8  | 2.0  | 2.3  | 2.1  |
| 太さ均一性(—)                                  | 0.51      | 0.60 | 0.62 | 0.66 | 0.61 | 0.66 | 0.70 | 0.72 |
| 空隙率(%)                                    | 56        | 55   | 54   | 53   | 57   | 56   | 56   | 55   |
| 純水透過性能(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h) | 1.0       | 2.0  | 1.6  | 0.7  | 1.7  | 0.8  | 2.2  | 2.1  |
| 破断強度(MPa)                                 | 26        | 26   | 35   | 27   | 28   | 31   | 29   | 33   |
| ヤング率(GPa)                                 | 0.26      | 0.22 | 0.24 | 0.28 | 0.30 | 0.31 | 0.35 | 0.32 |
| 破断伸度(%)                                   | 245       | 113  | 101  | 262  | 157  | 208  | 125  | 194  |

【 0 1 3 0 】

10

20

30

40

【表 2】

| 表2  | フッ素樹脂系高分子濃度<br>溶媒の種類                      | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|-----|-------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|     |                                           | 35   | 39   | 36   | 38   | 38   |
| 延伸前 | γ-ブチロラクトン                                 | 46   | 52   | 48   | 29   | 29   |
|     | 結晶化温度T <sub>c</sub> (°C)                  | 5    | 5    | 5    | -3   | -3   |
|     | 第1冷却浴時間(秒)                                | 20   | 10   | 20   | 20   | 10   |
|     | 第2冷却浴温度(°C)                               | —    | 30   | 20   | —    | 20   |
|     | 第2冷却浴時間(秒)                                | —    | 40   | 20   | —    | 30   |
|     | 太さ均一性(—)                                  | 0.42 | 0.69 | 0.66 | 0.44 | 0.68 |
|     | 球状構造占有率(%)                                | 10   | 9    | 9    | 75   | 7    |
|     | 延伸倍率(倍)                                   | 1.5  | 3.0  | 2.4  | 1.5  | 1.5  |
|     | 延伸速度(%/秒)                                 | 44   | 44   | 175  | 16   | 44   |
|     | 配向度π                                      | 無配向  | 0.86 | 糸切れ  |      |      |
| 延伸後 | ラマン配向パラメータν                               | 1.01 | 4.35 |      |      |      |
|     | 最大ラマン配向パラメータM                             | 1.03 | 7.90 |      |      |      |
|     | 最小ラマン配向パラメータm                             | 1.00 | 1.59 |      |      |      |
|     | M/m                                       | 1.0  | 5.0  |      |      |      |
|     | 太さ均一性(—)                                  | 0.39 | 0.60 |      |      |      |
| 性能  | 空隙率(%)                                    | 56   | 60   |      |      |      |
|     | 純水透過性能(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h) | 1.0  | 0.4  |      |      |      |
|     | 破断強度(MPa)                                 | 11   | 52   |      |      |      |
|     | ヤング率(GPa)                                 | 0.16 | 0.42 |      |      |      |
|     | 破断伸び(%)                                   | 190  | 45   |      |      |      |

## 【0131】

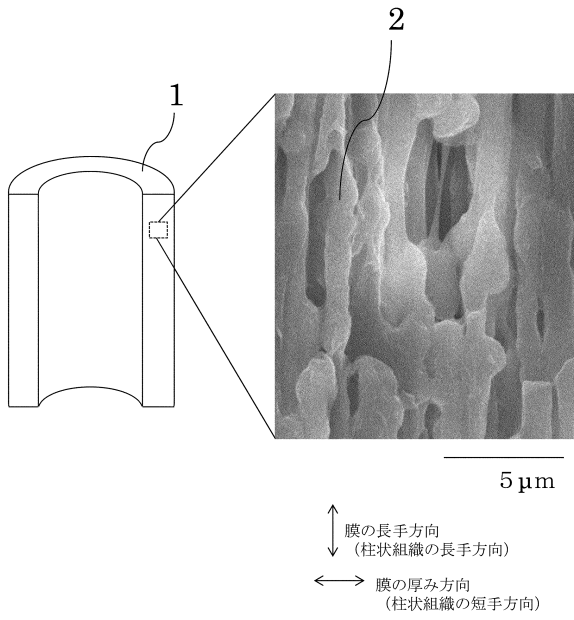
本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2016年5月31日出願の日本特許出願(特願2016-108319)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0132】

本発明によれば、耐薬品性の高いフッ素樹脂系高分子による優れた化学的耐久性を備えつつ、優れた物理的耐久性と高い純水透過性能を併せ有する多孔質中空系膜が提供される。これにより水処理分野に適用した場合、薬品洗浄を行いつつ長期間安定してろ過を行うことができるようになる。

【図 1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
D 0 1 D 5/24 (2006.01) D 0 1 D 5/24 Z

(72)発明者 木村 将弘  
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内  
(72)発明者 石崎 利之  
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

審査官 河野 隆一朗

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 4 / 0 8 1 1 0 9 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 6 - 2 9 7 3 8 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 1 0 5 0 1 6 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 6 / 1 0 4 7 4 3 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 7 - 1 8 1 8 1 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 2 - 0 4 0 5 2 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 2 8 1 2 0 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B 0 1 D 5 3 / 2 2  
B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2  
C 0 2 F 1 / 4 4  
C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2  
D 0 1 F 1 / 0 0 - 6 / 9 6  
D 0 1 F 9 / 0 0 - 9 / 0 4