(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0087690
(43) 공개일자 2024년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/02 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/02 (2022.08)
B01D 67/0011 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2024-7008581
(22) 출원일자(국제) 2022년09월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/035592
(87) 국제공개번호 WO 2023/054228
국제공개일자 2023년04월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-157467 2021년09월28일 일본(JP)

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

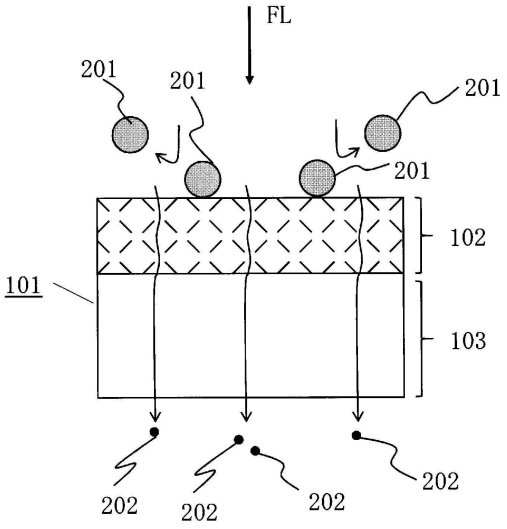
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **다공질막 및 다공질막의 제조 방법**

(57) 요 약

종래의 다공질막은, 바이러스 등의 비교적 큰 성분의 제거성을 향상시키기 위해서, 비교적 큰 구멍 직경의 그물눈 구조였다. 오염되기 쉬운 여과 원액을 여과하면, 다공질막 내에 오염 물질이 축적되기 쉽고, 다공질막에 눈막힘 등이 발생하고, 다공질막의 오염이 발생하기 쉬웠다. 그래서, 높은 내오염성과 고정밀도의 제거성을 갖는 다공질막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이러한 목적을 달성하기 위해서, 적어도 한쪽 표면에 있어서, 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀하고, 중량 평균 분자량 4만Da의 덱스트란 제거율: T가 60 내지 95%이며, 상기 표면부의 표면에 있어서 관찰되는 표면 구멍의 단위 면적당 수가 200개/μm^2 내지 2000개/μm^2인 다공질막을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 69/08 (2013.01)
B01D 69/12 (2022.08)
B01D 2325/02 (2022.08)
(72) 발명자
하나카와, 마사유키
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
기타바타, 마사히로
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
야마모토, 나오키
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 한쪽 표면에 있어서, 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가 내부보다 치밀하고, 중량 평균 분자량 4만 Da의 덱스트란 제거율: T가 60% 내지 95%이며, 상기 표면부의 표면에 있어서 관찰되는 구멍(이하, 표면 구멍이라 함)의 단위 면적당 수가 200개/μm^2 내지 2000개/μm^2인 다공질막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 표면부의 표면 구멍 직경[nm]의 평균값이 5.0nm 내지 12nm인 다공질막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 표면 구멍의 단위 면적당 수[개/μm^2]를 상기 표면 구멍 직경[nm]의 평균값으로 나눈 값: X가 30 내지 100개/μm^2/nm인 다공질막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면부의 식 (1)로 나타내는 곡로율: R이 1.0 내지 8.0인 다공질막.

$R=(\varepsilon/2k)^{1/2}\cdot V/S$ ····· 식 (1)

ε: 공극률 k: 투과 계수[m^2]

V: 세공 비용적[m^3/g] S: 비표면적[m^2/g]

여기서, k: 투과 계수는 25℃에서, 압력: P[Pa]에 있어서의 막 면적: A[m^2]의 순수 투수량: Q[cm^3/sec]로부터 식 (2)로 산출하는 계수

$k=8.76\times Q/A/P\times 10^{-15}$ ····· 식 (2)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면부의 표면으로부터 두께 2㎛까지의 최표면부에, 상기 최표면부의 단면에 있어서 관찰되는 구멍(이하, 단면 구멍이라 함)의 단위 면적당 수가 100개/μm^2 내지 1000개/μm^2이며, 또한 단면 구멍 직경[nm]의 평균값이 1nm 내지 99nm인 나노 그물눈 구조를 갖는 다공질막.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 단면 구멍의 단위 면적당 수[개/μm^2]를 상기 단면 구멍 직경[nm]의 평균값으로 나눈 값: Y가 3 내지 10개/μm^2/nm인 다공질막.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 최표면부의 상기 단면 구멍 직경[nm]의 표준 편차가 1.0nm 내지 50nm인 다공질막.

청구항 8

제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면부의 상기 표면 구멍 직경[nm]의 표준 편차가 0.5nm 내지 5.0nm인 다공질막.

청구항 9

제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 곡로율: R에 있어서의 상기 식 (2)로 나타내는 투과 계수: k[m^2]가, 0.5×10^{-17} m^2 내지 5.0×10^{-17} m^2인 다공질막.

청구항 10

공정 (A): 고분자를 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는 공정과, 그 후에, 공정 (B): 고분자 용액을 비용매 중에서 응고시켜 다공질막을 형성하는 다공질막 형성 공정을 포함하는 다공질막의 제조 방법이며,

공정 (A)는, 고분자 용액 중에 있어서 상기 용해되는 고분자의 전체 원자 분자 동력학 계산으로 산출되는 자기 확산 계수[m^2/sec]가 0.8×10^{-11} m^2/sec 내지 1.6×10^{-11} m^2/sec이며,

공정 (B)는, 상기 비용매가 90 내지 100중량%의 물을 포함하며, 또한 상기 비용매의 온도가 6℃ 내지 45℃인, 다공질막의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 공정 (A)에 있어서, 상기 용매는 수소 결합 도너성 및 수소 결합 억셉터성을 갖는 분자량 500Da 이하의 수소 결합성 용매를 포함하고, 상기 용해되는 고분자는 수소 결합 도너성 및/또는 수소 결합 억셉터성을 갖는 고분자를 포함하는, 다공질막의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 공정 (A)의 상기 수소 결합성 용매가 포함하는 수소 결합 억셉터성 관능기의 mol수를, 수소 결합 도너성 및/또는 수소 결합 억셉터성을 갖는 고분자가 포함하는 상기 수소 결합 도너성 관능기의 mol수로 나눈 값이, 1.0 내지 12인, 다공질막의 제조 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 공정 (A)의 상기 수소 결합성 용매가 포함하는 수소 결합 도너성 관능기의 mol수를, 수소 결합 도너성 및/또는 수소 결합 억셉터성을 갖는 고분자가 포함하는 상기 수소 결합 억셉터성 관능기의 mol수로 나눈 값이, 0.5 내지 5.0인, 다공질막의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 다공질막을 사용한 액체의 여과 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 다공질막 및 다공질막의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 정밀 여과막이나 한외 여과막 등의 다공질막은, 정수 또는 배수 처리 등의 수처리 분야, 혈액 정화 등의 의료 분야, 식품 공업 분야 등 여러 분야에서 이용되고 있다. 최근에는, 여과가 어렵다고 여겨져 온 「오염되기 쉬운 여과 원액」에 대하여 효율적으로 여과할 수 있는 오염 내성이 높은 다공질막이 요구되고 있다. 다공질막이 오염되기 쉬운 여과 원액이란, 여과 원액 중에 포함되는 오염 물질이, 종래보다도 많은 것이 특징이다. 오염 물질 중에는, 제거 대상이 되는 조대한 성분(스토크스 직경: 13nm 이상)과, 제거 대상이 아니라 유용물 등이며 투과하는 것이 바람직한 미세한 성분(분자량: 1만Da 이하)이 포함되어 있는 경우가 많다.

[0003] 다공질막의 오염 내성이란, 고정밀도의 제거를 행하는 경우에, 오염 물질 또는 제거 대상물인 조대한 성분 및 미세한 성분 중 어느 것에 대해서도, 다공질막의 공공에 막히는 등의 문제를 경감시켜, 제거 대상물의 제거 효율 및 투수성이 장시간 안정적으로 유지할 수 있는 것이다.

[0004] 내오염성을 나타내는 다공질막으로서는, 특허문헌 1에는, 거대 구멍을 갖는 삼차원 그물눈 구조로 함으로써, 대

상물의 높은 제거율과, 물의 높은 투과 계수를 함께 갖는 다공질막이 개시되어 있다.

[0005] 또한 특허문헌 2에는, 삼차원 그물눈 구조의 구멍 직경을 미세화함으로써, 바이러스 등의 대상물의 제거율을 향상시키는 기술이 개시되어 있다. 특허문헌 2에 개시된 삼차원 그물눈 구조는, 평균 직경이 0.01㎛ 이상 1㎛ 이하이며, 실질적으로 5㎛ 이상의 매크로 보이드를 갖지 않는다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2006-82006호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2010-94670호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 특허문헌 1에 기재와 같은 거대 구멍을 갖는 삼차원 그물눈 구조에서는, 평균 구멍 직경은 크고, 거미줄상의 삼차원 구조를 갖기 때문에, 조대한 성분은 다공질막에 침입하여 다공질막을 오염시킨다. 또한, 얽힌 미세한 사상체 구조의 간극에, 미립자가 보족되므로, 다공질막이 눈막힘되기 쉬워, 내오염성이 충분하지 않았다. 특허문헌 2에 기재된 다공질막은, 바이러스 등의 비교적 큰 성분을 제거 대상물로 하여, 제거성을 향상시키는 데 그치고 있고, 그물눈 구조는 비교적 큰 구멍 직경이며 구멍수가 적다. 따라서, 다공질막 내에 오염 물질이 축적되기 쉽고, 오염되기 쉬운 여과 원액에 대해서는 내오염성이 희생되고 있었다.

[0008] 한편, 상술한 바와 같은 오염되기 쉬운 여과 원액에 대해서는, 다공질막의 오염이 현저하게 일어나기 때문에, 여과가 어렵다. 이러한 오염되기 쉬운 여과 원액에 대해서도, 여과를 가능하게 하는 높은 내오염성을 갖는 다공질막이 요구되고 있다.

[0009] 이에 따라서, 본 발명은, 조대한 성분은 다공질막의 외표면에서 제거하고, 미세한 성분은 효율적으로 다공질막을 투과시킴으로써, 우수한 내오염성을 갖는 다공질막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 외표면이란, 다공질막의 표면부, 바꾸어 말하면 표면층에 있어서, 내부와 반대 측에 있어서 외측의 표면이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은, 이하의 구성을 포함하는 다공질막을 제공한다.

[0011] 1. 적어도 한쪽 표면에 있어서, 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀하고, 중량 평균 분자량 4만Da의 덱스트란 제거율: T가 60% 내지 95%이며, 상기 표면부의 표면에 있어서 관찰되는 구멍(이하, 표면 구멍이라 함)의 단위 면적당 수가 200개/μm^2 내지 2000개/μm^2인 다공질막이다.

[0012] 2. 상기 표면부의 표면 구멍 직경[nm]의 평균값이 5.0nm 내지 12nm인, 1에 기재된 다공질막이다.

[0013] 3. 상기 표면 구멍의 단위 면적당 수[개/μm^2]를 상기 표면 구멍 직경[nm]의 평균값으로 나눈 값: X가 30 내지 100개/μm^2/nm인, 1 또는 2에 기재된 다공질막이다.

[0014] 4. 상기 표면부의 식 (1)로 나타내는 곡로율: R이 1.0 내지 8.0인, 1 내지 3 중 어느 것에 기재된 다공질막이다.

[0015] $R=(\varepsilon/2k)^{1/2}\cdot V/S$ ····· 식 (1)

[0016] ε: 공극률 k: 투과 계수[m^2]

[0017] V: 세공 비용적[m^3/g] S: 비표면적[m^2/g]

[0018] 여기서, k: 투과 계수는 25℃에서, 압력: P[Pa]에 있어서의 막 면적: A[m^2]의 순수 투수량: Q[cm^3/sec]로부터

식 (2)로 산출하는 계수

[0019] $k=8.76\times Q/A/P\times 10^{-15}$ ····· 식 (2)

[0020] 5. 상기 표면부의 표면으로부터 두께 2㎛까지의 최표면부에, 상기 최표면부의 단면에 있어서 관찰되는 구멍(이하, 단면 구멍이라 함)의 단위 면적당 수가 100개/$㎛^2$ 내지 1000개/$㎛^2$이며, 또한 단면 구멍 직경[nm]의 평균값이 1nm 내지 99nm인 나노 그물눈 구조를 갖는, 1 내지 4 중 어느 것에 기재된 다공질막이다.

[0021] 6. 상기 단면 구멍의 단위 면적당 수[개/$㎛^2$]를 상기 단면 구멍 직경[nm]의 평균값으로 나눈 값: Y가 3 내지 10개/$㎛^2$/nm인, 5에 기재된 다공질막이다.

[0022] 7. 상기 최표면부의 상기 단면 구멍 직경[nm]의 표준 편차가 1.0nm 내지 50nm인, 5 또는 6에 기재된 다공질막이다.

[0023] 8. 상기 표면부의 상기 표면 구멍 직경[nm]의 표준 편차가 0.5nm 내지 5.0nm인, 2 내지 7 중 어느 것에 기재된 다공질막이다.

[0024] 9. 상기 곡로율: R에 있어서의 상기 식 (2)로 나타내는 투과 계수: k[m^2]가, $0.5\times10^{-17}m^2$ 내지 $5.0\times10^{-17}m^2$인, 4 내지 8 중 어느 것에 기재된 다공질막이다.

[0025] 10. 공정 (A): 고분자를 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는 공정과, 그 후에, 공정 (B): 고분자 용액을 비용매 중에서 응고시켜 다공질막을 형성하는 다공질막 형성 공정을 포함하는 다공질막의 제조 방법이며, 공정 (A)는, 고분자 용액 중에 있어서 상기 용해되는 고분자의 전체 원자 분자 동력학 계산으로 산출되는 자기 확산 계수[m^2/sec]가 $0.8\times10^{-11}m^2$/sec 내지 $1.6\times10^{-11}m^2$/sec이며, 공정 (B)는, 상기 비용매가 90 내지 100중량%의 물을 포함하며, 또한 상기 비용매의 온도가 6℃ 내지 45℃인, 다공질막의 제조 방법을 제공한다.

[0026] 11. 상기 공정 (A)에 있어서, 상기 용매는 수소 결합 도너성 및 수소 결합 억셉터성을 갖는 분자량 500Da 이하의 수소 결합성 용매를 포함하고, 상기 용해되는 고분자는 수소 결합 도너성 및/또는 수소 결합 억셉터성을 갖는 고분자를 포함하는, 10에 기재된 다공질막의 제조 방법이다.

[0027] 12. 상기 공정 (A)의 상기 수소 결합성 용매가 포함하는 수소 결합 억셉터성 관능기의 mol수를, 수소 결합 도너성 및/또는 수소 결합 억셉터성을 갖는 고분자가 포함하는 상기 수소 결합 도너성 관능기의 mol수로 나눈 값이, 1.0 내지 12인, 11에 기재된 다공질막의 제조 방법이다.

[0028] 13. 상기 공정 (A)의 상기 수소 결합성 용매가 포함하는 수소 결합 도너성 관능기의 mol수를, 수소 결합 도너성 및/또는 수소 결합 억셉터성을 갖는 고분자가 포함하는 상기 수소 결합 억셉터성 관능기의 mol수로 나눈 값이, 0.5 내지 5.0인, 11 또는 12에 기재된 다공질막의 제조 방법이다.

[0029] 14. 1 내지 9 중 어느 것에 기재된 다공질막을 사용한 액체의 여과 방법이다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 조대한 성분은 다공질막의 외표면에서 제거하고, 미세한 성분은 효율적으로 다공질막을 투과시킴으로써, 우수한 내오염성을 갖는 다공질막을 제공할 수 있다. 이에 의해, 오염되기 쉬운 여과 원액을 고정밀도로 여과할 수 있음과 함께, 오염에 의한 막힘을 억제하여 장시간의 사용에 있어서도 여과 유속을 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은, 본 발명의 다공질막에 의한 여과 상황을 나타내는 모식도이다.

도 2는, 종래의 다공질막에 의한 여과 상황을 나타내는 모식도이다.

도 3은, 종래의 다공질막에 의한 여과 상황을 나타내는 모식도이다.

도 4는, 본 발명의 다공질막의 형성 과정의 모식도이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시 형태의 다공질막의 단면(일부)을 나타내는 전자 현미경 사진이다.

도 6은, 종래 기술의 다공질막의 단면(일부)을 나타내는 전자 현미경 사진이다.

도 7은, 표면 구멍의 수와 덱스트란 제거율의 관계를 나타내는 특성도이다.

도 8은, 표면 구멍의 수와 표면 구멍 직경의 평균값의 관계를 나타내는 특성도이다.

도 9는, 여과 유속의 초기비와 표면 특성의 관계를 나타내는 특성도이다.

도 10은, 여과 유속의 초기비와 자기 확산 계수의 관계를 나타내는 특성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하에, 본 발명의 실시 형태에 대하여 도면을 참조하면서 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이들에 의해 한정되는 것은 전혀 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「질량」과 「중량」은 동일한 의미이다. 또한, 「여과 원액」이란 다공질막을 투과하기 전의 여과 대상액이며, 「투과액」은 다공질막을 투과한 후의 액체를 가리킨다. 또한, 여과 난도가 높은 여과 원액이란, 여과 원액 중에 다공질막에 눈막힘될 수 있는 오염 물질이 많은 액을 가리킨다. 오염 물질은 탁질, 균류, 바이러스, 다당류, 단백질, 유기 화합물 및 그것들의 복합체이다. 오염 물질 중에는, 제거 대상이 되는 조대한 성분(스토크스 직경: 13nm 이상)과, 유용물 등으로 투과시키는 것이 바람직한 미세한 성분(분자량: 1만Da 이하)이 포함되어 있는 경우가 많다. 미세한 성분은 다공질막을 투과해야 하는 것이지만, 미세하므로, 다공질막에 보족되기 쉬워 눈막힘의 원인이 되어버린다. 본 발명의 다공질막은, 조대한 성분 및 미세한 성분 중 어느 것이 많은 여과 원액에 대해서도, 높은 내오염성을 나타낸다.

[0033] 내오염성에 대해서, 오염된다는 것은, 여과 공정에 있어서 여과 원액 중에 포함되는 조대한 성분(스토크스 직경: 13nm 이상)이나 미세한 성분(분자량: 1만Da 이하) 등으로 다공질막이 폐색되는 것을 나타낸다. 조대한 성분이나 미세한 성분으로 다공질막의 폐색이 진행되면, 여과 저항이 상승하고, 다공질막을 투과할 수 있는 액량이 저하된다.

[0034] 일반적으로는, 다공질막에 축적된 탁질의 조대 성분 등을 세공으로부터 제거하기 위해서, 투과액 방향으로부터 여과 원액 방향을 향해 투과액이나 압축 공기 등의 유체를 흘리고, 즉 여과와 역방향으로부터 역압 세정을 행하여, 다공질막에 보족된 조대 성분 등을 제거하고 있다. 역압 세정에서는, 다공질막 외부에 축적되기 쉬운 조대한 성분의 제거는 행하기 쉽지만, 다공질막 내부에 축적되기 쉬운 미세한 성분의 제거는 어렵다. 본 발명의 「내오염성」 향상은, 여과 원액 중에 조대한 성분과 미세한 성분을 포함되어 있어도, 어느 성분이어도 다공질막의 세공이 폐색되기 어렵게 하는 것이다. 본 발명의 내오염성을 향상시킨 다공질막에 대해서, 이하 설명한다.

[0035] <다공질막에 대해서>

[0036] 본 발명의 실시 형태에 관한 다공질막은, 적어도 한쪽 표면에 있어서, 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가 내부보다 치밀하고, 중량 평균 분자량 4만Da의 덱스트란 제거율: T가 60 내지 95%이며, 상기 표면부의 표면 구멍의 수가 200개/$㎛^2$ 내지 2000개/$㎛^2$인 것을 필요로 한다. 표면 구멍이란, 상기 표면부의 표면에 있어서 관찰되는 구멍이다.

[0037] 도 1에는, 본 발명의 다공질막으로 여과 난도가 높은 여과 원액을 여과할 때의 모식도를 나타낸다. 도 1은 다공질막의 단면의 일부를 나타내는 개념 모식도이다. 다공질막(101)은 표면부(102)와 내부(103)를 포함한다. 표면부(102)는 내부(103)보다도 치밀한 구조이다. 도 1중, 표면부(102)에 묘화한 실선은 그물눈 구조를 모식적으로 도시하고 있다. 여과 방향(FL)은 표면부(102)로부터 내부(103)를 향하는 방향이다. 여과 원액의 여과 대상물에는, 조대한 오염 성분(201)과 미세한 오염 성분(202)이 포함되어 있다. 조대한 오염 성분(201)은 표면부(102)의 미세 구멍이 치밀하기 때문에, 다공질막 내에 침입할 수 없고, 다공질막의 표면부(102)를 폐색하지 않아, 다공질막은 오염되기 어려워진다. 한편, 표면부(102)에 다수의 구멍이 개방되어 있기 때문에, 미세한 오염 성분(202)은 여과 방향으로 다공질막의 표면부(102)로부터 내부(103)로 분산되어 진입하고, 다공질막은 오염되기 어려워진다.

[0038] 즉, 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀함으로써, 여과 원액 중의 조대한 오염 물질이나 제거 대상물이 다공질막 내에 침입하는 것을 방지하여, 높은 내오염성을 나타낸다. 표면부가 내부보다 치밀한 것은, 다공질막의 단면을 주사형 전자 현미경(이후, 「SEM」)에서 두께 10㎛마다의 영역을 관찰하고, 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부의 공극률이, 표면으로부터 두께 10㎛ 이상의 내부 공극률보다도 낮은 것으로 확인할 수 있다. 공극률을 구하는 경우에는, 다공질막의 단면을 관찰한 SEM에서 얻은 화상을, 무료 소프트 「ImageJ」를 사용하여 2치화한다. 2치화할 때는, Subtract Background에서 1pixel로서 Create Background한 후,

Threshold(2치화의 역치)에서 조건: Persentile를 선택한다. 얻어진 2치화 화상에 있어서, Analyze Particles로 Area를 선택함으로써, 세공부의 면적을 구하고, 관찰한 다공질막의 면적으로 제산하여 공극률을 산출한다. 표면부의 공극률은, 내부보다 작으면 되지만, 55 내지 90%인 것이 바람직하고, 63 내지 80%인 것이 더욱 바람직하다.

[0039] 표면부가 내부보다 치밀한 것은, 특히 여과의 도중에, 역방향으로 여과하는 역압 세정 공정을 행하는 경우에, 표면부의 외측에서 유지한 조대한 오염 성분이나 제거 대상물을 효율적으로 다공질막으로부터 배출할 수 있어, 바람직하다. 또한, 여과의 도중에 여과 방향과 수직인 방향으로 액체를 흘리는 십자류 여과나, 플러싱 공정을 행하는 경우에도, 표면부에서 유지한 조대한 오염 물질이나 제거 대상물을 효율적으로 다공질막으로부터 배출할 수 있어, 바람직하다.

[0040] 발명자들은, 제거 대상이 되는 조대한 성분(스토크스 직경: 13nm 이상)을 다공질막 내에 침입시키기 어렵게 하고, 또한 약간 다공질막에 침입한 조대한 성분을, 역압 세정 등에 의해 효율적으로 다공질막으로부터 배출하기 위해서, 중량 평균 분자량 4만Da의 덱스트란 제거율: T가 60% 이상을 나타내는 것이 필요한 것을 알아내었다. 특정한 분자량의 덱스트란 제거율을 규정함으로써, 표면부에 오염 물질이 침입하기 어렵고, 또한 역압 세정 등에 의해 효율적으로 다공질막으로부터 오염 물질을 배출 가능한, 내오염성이 우수한 다공질막을 얻을 수 있다.

[0041] 덱스트란 제거율: T는 68% 이상인 것이 바람직하고, 70% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 덱스트란 제거율: T는 95% 이하임으로써, 제거 대상이 아니라 투과하는 것이 바람직한 미세한 성분(분자량: 1만Da 이하)을 다공질막에 포착하지 않고, 충분히 투과하여 높은 내오염성을 나타내는 것을 알아내었다. 또한, 덱스트란 제거율: T는 95% 이하임으로써, 다공질막의 투과 저항이 작아지기 쉽고, 높은 여과 액량을 나타낸다. 덱스트란 제거율: T는 90% 이하인 것이 보다 바람직하고, 특히 85% 이하가 바람직하다. 중량 평균 분자량 4만Da의 덱스트란 제거율: T가 60 내지 95%임으로써, 여과 원액 중의 조대한 오염 물질이나 제거 대상물이 막 내에 침입하는 것을 충분히 방지하여, 우수한 내오염성을 나타낸다. 덱스트란 제거율: T는 68 내지 90%인 것이 바람직하고, 70 내지 90%인 더욱 바람직하고, 70 내지 85%인 것이 가장 바람직하다.

[0042] 덱스트란 제거율: T는, 시판되고 있는 중량 평균 분자량 4만Da의 덱스트란이 1000ppm, 25℃가 되도록 조제한 덱스트란 수용액을 사용하여, 다공질막에 대하여 크로스 플로 선속도 1.0m/sec, 막간 차압 10kPa로 여과하고, 하기 식 (3)으로 산출할 수 있다.

[0043] T={(원액의 굴절률)-(투과액의 굴절률)}/(원액의 굴절률)×100 · · · 식 (3)

[0044] 여기서, 크로스 플로 선속도는, 여과 원액의 여과 방향과 수직인 방향의 유량을, 해당 흐름의 유로의 단면적으로 나눈 값이다. 또한, 막간 차압이란, 다공질막을 이격한 여과 원액측의 압력과, 투과액측의 압력의 차이이다.

[0045] 다공질막의 표면부의 표면에 있어서 관찰되는 표면 구멍의 수가 200개/㎛^{2} 내지 2000개/㎛^{2}임으로써, 다공질막 내에서 여과 원액 중의 오염 성분을 분산시킬 수 있어, 우수한 내오염성을 나타낸다. 또한, 여과의 진행과 함께 여과 원액 중의 오염 성분이 표면 구멍을 일부 폐색하였다고 해도, 표면 구멍의 수가 많으므로, 여과 원액이 다공질막을 투과하는 유로의 수를 충분히 확보할 수 있기 때문에, 우수한 내오염성을 나타내기 쉽다. 표면 구멍의 수가 200개/㎛^{2} 이상이면, 오염되기 쉬운 여과 원액이어도, 역압 세정 등의 세정을 행할 때까지 사이의 유로를 충분히 확보할 수 있다. 또한, 여과수가 다공질막 표면의 구멍에 도달하는 빈도가 높고, 다공질막 내에 곧장 흐르기 쉽다. 다공질막의 표면 구멍의 수는 290개/㎛^{2} 내지 1500개/㎛^{2}인 것이 더욱 바람직하고, 350개/㎛^{2} 내지 1000개/㎛^{2}인 것이 특히 바람직하다.

[0046] 다공질막의 표면 구멍의 수란, 다공질막의 표면을 관찰했을 때에 면 내에 있는 구멍의 수이다. 다공질막의 표면 구멍의 수를 구하는 경우에는, 다공질막의 표면을 관찰한 SEM에서 얻은 화상을, 무료 소프트 「ImageJ」를 사용하여 2치화한다. 2치화할 때는, Subtract Background에서 1pixel로서 Create Background한 후, Threshold(2치화의 역치)에서 조건: RenyiEntropy를 선택한다. 얻어진 2치화 화상에 있어서, Analyze Particles에서 관찰한 범위에 있어서의 구멍의 수를 구한다. 단위 면적당 표면 구멍의 수[개/㎛^{2}]를 구하는 경우에는, 1000개 이상의 구멍을 관찰하고, 그 구멍의 수를 관찰한 영역의 전체 면적으로 제산하여 구한다.

[0047] 도 7은, 표면 구멍의 수와 덱스트란 제거율의 관계를 나타내는 특성도이다. 종래 기술의 다공질막은, 도 7 중의 비교예: △표시로 나타내어져 있지만, 표면 구멍의 수가 많으면 덱스트란 제거율이 낮고, 반대로 덱스트란

제거율이 높으면 표면 구멍의 수가 적은 경향이 있어, 트레이드오프의 관계에 있다. 본 발명의 다공질막은, 도 7 중의 실시예: O표시로 나타내어져 있지만, 표면 구멍의 수가 200개/㎛^{2} 이상, 덱스트란 제거율이 60% 이상으로 규정되는 것을 알 수 있다. 이 본 발명의 다공질막은 종래 기술의 트레이드오프를 타파하고 있으며, 표면 구멍의 수가 많은 것과, 덱스트란 제거율이 높은 것을 양립시키고 있고, 이것에 의해 우수한 내오염성을 나타낼 수 있다.

[0048] 다공질막의 표면부의 표면 구멍 직경[nm]의 평균값이 5.0nm 내지 12.0nm임으로써, 여과 원액 중의 조대한 오염 성분이나 미세한 제거 대상물이 다공질막 내에 침입하는 것을 방지하여, 높은 내오염성을 나타내기 쉬워 바람직하다. 표면 구멍 직경[nm]의 평균값이 12.0nm 이하임으로써, 여과 원액 중의 제거 대상이 되는 조대한 성분(스토크스 직경: 13nm 이상)이 다공질막 내에 침입하는 것을 방지하여, 높은 내오염성을 나타내기 쉬워 바람직하다. 표면 구멍 직경[nm]의 평균값이 5.0nm 이상임으로써, 제거 대상이 아니라 투과하는 것이 바람직한 미세한 성분(분자량: 1만Da 이하)을 다공질막에 포착하지 않고, 충분히 투과하여 높은 내오염성을 나타내기 쉬워 바람직하다. 표면부의 표면 구멍 직경[nm]의 평균값은 5.0 내지 9.0nm인 것이 더욱 바람직하고, 5.0 내지 8.0nm인 것이 특히 바람직하다.

[0049] 표면 구멍 직경이란, 다공질막의 표면을 관찰했을 때에 면 내에 있는 구멍의 직경이다. 다공질막의 표면 구멍 직경을 구하는 경우에는, 다공질막의 표면을 관찰한 SEM에서 얻은 화상을, 무료 소프트 「ImageJ」를 사용하여 2치화한다. 2치화할 때는, Subtract Background에서 1pixel로서 Create Background한 후, Threshold(2치화의 역치)에서 조건: RenyiEntropy를 선택한다. 얻어진 2치화 화상에 있어서, Analyze Particles에서 Area를 선택함으로써, 각 구멍의 면적을 구하고, 각 구멍을 원으로 가정하여 산출한 직경을 표면 구멍 직경으로 한다. 표면 구멍 직경의 평균값을 구할 때는, 구멍 1000개 이상의 구멍 직경을 평균하여 구한다.

[0050] 다공질막의 표면부의 표면 구멍의 수(표면 구멍수라 약칭하는 경우도 있음)를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X가 30 내지 100개/㎛^{2}/nm임으로써, 여과 원액 중의 조대한 오염 성분이나 제거 대상물이 다공질막 내에 침입하는 것을 방지하면서, 또한 여과 원액이 다공질막을 투과하는 유로의 수를 충분히 확보할 수 있기 때문에, 우수한 내오염성을 나타내기 쉬워 바람직하다. X가 큰 것은, 작은 구멍이 많은 것을 의미한다. 통상, 구멍 직경이 작은 경우에는, 다공질막의 구멍을 매립하도록, 다공질막을 구성하는 고분자의 비율이 많아지기 쉽고, 그 때문에 구멍수가 적어지기 쉽다. 그 결과, 도 8의 비교예: △에 나타내는 바와 같이, 표면 구멍 직경이 작아지면 표면 구멍수도 적어지는 관계에 있고, 표면 구멍 직경과 표면 구멍수는 트레이드오프의 관계에 있다.

[0051] 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 구멍이 작음으로써, 여과 원액 중의 조대한 오염 성분이나 제거 대상물이 다공질막 내에 침입하는 것을 방지하면서, 또한 구멍이 많음으로써, 여과 원액이 다공질막을 투과하는 유로의 수를 충분히 확보하고, 또한 오염 성분을 분산시킬 수 있기 때문에, 우수한 내오염성을 나타내기 쉬운 것을 알아내었다. 즉, 상술한 표면 구멍 직경이 양호한(작은) 것과, 표면 구멍수가 양호한(많은) 것을 양립시키는 것이, 내오염성의 관점에서는 바람직하다. 표면 구멍수와 표면 구멍 직경이 모두 양호해지는 정의 상관 관계를 만족시키고, 모두가 내오염성에 기여하기 때문에, 양자를 감안한 X값을 내오염성의 지표로 하는 것이 바람직하다. 또한, 표면 구멍수가 표면 구멍 직경에 대하여 부의 상관에 있기 때문에, 표면 구멍수만을 지표로 하는 것보다도, 표면 구멍 직경으로 나눈 X값을 지표로 하는 것이 바람직하다.

[0052] 이러한 표면 구멍의 수가 많고, 또한 표면 구멍 직경이 작은 다공질막은 종래 기술에서는 얻어지지 않았다. 도 9에는, 표면 구멍의 수를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X와 여과 유속의 초기비를 나타낸다. 여과 유속의 초기비: F2/F1이 1에 가까울수록 장시간의 여과가 양호하지만, 본 발명의 다공질막은, 실시예와 비교예를 나타낸 대로, X=30 내지 100개/㎛^{2}/nm를 만족시킬 때, F2/F1이 0.50 이상인 양호한 여과를 장시간에 걸쳐 유지할 수 있는 것이 나타내어져 있다.

[0053] 본 발명의 다공질막은, 후술하는 바와 같이, 다공질막의 형성 과정에 있어서, 고분자의 자기 확산 계수를 비교적 작게 하고, 즉 움직이기 어렵게 함으로써, 과도한 상분리 및 조대화의 진행을 억제하고, 세공이 미세하고 또한 다량으로 존재하는 상태에서 응고되어 있음으로써, 구멍 직경과 구멍수의 트레이드오프를 타파하기 쉽다. X가 통상의 트레이드오프 관계보다도 높은 30 내지 100개/㎛^{2}/nm임으로써, 우수한 내오염성을 나타내기 때문에 바람직하고, 32 내지 80개/㎛^{2}/nm인 것이 더욱 바람직하고, 50 내지 70개/㎛^{2}/nm인 것이 특히 바람직하다.

[0054] 곡로율: R이 1.0 내지 8.0임으로써, 여과 원액 중의 미세한 오염 성분이 다공질막에 눈막힘되지 않고 투과할 수 있고, 다공질막이 우수한 내오염성을 나타내기 쉬워 바람직하다. 곡로율은 굴곡도라고도 불리고, 여과 원액이

통과하는 유로가 굴곡되어 있는 정도를 의미한다. 즉, 곡로율이 낮을수록, 유로는 직선에 가깝고, 오염 성분은 짧은 유로를 통과하기 때문에, 다공질막 내에서 눈막힘되기 어렵다. 반대로, 도 3에 모식적으로 도시된 바와 같이, 곡로율이 높을수록, 유로가 굴곡되어 있으며, 오염 성분은 긴 유로를 통과하기 때문에, 다공질막 내에서 눈막힘되기 쉽다. 또한, 도 3은, 종래 기술의 다공질막에 의한 여과 상황을 나타내는 모식도이다.

[0055] 곡로율: R은 일반적으로 Kozeny-Carman식에 기초하여 산출되고, 예를 들어 Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology(Vol.75, No.2(March, 2010) pp.164 내지 176)에 기재되어 있다. 곡로율: R은 1.0 내지 6.0인 것이 바람직하고, 1.0 내지 5.5인 것이 더욱 바람직하다. 여기서, 곡로율: R이 1.0일 때란, 직선 상의 원통 형상의 세공인 것을 의미한다.

[0056] 본 발명에 있어서, 곡로율: R은 하기 식 (1)을 사용하여 구한다.

[0057] $R=(\varepsilon/2k)^{1/2}\cdot V/S$ ····· 식 (1)

[0058] ε: 공극률 k: 투과 계수[m^2]

[0059] V: 세공 비용적[m^3/g] S: 비표면적[m^2/g]

[0060] 여기서, k: 투과 계수는 25℃에서, 압력: P[Pa]에 있어서의 막 면적: A[m^2]의 순수 투수량: Q[cm^3/sec]로부터 식 (2)로 산출하는 계수로 한다.

[0061] $k=8.76\times Q/A/P\times 10^{-15}$ ····· 식 (2)

[0062] 공극률: ε은 상술한 바와 같이, 다공질막의 단면을 SEM에서 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부의 영역을 관찰하고, 2치화한 화상을 해석함으로써 구할 수 있다. 비표면적: S와 세공 비용적: V는, 일반적으로 시판되고 있는 질소 흡착 측정 장치를 사용하여 BET법으로 측정할 수 있다. 또한, 곡로율: R의 식 (1)에 있어서의 투과 계수: k[m^2]는, $0.5\times10^{-17}m^2$ 내지 $5.0\times10^{-17}m^2$인 것이, 다공질막이 양호한 특성이 안정적으로 얻어진다는 관점에서, 바람직하다.

[0063] 질소 흡착 측정에 제공하는 다공질막 시료는, 다공질막의 표면부를 시판되고 있는 동결 마이크로톰으로 채취하여 사용한다. 마이크로톰으로는 다공질막을 일정한 이동 거리에서 움직이게 한 후에, 날을 다공질막에 접촉시켜 절단할 수 있다. 다공질막의 표면에 병행한 방향으로 날을 설치한다. 먼저, 이동 거리를 0.5㎛ 간격으로 날에 근접시켜 다공질막을 1회 절삭한다. 그 후, 이동 거리를 10㎛로 하고, 추가로 1회 절삭함으로써, 표면으로부터 두께 10 내지 10.5㎛의 표면부를 채취할 수 있다.

[0064] 투과 계수: k는, 다공질막으로 순수를 전량 여과하여, 식 (2)에 기초하여 구한다. 투과 계수: k는 0.5×10^{-17} 내지 5.0×10^{-17}인 것이 바람직하고, 1.2×10^{-17} 내지 5.0×10^{-17}인 것이 더욱 바람직하고, 1.5×10^{-17} 내지 5.0×10^{-17}인 것이 가장 바람직하다. 여기서, 막 면적: A는 여과 원액과 접하는 다공질막 표면의 면적을 사용한다. 또한, 압력: P는 상술한 막간 차압이다. 상술한 바와 같이, 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛의 표면부가 가장 치밀하기 때문에, 식 (2)는 표면부의 두께 10㎛로서 산출하고 있다.

[0065] 다공질막의 표면부 중, 표면으로부터 두께 2㎛까지의 최표면부에, 최표면부의 단면에 있어서의 단면 구멍 직경[nm]의 평균값이 1nm 내지 99nm이며, 또한 단면 구멍의 수가 100개/μm^2 내지 1000개/μm^2의 나노 그물눈 구조를 갖고 있음으로써, 다공질막은 우수한 내오염성을 나타내기 쉬워 바람직하다. 또한, 단면 구멍이란, 최표면부의 단면에 있어서 관찰되는 구멍을 말한다. 최표면부의 단면에 있어서의 단면 구멍 직경[nm]의 평균값이 1nm 내지 99nm로 미세하기 때문에, 여과 원액 중의 조대한 오염 성분이나 제거 대상물을 다공질막의 최표면부에서 포착하여 다공질막 내에 침입하는 것을 방지하기 쉽다. 또한, 단면 구멍의 수가 100개/μm^2 내지 1000개/μm^2로 많기 때문에, 구멍은 종횡, 사방팔방으로 형성되고, 유로가 직선적으로 연결되기 쉽고, 즉 곡로율이 낮아져, 미세한 오염 성분이 다공질막을 투과할 때에 눈막힘되기 어렵다. 또한 일부의 구멍이 눈막힘된 경우에도 여과 원액이 다공질막을 투과하는 유로를 확보할 수 있기 때문에, 다공질막은 우수한 내오염성을 나타내기 쉬워 바람직하다.

[0066] 즉, 도 1을 다시 참조하면, 다공질막의 표면부(102)는 치밀한 구조이며, 세공을 수많이 구비하고, 3차원으로 넓어지는 세공이 종횡으로 연결되어 있다. 구멍 직경은 0.1㎛보다 작고, 구멍의 수는 초고밀도의 나노 그물눈 구조로 되어 있다. 미세한 오염 성분(202)은 그물눈 구조의 수지부에 보족되지 않고, 복수로 연결되어 있는 어느

구멍을 통과하여 투과한다. 또한, 미세한 성분을 통과시키는 경우, 미세한 성분의 크기에 맞게, 다공질막의 세공 크기를 조정하지만, 많은 세공을 치밀하게 형성함으로써, 미세한 오염 성분(202)은 그물눈에 보족되기 어려워지므로, 세공의 수는 많을수록 좋고, 내오염성의 향상의 관점 및 양호한 투과성의 관점에서, 바람직하다. 또한, 다공질막은 세공이 다수, 즉 치밀하게 존재하므로, 곡로율이 낮을수록, 몇개의 세공으로 형성되는 최단 거리가 짧고, 비록 세공의 얼마간이 폐색되었다고 해도 근방에 다른 세공에 의한 유로를 확보할 수 있으므로, 최단 거리에 상당하는 곡로율의 변화가 작다는 관점에서, 투과성을 유지하기 쉬워 바람직하다.

[0067] 본 발명의 나노 그물눈 구조는, 일반적인 그물눈 구조와 비교하여, 구멍 직경이 미세하고, 구멍수가 많은 것이 특징이다. 일반적인 그물눈 구조는, 구멍 직경이 조대하여 구멍수가 적다. 예를 들어, 특허문헌 1의 도면에 나타내어져 있는 그물눈 구조는, 구멍 직경이 1 내지 2㎛이며 구멍수는 0.1개/μm^2 이하이며, 특허문헌 2의 실시예의 그물눈 구조의 구멍 직경은 작은 것으로 300nm이며, 구멍수는 수십개/μm^2 정도이다. 이에 대하여, 나노 그물눈 구조는 고분자의 수지부가 그물눈을 형성하고, 그 그물눈의 각 구멍이 상술한 바와 같이, 매우 작고, 구멍이 다수로 치밀하게 존재하는 것이다.

[0068] 이와 같이, 지금까지 알려져 온 일반적인 그물눈 구조는, 구멍 직경이 조대하기 때문에, 조대한 오염 성분(201)이 다공질막의 내부까지 침입하여 눈막힘되기 쉽고, 또한 구멍수가 적기 때문에 유로가 직선적으로 연결되기 어렵고, 곡로율이 높아지고, 미세한 오염 성분(202)이 통과하는 유로의 길이가 길어, 다공질막 내에 포착되기 쉽고, 눈막힘되기 쉽다. 이러한 다공질막으로 여과 난도가 높은 여과 원액을 여과했을 때의 모식도를 도 2에 나타낸다.

[0069] 도 2에 있어서, 조대한 오염 성분(201)은 표층(102)에서 저지되기 어렵고, 다공질막에 침입하여 다공질막에 머물러 버려, 눈막힘을 발생하기 쉽다. 또한, 미세한 오염 성분(202)은 구멍 직경이 크고, 곡로율이 높은 그물눈 구조에 걸리기 쉽고, 다공질막을 투과하기 어려워져서, 다공질막에 머물러 버린다. 도 1과 비교하면. 조대한 오염 성분(201) 및 미세한 오염 성분(202)이 다공질막을 더럽혀 버려, 여과 능력을 장시간에 걸쳐 유지하기 어려워진다.

[0070] 단면 구멍 직경의 평균값은 1.0nm 내지 38nm인 것이 더욱 바람직하고, 1.0 내지 36nm인 것이 특히 바람직하다. 단면 구멍의 수는 120 내지 800개/μm^2인 것이 더욱 바람직하고, 140 내지 600개/μm^2인 것이 특히 바람직하다.

[0071] 다공질막의 단면 구멍 직경은, 이하와 같이 구해진다. 관찰용 단면 시료는, 시판되고 있는 동결 조직 절편 제작용 포매제를 사용하여 포매한 다공질막을, 동결 마이크로톰을 사용하여, 저온에서 다공질막을 두께 100nm로 절편을 채취하고, 실온에서 12시간 진공 건조를 행할 수 있다. 다공질막의 최표면부의 단면을 투과형 전자 현미경(이후, 「TEM」)에서 관찰하여, 화상을 얻고, 무료 소프트 「ImageJ」를 사용하여 2치화한다. 2치화할 때는, Threshold(2치화의 역치)에서 조건: Minimum을 선택한다. 얻어진 2치화 화상에 있어서, Analyze Particles에서 Area를 선택함으로써, 각 구멍의 면적을 구하고, 각 구멍을 원으로 가정하여 산출한 직경을 단면 구멍 직경으로 한다. 단면 구멍 직경의 평균값을 구할 때는, 1000개 이상의 세공의 구멍 직경을 평균하여 구한다. 또한, 해석한 화상의 전체 면적에서 단면 구멍의 수를 제산함으로써, 단위 면적당 구멍의 수로 한다. 구멍 직경과 마찬가지로 구멍을 1000개 이상 포함하는 화상을 해석하여 산출한다.

[0072] 다공질막의 최표면부의 단면 구멍의 수를 단면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: Y가 3 내지 10개/μm^2/nm임으로써, 여과 원액 중의 조대한 오염 성분이나 제거 대상물이 다공질막 내에 침입하는 것을 방지하면서, 또한 여과 원액이 다공질막을 투과하는 유로의 수를 충분히 확보할 수 있기 때문에, 우수한 내오염성을 나타내기 쉬워 바람직하다. Y가 큰 것은, 작은 구멍이 많은 것을 의미한다. 상술한 표면 구멍에 관한 설명대로, 단면 구멍 직경이 작은 경우에는, 단면 구멍수가 적어지기 쉽고, 구멍 직경과 구멍수는 트레이드오프의 관계에 있다. 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 최표면부의 단면에 있어서도, 단면 구멍이 작음으로써 여과 원액 중의 조대한 오염 성분이나 제거 대상물이 다공질막 내에 침입하는 것을 방지하면서, 또한 단면 구멍이 많음으로써, 여과 원액이 다공질막을 투과하는 유로의 수를 충분히 확보하고, 또한 오염 성분을 분산시킬 수 있기 때문에, 우수한 내오염성을 나타내기 쉬운 것을 알아내었다. 단면 구멍수와 단면 구멍 직경이 상관 관계에 있고, 모두가 내오염성에 기여하기 때문에, 양자를 감안한 Y값을 내오염성의 지표로 하는 것이 바람직하다. 또한, 단면 구멍수가 단면 구멍 직경에 대하여 부의 상관에 있기 때문에, 단면 구멍수만을 지표로 하는 것보다도, 단면 구멍 직경으로 나눈 Y값을 지표로 하는 것이 바람직하다. 본 발명의 다공질막은, Y가 통상의 트레이드오프 관계보다도 높은 3 내지 10개/μm^2/nm임으로써, 우수한 내오염성을 나타내기 때문에 바람직하고, 4 내지 10개/μm^2/nm인 것이 더

욱 바람직하고, 5 내지 10개/μm^2/nm인 것이 특히 바람직하다.

[0073] 다공질막의 최표면부에 있어서, 단면 구멍 직경[nm]의 표준 편차가 1.0nm 내지 50nm임으로써, 다공질막에의 오염 물질의 부하를 균일하게 할 수 있고, 우수한 내오염성을 나타내기 쉬워 바람직하다. 단면 구멍 직경의 표준 편차는 1.0nm 내지 35nm인 것이 더욱 바람직하다. 단면 구멍 직경의 표준 편차는, 다공질막의 단면을 관찰한 TEM 화상을 상술한 바와 같이 2치화하여 해석함으로써 각 단면 구멍 직경의 데이터를 얻어, 표준 편차를 산출할 수 있다.

[0074] 다공질막의 표면부의 표면 구멍 직경[nm]의 표준 편차가 0.5 내지 5.0nm임으로써, 다공질막에의 오염 물질의 부하를 균일하게 할 수 있고, 우수한 내오염성을 나타내기 쉬워 바람직하다. 표면 구멍 직경의 표준 편차는, 작을수록 구멍 직경의 변동이 작지만, 0.5 내지 4.0nm인 것이 더욱 바람직하고, 0.5 내지 3.0nm인 것이 더욱 바람직하다. 표면 구멍 직경의 표준 편차는, 다공질막의 표면을 관찰한 SEM 화상을 상술한 바와 같이 2치화하여 해석함으로써 각 표면 구멍 직경의 데이터를 얻고, 표준 편차를 산출할 수 있다.

[0075] <다공질막의 제조 방법에 대해서>

[0076] 본 발명의 다공질막은, 공정 (A): 고분자를 용매에 용해시켜 고분자 용액을 얻는 공정과, 그 후에, 공정 (B): 고분자 용액을 비용매 중에서 응고시켜 다공질막을 형성하는 다공질막의 형성 공정을 포함하고, 공정 (A)에서 얻어지는 고분자 용액 중에 있어서, 용해된 고분자의 전체 원자 분자 동력학 계산으로 산출되는 자기 확산 계수 [m^2/sec]가 0.8×10^{-11} m^2/sec 내지 1.6×10^{-11} m^2/sec이며, 공정 (B)에서 사용하는 비용매가 90 내지 100중량%의 물을 포함하며, 또한 비용매의 온도를 6℃ 내지 45℃로 하는 제조 방법으로 얻을 수 있다.

[0077] 공정 (A)에서 사용되는 고분자의 종류는 특별히 한정되지는 않지만, 구체예로서는, 폴리술폰계 수지, 폴리에테르술폰계 수지, 폴리불화비닐리덴계 수지, 나일론, 셀룰로오스아세테이트 혹은 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 등의 셀룰로오스에스테르, 지방산비닐에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리아세트산비닐, 폴리비닐피롤리돈, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 혹은 폴리메타크릴산메틸 등의 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르의 중합체, 혹은 이들의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0078] 특히, 다공질막을 장기간 여과에 사용하기 위해서는, 축적한 오염 성분을 정기적으로 약품 세정하는 것이 바람직하고, 특히 내약품성이 우수한 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 폴리불화비닐리덴계 수지란, 불화비닐리덴의 단독 중합체 또는 불화비닐리덴의 공중합체를 말한다. 여기서 불화비닐리덴의 공중합체란, 불화비닐리덴 잔기 구조를 갖는 폴리머를 말한다. 불화비닐리덴 잔기 구조를 갖는 폴리머는, 전형적으로는 불화비닐리덴 모노머와, 그 이외의 불소계 모노머 등의 공중합체이다. 그러한 불소계 모노머로서는, 예를 들어 불화비닐, 4불화에틸렌, 6불화프로필렌 또는 3불화염화에틸렌을 들 수 있다. 상기 불화비닐리덴의 공중합체에 있어서는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않을 정도로, 상기 불소계 모노머 이외의 에틸렌 등이 공중합되어 있어도 상관없다.

[0079] 폴리불화비닐리덴계 수지는, 다공질막의 중량을 100%로 했을 때, 50중량% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 60중량% 이상 포함하는 것이 특히 바람직하다. 고분자의 중량 평균 분자량은 5 내지 100만Da임으로써, 후술하는 자기 확산 계수를 비교적 늦은, 적합한 범위로 제어하기 쉬워 바람직하다. 또한, 고분자는 복수종을 혼합하여 사용해도 된다. 용매는 양용매를 포함하는 것이 바람직하다. 여기서 「양용매」란, 60℃ 이하의 저온 영역에서도 고분자를 5중량% 이상 용해시킬 수 있는 용매를 말한다. 양용매로서는, 예를 들어 N-메틸-2-피롤리돈(이후, 「NMP」), 2-피롤리돈(이후, 「2P」), ε-카프로락탐(이후, 「ε-CL」), 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 메틸에틸케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 테트라메틸요소 혹은 인산트리메틸 또는 그것들의 혼합 용매를 들 수 있다. 양용매는 용매의 내에서 40중량% 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하고, 60중량% 이상 포함하는 것이 특히 바람직하다. 양용매를 많이 포함함으로써, 고분자 용액 중에서 고분자쇄가 넓어지고, 후술하는 자기 확산 계수를 비교적 늦은, 적합한 범위로 제어하기 쉽기 때문에 바람직하다

[0080] 여기서, 공정 (B)의 「비용매」란, 비용매를 비점까지 고온으로 해도, 고분자를 용해도 팽윤도 시키지 않는 용매를 말한다. 비용매로서는, 예를 들어 물, 헥산, 펜탄, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 4염화탄소, o-디클로로벤젠, 트리클로로에틸렌, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 펜탄디올, 헥산디올 혹은 저분자량의 폴리에틸렌글리콜 등의 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 지방족 다가 알코올, 방향족 다가 알코올, 염소화탄화수소, 또는 기타 염소화 유기 액체 혹은 그것들의 혼합 용매를 들 수 있다.

[0081] 고분자 용액에 있어서의 고분자의 농도(중량%)는, 자기 확산 계수를 적합한 범위로 제어하기 위해서, 얽힘 농도 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 구체적으로는 10 내지 40 중량%가 바람직하고, 12 내지 30중량%가 더욱 바람직하고, 15 내지 25중량%가 특히 바람직하다. 고분자의 농도는 10중량% 이상이 자기 확산 계수를 비교적 늦게 할 수 있고, 다공질막 내의 구멍이 미세하면서 또한 다량으로 존재하는 상태에서 응고할 수 있는 것을 알아내었다. 고분자 농도는 12중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 특히 바람직하다. 또한, 고분자의 농도는 40중량% 이하임으로써, 다공질막에 있어서의 고분자가 차지하는 비율을 저감시킬 수 있어, 구멍의 수를 충분히 확보할 수 있다. 고분자 농도는 30중량% 이하가 보다 바람직하고, 25중량% 이하가 특히 바람직하다.

[0082] 공정 (B)의 고분자 용액을 비용매 중에서 응고시켜 다공질막을 형성하는 다공질막 형성 공정은, 소위, 비용매 유기 상분리에 의한 다공질막의 형성 공정이다. 고분자 용액이 비용매와 접촉하면, 고분자가 용매 중에 다 녹지 않아, 고분자를 많이 포함하는 상과, 용매를 많이 포함하는 상으로 상분리되고, 각 상은 주위의 동일상과 합일하면서 조대화되어 간다.

[0083] 도 4는, 공정 (B)의 다공질막의 형성 과정을 모식도로 나타낸 것이다. 도 4의 (a)로부터 (f)의 순으로, 고분자 용액 중에서 상분리가 진행되고, 고분자의 농도가 높은 개소(고분자를 많이 포함하는 상(301))이 조대화되어 간다. 이 상분리 및/또는 조대화 과정에 있어서, 용매와 비용매의 교환이 진행되고, 비용매의 농도가 일정 이상 높아지면, 고분자가 응고되고, 다공질막의 구조가 고정화된다. 이 때, 용매를 많이 포함하는 상(302)이 다공질막의 구멍이 된다.

[0084] 발명자들은 예의 검토를 계속한 결과, 본 발명의 다공질막 제조에 있어서, 고분자의 자기 확산 계수를 비교적 낮은 범위인 $0.8\times10^{-11}m^2$/sec 내지 $1.6\times10^{-11}m^2$/sec로 함으로써, 과도한 상분리 및 조대화의 진행을 억제하고, 고분자를 많이 포함하는 상(301) 및 용매를 많이 포함하는 상(302)이 각각 미세하면서 또한 다량으로 존재하는 상태에서 응고할 수 있는 것을 알아내었다. 자기 확산 계수가 $0.8\times10^{-11}m^2$/sec 이상임으로써, 고분자와 용매가 상분리되기에 충분한 확산 계수를 갖고, 세공을 형성하기 쉽다. 상분리되기 어려울 정도로 고분자의 확산이 느린 경우, 세공은 형성되기 어렵다. 자기 확산 계수가 $1.6\times10^{-11}m^2$/sec 이하임으로써, 과도한 상분리 및 조대화의 진행을 억제하고, 세공의 합일을 억제하여 미세 구멍을 많이 형성하기 쉽다. 즉, 고분자의 자기 확산 계수를 적절하게, 비교적 낮은 범위로 제어함으로써, 미세 구멍을 많이 갖는 다공질막을 형성할 수 있다. 자기 확산 계수는 $0.8\times10^{-11}m^2$/sec 내지 $1.4\times10^{-11}m^2$/sec인 것이 더욱 바람직하고, $0.8\times10^{-11}m^2$/sec 내지 $1.1\times10^{-11}m^2$/sec인 것이 더욱 바람직하다.

[0085] 자기 확산 계수는 전체 원자 분자 동력학 계산에 의해 결정하는 방법을 들 수 있다. 전체 원자 분자 동력학 계산은, 분자 집단계의 운동 방정식을 구성 원자 모두에 대하여 하나씩 풂으로써, 각각의 원자의 궤적을 구하는 방법이다. 먼저, 실제로 사용하는 고분자 농도(중량%)가 되도록 고분자 용액계를 제작한다. 이 때 모델 고분자쇄 1개를, 분자량이 800 내지 6000이며, 또한 실제로 사용하는 고분자의 중량 평균 분자량의 1/200 내지 1/5가 되도록 모델링한다. 분자 동력학 계산에서 사용하는 포텐셜 파라미터에는, DREIDING[S.L.Mayo, B.D.Olafson, W.A.Goddard III, J.Phys.Chem.94, 8897(1990).], GAFF[J.Wang, R.M.Wolf, J.W.Caldwell, P.A.Kollman, D.A.Case, J.Comput.Chem.25, 1157(2004)], OPLS-AA[W.L.Jorgensen, D.S.Maxwell, Julian Tirado-Rives, J.Am.Chem.Soc.118, 11225(1996)], CHARMM[B.R.Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D.Olafson, D.J.States, S.Swaminathan, M.Karplus, J.Comput.Chem.4, 187(1983)] 등 공지된 파라미터를 사용할 수 있지만, 용액계의 응집 상태를 나타내는 물리량인 밀도나 응집 에너지를 재현하는 파라미터가 바람직하다.

[0086] 발명자들이 응집 상태의 재현성에 대하여 검토한 결과, GAFF 또는 OPLS-AA를 사용하는 것이 특히 바람직한 것을 알았다. 또한 Nose-Hoover법[Hoover, W.G.Phys.Rev.A, 31, 1695(1985).]에 의해 온도를 25℃로, Andersen의 방법[H.C.Andersen, J.Chem.Phys.72, 2384(1980)]에 의해 압력을 1bar로 제어함으로써 압력·온도 일정 앙상블을 구성한다. 이 때, 근거리의 Lennard-Johns 상호 작용은, 1.0nm로부터 스위치 펑션을 적용하고, 1.2nm로 컷오프함으로써 취급하고, 장거리의 정전 상호 작용은 Particle Mesh Ewald법으로 계산한다. 압력·온도 일정 앙상블로, 밀도가 일정해질 때까지 분자 동력학 계산을 실시한 후, 평균의 밀도가 되도록 유닛 셀 길이를 조정하고, 온도 일정 앙상블로 11ns의 추가 계산을 행한다. 10ns의 궤적을 사용하여, 고분자의 각 원자의 평균 제곱 변위(MSD)를 구하고, 하기 식 (4)로부터 고분자의 자기 확산 계수를 산출한다. 이 때, D의 산출에 사용하는 MSD와 t의 범위는, log(MSD)을 log(t)로 나눈 값이 0.9 내지 1.1의 범위에 있는 것을 확인한다. 복수종의 고분자를 혼합하여 고분자 용액으로 하는 경우, 각 고분자의 자기 확산 계수를, 고분자의 중량%를 기초로 가중 평

균한 값을 고분자 용액 중의 고분자의 자기 확산 계수로 한다.

[0087] $D=MSD/6t$ ····· 식 (4)

[0088] D: 자기 확산 계수 t: 시간.

[0089] 본 발명의 다공질막 제조에 있어서, 응고에 사용하는 비용매가 90 내지 100중량%의 물을 포함함으로써, 응고가 빠르고, 고분자 용액에 있어서의 자기 확산 계수가, 상분리 및 조대화의 속도에 영향을 주기 쉽다. 즉, 고분자 용액에 있어서의 자기 확산 계수를 비교적 낮은 범위로 제어하는 효과를 얻기 쉽다. 또한, 비용매의 온도가 6℃ 내지 45℃임으로써, 응고가 빠르고, 고분자 용액에 있어서의 자기 확산 계수가, 상분리 및 조대화의 속도에 영향을 주기 쉽다. 비용매의 온도는 10℃ 내지 35℃인 것이 더욱 바람직하고, 15℃ 내지 30℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0090] 본 발명의 다공질막 제조에 관하여, 상술한 공정 (A)에 있어서, 상기 용매는 수소 결합 도너성 및 수소 결합 억셉터성을 갖는 분자량 500Da 이하의 수소 결합성 용매를 포함하고, 고분자의 자기 확산 계수를 적절한 범위로 제어하기 쉬워 바람직하다. 수소 결합 도너성을 갖는다는 것은, 정으로 분극한 수소 원자를 갖는 것을 의미하고, 구체적으로는 히드록시기(OH기), 카르복실기(COOH기), 아미노기(NH기) 등을 갖는 것을 가리킨다. 수소 결합 억셉터성을 갖는다는 것은, 고립 전자쌍을 갖는 것을 의미하고, 구체적으로는 카르보닐기, 알콕시기, 시아노기 등을 갖는 것을 가리킨다. 용매가 수소 결합 도너성 및 수소 결합 억셉터성임으로써, 용매-용매간의 수소 결합에 의한 상호 작용이 강하고, 용매화 및 고분자의 움직임을 억제하고, 고분자의 자기 확산 계수를 비교적 늦은, 적합한 범위로 제어하기 쉽다. 수소 결합 도너성 및 수소 결합 억셉터성의 용매는, 특별히 한정되지는 않지만, 구체예로서는, 2P, ε-CL, 1,3-디메틸요소, N-메틸아세트아미드, 히단토인, 2-이미다졸리디논, DL-피로글루탐산 등을 들 수 있다.

[0091] 상술한 공정 (A)에 있어서, 용해되는 고분자는 수소 결합 도너성 및/또는 수소 결합 억셉터성을 갖는 고분자를 포함함으로써, 고분자의 자기 확산 계수를 적절한 범위로 제어하기 쉬워 바람직하다. 고분자가 수소 결합 도너성 및/또는 수소 결합 억셉터성임으로써, 수소 결합 도너성 및 수소 결합 억셉터성을 갖는 용매와 수소 결합에 의해 상호 작용하고, 고분자의 자기 확산 계수를 비교적 늦은, 적합한 범위로 제어하기 쉽기 때문이다. 수소 결합 도너성 및/또는 수소 결합 억셉터성을 갖는 고분자는, 다공질막 중, 10중량% 내지 50중량% 포함되는 것이, 고분자의 자기 확산 계수를 적절한 범위로 제어하는 관점에서 보다 바람직하다.

[0092] 또한, 상술한 공정 (A)의 용매가 포함하는 수소 결합 억셉터성 관능기의 mol수를, 수소 결합 도너성 및/또는 수소 결합 억셉터성을 갖는 고분자가 포함하는 수소 결합 도너성 관능기의 mol수로 나눈 값이, 1.0 내지 12임으로써, 고분자와 용매의 수소 결합이 적절한 범위가 되고, 고분자의 자기 확산 계수를 비교적 늦은, 적합한 범위로 제어하기 쉽다. 해당 수치는 2.0 내지 9.0인 것이 보다 바람직하고, 5.4 내지 8.0인 것이 특히 바람직하다.

[0093] 상술한 공정 (A)의 용매가 포함하는 수소 결합 도너성 관능기의 mol수를, 수소 결합 도너성 및/또는 수소 결합 억셉터성을 갖는 고분자가 포함하는 수소 결합 억셉터성 관능기의 mol수로 나눈 값이, 0.5 내지 5.0임으로써, 고분자와 용매의 수소 결합이 적절한 범위가 되고, 고분자의 자기 확산 계수를 비교적 늦은, 적합한 범위로 제어하기 쉽다. 해당 수치는 1.5 내지 2.3인 것이 보다 바람직하고, 1.8 내지 2.3인 것이 특히 바람직하다.

[0094] 본 발명의 다공질막은 다른 층을 더 구비하고 있어도 된다. 그 경우, 본 발명의 다공질막이 표면부에 배치되어 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 다공질막이 표면부에 배치되어 있음으로써, 여과 원액에 포함되는 성분이 다공질막의 내부에 침입하기 어렵고, 장기에 걸쳐 높은 투과 성능을 유지할 수 있다. 상기 다른층은, 다공질막과 겹쳐 층상을 형성하는 것이 가능한 구성 요소라면 특별히 한정은 되지 않지만, 상기 다른 층이 지지체인 것이 바람직하다. 여기서 「지지체」란, 다공질막을 물리적으로 보강하기 위한, 다공질막보다도 파단 강력이 높은 구조체를 말한다. 지지체의 파단 강력을 높이기 위해서는, 지지체의 파단 강도(단위 면적당 파단 강력)는 3MPa 이상인 것이 바람직하고, 10MPa 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한 다른 층과 본 발명의 다공질막이 층상으로 배치된 복합막이 중공사상인 경우에는, 지지체의 파단 강력은 300gf 이상인 것이 바람직하고, 800gf 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0095] **실시예**

[0096] 이하에, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이들에 의해 한정되는 것은 전혀 아니다. 먼저, 측정 방법과 평가 방법을 이하에 나타낸다.

[0097] (i) 공극률의 측정

[0098] 다공질막의 표면부를 시판되고 있는 동결 마이크로톰으로 채취하여 관찰에 사용하였다. 마이크로톰으로는 다공질막을 일정한 이동 거리에서 움직이게 한 후에, 날을 다공질막에 접촉시켜 절단할 수 있다. 증류수 중에 침지시킨 다공질막을, 동결 마이크로톰(Leica사제; Jung CM3000)을 사용하여 -20℃에서 동결시키고, 다공질막의 표면에 수직인 방향으로 날을 설치하였다. 먼저, 이동 거리를 30㎛ 간격으로 날에 근접시켜 다공질막을 1회 절삭하여 절편을 얻었다. 절편은 25℃에서 12시간, 진공 건조시켰다. 다공질막의 단면을 SEM(HITACHI제; SU-1510)에서, 다공질막의 두께 방향으로 10㎛마다의 영역을 연속적으로 관찰하고, 각 영역의 공극률을 구하였다. 공극률을 구할 때에, 다공질막의 단면을 관찰한 SEM에서 얻은 화상을, 무료 소프트 「ImageJ」를 사용하여 2치화하였다. 2치화할 때는, Subtract Background에서 1pixel로서 Create Background한 후, Threshold(2치화의 역치)에서 조건: Persentile를 선택하였다. 얻어진 2치화 화상에 있어서, Analyze Particles에서 Area를 선택함으로써, 세공부의 면적을 구하고, 다공질막의 관찰 영역의 전체 면적으로 제산하여, 백분율로서 공극률을 산출하였다.

[0099] (ii) 투과 계수

[0100] 다공질막으로 25℃의 순수를 전량 여과하여, 식 (2)에 기초하여 투과 계수: k[m^2]를 구하였다. 여기서, 막 면적: A[m^2]는 여과 원액과 접하는 다공질막 표면의 면적을 사용하였다. 또한, 압력: P[Pa]는 상술한 막간 차압을 사용하였다. 여기서, 투과 계수는 다공질막의 가장 치밀한 표면부의 두께[m]를 가미하고, 10㎛의 두께로 산출한 값이다.

[0101] $k=8.76\times Q/A/P\times 10^{-15}$ ····· 식 (2).

[0102] (iii) 세공 비용적, 비표면적의 측정

[0103] 다공질막의 표면부를 시판되고 있는 동결 마이크로톰(Leica사제; Jung CM3000)으로 채취하여 사용하였다. 증류수 중에 침지시킨 다공질막을, 동결 마이크로톰(Leica사제; Jung CM3000)을 사용하여 -20℃에서 동결시키고, 다공질막의 표면에 평행한 방향으로 날을 설치하였다. 먼저, 이동 거리를 0.5㎛ 간격으로 날에 근접시켜 다공질막을 1회 절삭하였다. 그 후, 이동 거리를 10㎛로 하고, 추가로 1회 절삭함으로써, 표면으로부터 두께 10 내지 10.5㎛의 표면부를 채취하였다. 얻어진 표면부의 절편을 시판되고 있는 질소 흡착 측정 장치(마이크로트랙 벨사제; BELSORP-miniII)를 사용하여 BET법으로 세공 비용적: V[m^3/g]와, 비표면적 S[m^2/g]를 측정하였다.

[0104] (iv) 곡로율

[0105] (i)에서 구한 공극률 중, 다공질막의 표면으로부터 두께 10㎛의 영역의 값을 사용하여, (ii), (iii)에서 구한 투과 계수, 세공 비용적, 비표면적을 식 (1)에 대입하여 곡로율: R을 산출하였다.

[0106] $R=(\varepsilon/2k)^{1/2}\cdot V/S$ ····· 식 (1).

[0107] (v) 중량 평균 분자량 4만Da의 덱스트란 제거율의 평가 방법

[0108] 덱스트란(Aldrich사제; 중량 평균 분자량 4만Da)을 1000ppm 증류수에 혼합하여, 덱스트란 수용액을 조제하였다. 조제한 덱스트란 수용액을 25℃에서 다공질막에 막간 차압 10kPa가 되도록 공급하고, 크로스 플로 선속도 1.0m/sec로 십자류 여과하여, 투과액을 샘플링하였다. 투과액을 샘플링한 타이밍에서 다공질막에 공급한 덱스트란 수용액(원액)을 샘플링하였다. 투과액과 원액의 굴절률을 측정하고, 식 (3)에 기초하여 제거율: T(%)를 구하였다.

[0109] T={(원액의 굴절률)-(투과액의 굴절률)}/(원액의 굴절률)×100 · · · · 식 (3).

[0110] (vi) 표면부의 표면 구조(구멍 직경, 수, 표준 편차)

[0111] 다공질막을 25℃에서 12시간, 진공 건조시킨 후, SEM(가부시키가이샤 히타치 하이테크놀러지즈제; S-5500)을 사용하여, 3만 내지 10만배의 배율로 관찰하였다. 다공질막의 표면을 관찰한 SEM에서 얻은 화상을, 무료 소프트 「ImageJ」를 사용하여 2치화하였다. 2치화할 때는, Subtract Background에서 1pixel로서 Create Background한 후, Threshold(2치화의 역치)에서 조건: RenyiEntropy를 선택하였다. 얻어진 2치화 화상에 있어서, Analyze Particles에서 Area를 선택함으로써, 각 표면 구멍의 면적을 구하고, 각 표면 구멍을 원으로 가정하여 산출한 직경을 표면 구멍 직경으로 하였다. 표면 구멍 직경의 평균값을 구할 때는, 구멍 1000개 이상의 표면 구멍 직경을 평균하여 구하였다. 마찬가지로, 각 표면 구멍 직경의 데이터로부터 표준 편차를 구하였다. 표면

구멍의 수는, 관찰한 영역의 전체 면적으로 제산하고, 단위 면적당 표면 구멍의 수로 하였다.

[0112] (vii) 최표면부의 단면 구조(나노 그물눈 구조의 유무, 구멍 직경, 수, 표준 편차)

[0113] 시판되고 있는 동결 조직 절편 제작용 포매제(티슈·테크사제; O.C.T. 컴파운드)를 사용하여 포매한 다공질막을, 클라이오 울트라미크로톰(Leica제; FC7)을 사용하여, -40℃에서 다공질막을 표면과 수직인 방향으로 100nm의 두께의 절편을 채취하고, 실온에서 12시간 진공 건조를 행하였다. 다공질막의 최표면부의 단면을 TEM(니혼 덴시사제; JEM-1400Plus)에서 관찰하여, 화상을 얻고, 무료 소프트 「ImageJ」를 사용하여 2치화하였다. 2치화할 때는, Threshold(2치화의 역치)에서 조건: Minimum을 선택하였다. 얻어진 2치화 화상에 있어서, Analyze Particles에서 Area를 선택함으로써, 각 단면 구멍의 면적을 구하고, 각 단면 구멍을 원으로 가정하여 산출한 직경을 단면 구멍 직경으로 하였다.

[0114] 단면 구멍 직경의 평균값을 구할 때는, 단면 구멍 1000개 이상의 단면 구멍 직경을 평균하여 구한다. 또한, 해석한 영역의 전체 면적으로 단면 구멍의 수를 제산함으로써, 단위 면적당 단면 구멍의 수로 하였다. 이 때, 표면 구멍 직경과 마찬가지로 구멍 1000개 이상을 포함하는 화상을 해석하여 산출한다. 마찬가지로, 각 단면 구멍 직경의 데이터로부터 표준 편차를 구하였다. 다공질막의 표면부 중, 표면으로부터 두께 2㎛까지의 최표면부에, 최표면부의 단면에 있어서의 단면 구멍 직경[nm]의 평균값이 1nm 내지 99nm이며, 또한 단면 구멍의 수가 100개/μm^2 내지 1000개/μm^2인 그물눈 구조를 갖고 있었을 경우, 나노 그물눈 구조를 갖고 있다고 판정하였다.

[0115] (viii) 고분자의 자기 확산 계수

[0116] 자기 확산 계수는 전체 원자 분자 동력학 계산에 의해 결정하였다. 실제로 사용하는 고분자 농도(중량%)가 되도록 고분자 용액계를 제작하였다. 이 때 모델 고분자쇄 1개를, 분자량이 800 내지 6000이며, 또한 실제로 사용하는 고분자의 중량 평균 분자량의 1/200 내지 1/5가 되도록 모델링하였다. 분자 동력학 계산에서 사용하는 포텐셜 파라미터에는, GAFF2를 사용하였다. 온도를 25℃로, 압력을 1bar로 제어함으로써 압력·온도 일정 앙상블을 구성하였다. 이 때, 근거리의 Lennard-Johns 상호 작용은, 1.0nm로부터 스위치 평션을 적용하고, 1.2nm로 컷오프함으로써 취급하고, 장거리의 정전 상호 작용은 Particle Mesh Ewald법으로 계산하였다. 압력·온도 일정 앙상블로, 밀도가 일정해질 때까지 분자 동력학 계산을 실시한 후, 평균의 밀도가 되도록 유닛 셀 길이를 조정하고, 온도 일정 앙상블로 11ns의 추가 계산을 행하였다. 10ns의 궤적을 사용하여, 고분자의 각 원자의 평균 제곱 변위(MSD)를 구하고, 하기 식 (4)로부터 자기 확산 계수를 산출하였다. 이 때, D의 산출에 사용하는 MSD와 t의 범위는, log(MSD)을 log(t)로 나눈 값이 0.9 내지 1.1의 범위에 있는 것을 확인하였다. 복수종의 고분자를 혼합하여 고분자 용액으로 하는 경우, 각 고분자의 자기 확산 계수를, 고분자의 중량%를 기초로 가중 평균한 값을 고분자 용액 중의 고분자의 자기 확산 계수로 하였다.

[0117] $D=MSD/6t$ ····· 식 (4)

[0118] D: 자기 확산 계수 t: 시간.

[0119] (ix) 젤라틴 수용액의 여과 평가 방법

[0120] 젤라틴(니쓰타 젤라틴사제; 젤라틴 실버)을 1000ppm 증류수에 혼합하여, 젤라틴 수용액을 조제하였다. 조제한 젤라틴 수용액을 60℃에서 다공질막에 막간 차압 120kPa가 되도록 공급하고, 크로스 플로 선속도 1.0m/sec로 십자류 여과하여, 투과액을 샘플링하였다. 투과액을 샘플링한 타이밍에서 다공질막에 공급한 젤라틴 수용액(원액)을 샘플링하였다. 투과액과 원액의 굴절률을 측정하고, 식 (5)에 기초하여 제거율(%): $T_{젤라틴}$을 구하였다. 또한, 투과액량이 20L/m^2가 되었을 때의 여과 유속(L/m^2/h)을 산출하였다.

[0121] $T_{젤라틴}$={(원액의 292nm의 흡광도)-(투과액의 292nm의 흡광도)}/(원액의 292nm의 흡광도)×100 · · · 식 (5).

[0122] (x) 사과 과즙의 여과 평가 방법

[0123] 사과 과즙(유겐가이샤 이치류우사제; 완숙 사과 쥬스)을 25℃에서 다공질막에 막간 차압 100kPa가 되도록 공급하고, 전량 여과하여 투과액을 샘플링하였다. 투과액을 샘플링한 타이밍에서 다공질막에 공급한 사과 과즙(원액)을 샘플링하였다. 투과액과 원액의 탁도를 측정하고, 식 (6)에 기초하여 제거율(%): $T_{사과}$를 구하였다. 또한, 투과액량이 6L/m^2가 되었을 때의 여과 유속을 산출하였다.

[0124] $T_{사과}$={(원액의 탁도)-(투과액의 탁도)}/(원액의 탁도)×100 · · · 식 (6).

[0125] (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법

[0126] 화학 공장의 폐수(TOC; 30mg/L, 탁도; 11NTU)를 25℃에서 다공질막에 막간 차압 100kPa가 되도록 공급하여 전량 여과하고, 투과액량을 측정하였다. 투과액량이 28L/m^2가 되었을 때, 막간 차압 150kPa가 되도록 역여과 투과량이 3L/m^2가 될 때까지 역여과를 실시하였다. 여과와 역여과를 반복해서 행하고, 여과 개시 직후의 여과 유속(F1)과, 단위 면적당 투과액량이 400L/m^2 이상이 된 후의 여과 개시 직후의 여과 유속(F2)에 있어서, 여과 유속의 비(F2/F1)를 산출하고, 여과 유속의 초기비로 하였다. 여과 유속의 초기비는 1에 가까울수록 초기의 특성이 유지되고 있으며, 장시간의 사용 후에도 다공질막은 막히기 어렵고, 양호한 여과를 유지할 수 있는 기준은 0.50 이상이다.

[0127] (실시예 1)

[0128] 다공질막은 이하의 제법으로 얻은 지지체를 포함하는 중공사 다공질막을 사용하였다. 38질량%의 PVDF(쿠레하사제; KF1300, 중량 평균 분자량 35만Da)와, 62질량%의 γ-부티로락톤을 혼합하여, 160℃에서 용해시키고, 지지막 원액을 조제하였다. 이 지지막 원액을, 85질량% γ-부티로락톤 수용액을 중공부 형성 액체로서 수반시키면서 이중관 구금으로부터 토출하였다. 토출한 지지막 원액을, 구금에 30mm 하방에 설치한 온도 20℃의 85질량% γ-부티로락톤 수용액이 들어간 냉각욕 중에서 응고시키고, 구상 구조를 갖는 중공사상의 지지체를 제작하였다.

[0129] 12질량%의 PVDF1(아르케마사제; “Kynar”(등록 상표) 710, 중량 평균 분자량 18만Da), 4.8질량%의 셀룰로오스디아세테이트(이스트만사제; CA-398-3), 2.4질량%의 셀룰로오스트리아세테이트(이스트만사제; CA-436-80S), 68.8질량%의 NMP, 12질량%의 2P를 혼합하여 120℃에서 4시간 교반하고, 표 1에 나타내는 조성비의 고분자 용액을 조제하였다.

[0130] 이어서, 상기 중공사상의 지지체의 외표면에, 고분자 용액을 10m/min으로 균일하게 도포하였다(두께 50㎛). 폴리머 용액을 도포한 지지체를 10m/min으로 넘겨 받아, 도포로부터 1초 후에, 25℃의 증류수의 응고욕에 10초 침지하도록 통과시켜 응고시키고, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다. 얻어진 다공질막의 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀하였다. 다공질막의 최표면부의 단면을 TEM에서 관찰한 화상을 도 5에 나타낸다. 단면 구멍 직경과 단면 구멍의 수로부터, 나노 그물눈 구조를 갖고 있다고 판정하였다. 얻어진 다공질막의 곡로율: R은 4.9, 덱스트란 제거율: T는 72%, 표면 구멍의 수: 444개/$㎛^2$, 표면 구멍의 수를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X는 62개/$㎛^2$/nm로 양호하였다.

[0131] 또한, (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서, 장시간 안정성을 평가한 바, 투과액량이 400L/m^2 후(F2)와 여과 개시 직후(F1)의 여과 유속의 초기비(F2/F1)는 0.63이었다. 장시간의 사용 후에도 여과 유속을 유지할 수 있었다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0132] (실시예 2)

[0133] 실시예 1의 제막에 있어서, 고분자 용액에 있어서의 2P를 ε-CL로 변경한 것 이외에는, 마찬가지로 제막하여 다공질막을 얻었다. 다공질막의 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀하였다. 얻어진 다공질막의 곡로율: R은 4.1, 덱스트란 제거율: T는 65%, 표면 구멍의 수: 291개/$㎛^2$, 표면 구멍의 수를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X는 33개/$㎛^2$/nm로 양호하였다. (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서, 여과 유속의 비(F2/F1)는 0.58이며, 장시간의 사용 후에도 여과 유속을 유지할 수 있었다.

[0134] (실시예 3)

[0135] 실시예 1의 제막에 있어서, 고분자 용액에 있어서의 조성비를 표 1에 기재된 대로 변경한 것 이외에는, 마찬가지로 제막하여 다공질막을 얻었다. 다공질막의 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀하였다. 얻어진 다공질막의 곡로율: R은 5.9, 덱스트란 제거율: T는 72%, 표면 구멍의 수: 329개/$㎛^2$, 표면 구멍의 수를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X는 46개/$㎛^2$/nm로 양호하였다. (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서, 여과 유속의 비(F2/F1)는 0.55이며, 장시간의 사용 후에도 여과 유속을 유지할 수 있었다.

[0136] (실시예 4)

[0137] 실시예 1의 제막에 있어서, 고분자 용액에 있어서의 조성비를 표 1에 기재된 대로 변경한 것 이외에는, 마찬가지로 제막하여 다공질막을 얻었다. 다공질막은 나노 그물눈 구조를 갖고 있었다. 다공질막의 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀하였다. 얻어진 다공질막의 곡로율: R은 4.9, 덱스트란 제거율: T는 69%, 표면 구멍의 수: 420개/μm^2, 표면 구멍의 수를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X는 58개/μm^2/nm로 양호하였다. (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서, 여과 유속의 비(F2/F1)는 0.62이며, 장시간의 사용 후에도 여과 유속을 유지할 수 있었다.

[0138] (실시예 5)

[0139] (ix) 젤라틴 수용액의 여과 평가 방법을 사용하여, 다공질막의 여과성을 평가하였다. 다공질막은 실시예 1을 대표하여 사용하였다. 젤라틴 수용액의 여과를 행한 바, 젤라틴의 제거율: $T_{젤라틴}$은 65%, 여과 유속은 70L/m^2/h로 양호하였다. 젤라틴액의 여과 평가 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, 평가에 사용한 다공질막의 곡로율: R은 4.9, 덱스트란 제거율: T는 72%, 표면 구멍의 수: 444개/μm^2, 표면 구멍의 수를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X는 62개/μm^2/nm였다.

[0140] (실시예 6)

[0141] (x) 사과 과즙의 여과 평가 방법을 사용하여, 다공질막의 여과성을 평가하였다. 다공질막은 실시예 1을 대표하여 사용하였다. 사과 과즙의 여과를 행한 바, 사과 과즙의 제거율: $T_{사과}$는 99.9%, 여과 유속은 37L/m^2/h로 양호하였다. 사과 과즙액의 여과 평가 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, 평가에 사용한 다공질막의 곡로율: R은 4.9, 덱스트란 제거율: T는 72%, 표면 구멍의 수: 444개/μm^2, 표면 구멍의 수를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X는 62개/μm^2/nm였다.

[0142] (비교예 1)

[0143] 실시예 1의 제막에 있어서, 고분자 용액에 있어서의 용매를 모두 NMP로 하고, 조성비를 변경한 것 이외에는, 마찬가지로 제막하여 다공질막을 얻었다. 다공질막의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 다공질막은 나노 그물눈 구조를 갖지 않았다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀했지만, 표면 구멍의 수와 덱스트란 제거율: T는 조건을 만족시키지 않았다. (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서, 여과 유속의 초기비(F2/F1)는 0.45이며, 장시간의 사용 후에 여과 유속이 절반 이하로 저하되었다.

[0144] (비교예 2)

[0145] 비교예 1의 제막에 있어서, 고분자 용액에 있어서의 PVDF1을 PVDF2(아르케마사제: HSV900, 용융 점도 4700Pa·s)로 하고, 조성비를 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 제막하여 다공질막을 얻었다. 다공질막의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀했지만, 표면 구멍의 수와 덱스트란 제거율: T는 조건을 만족시키지 않았다. (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서, 여과 유속의 초기비(F2/F1)는 0.40이며, 장시간의 사용 후에 여과 유속이 크게 저하되었다.

[0146] (비교예 3)

[0147] 비교예 1의 제막에 있어서, 고분자 용액에 있어서의 PVDF1을 PVDF3(솔베이사제: Solef9009)으로 한 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 제막하여 다공질막을 얻었다. 다공질막의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 다공질막은 나노 그물눈 구조를 갖지 않았다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀했지만, 표면 구멍의 수와 곡로율: R과 덱스트란 제거율: T는 조건을 만족시키지 않았다. (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서, 여과 유속의 초기비(F2/F1)는 0.40이며, 장시간의 사용 후에 여과 유속이 크게 저하되었다.

[0148] (비교예 4)

[0149] Synder사제: ST막을 비교예 4에 있어서의 다공질막으로 하였다. 다공질막의 최표면부의 단면을 TEM에서 관찰한 화상을 도 6에 나타낸다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 다공질막은 나노 그물눈 구조를 갖지 않았다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀했지만, 표면 구멍의 수와 곡로율: R과 덱스트란

제거율: T는 조건을 만족시키지 않았다. (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서는, 투과액량이 현저하게 적고, 여과 유속을 측정하는 것이 곤란하여 측정 하한 이하였다. 표면 구멍의 수가 작고, 또한 덱스트란 제거율: T가 과대하기 때문에, 여과 유속이 극단적으로 낮아졌다고 생각된다.

[0150] (비교예 5)

[0151] 비교예 3의 제막에 있어서, 고분자 용액에 있어서의 조성비를 변경한 것 이외에는, 마찬가지로 제막하여 다공질막을 얻었다. 2P의 조성비는 30질량%로 하였다. 다공질막의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀했지만, 표면 구멍의 수와 곡로율: R과 덱스트란 제거율: T는 조건을 만족시키지 않았다. (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서, 여과 유속의 초기비(F2/F1)는 0.45이며, 장시간의 사용 후에 여과 유속이 크게 저하되었다.

[0152] (비교예 6)

[0153] 실시예 1의 제막에 있어서, 고분자 용액에 있어서의 2P를 γ-부티로락톤으로 변경한 것 이외에는, 마찬가지로 제막하여 다공질막을 얻었다. 다공질막의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀했지만, 표면 구멍 직경의 평균값과 곡로율: R과 덱스트란 제거율: T는 조건을 만족시키지 않았다. (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서, 여과 유속의 초기비(F2/F1)는 0.40이며, 장시간의 사용 후에 여과 유속이 크게 저하되었다.

[0154] (비교예 7)

[0155] (ix) 젤라틴 수용액의 여과 평가 방법을 사용하여, 다공질막의 여과성을 평가하였다. 다공질막은 비교예 1을 대표하여 사용하였다. 젤라틴 수용액의 여과를 행한 바, 젤라틴의 제거율: $T_{젤라틴}$은 63%, 여과 유속은 58L/m^2/h로 낮고, 충분한 여과를 할 수 없었다. 또한, 평가에 사용한 다공질막의 표면 구멍의 수는 196개/$㎛^2$, 곡로율: R은 6.4, 덱스트란 제거율: T는 55%였다.

[0156] (비교예 8)

[0157] (x) 사과 과즙의 여과 평가 방법을 사용하여, 다공질막의 여과성을 평가하였다. 다공질막은 비교예 4를 대표하여 사용하였다. 사과 과즙의 여과를 행한 바, 사과 과즙의 제거율: $T_{사과}$는 99.9%, 여과 유속은 4L/m^2/h로, 여과 유속이 낮고, 불량하였다. 또한, 평가에 사용한 다공질막의 표면 구멍의 수는 관찰 하한 이하, 곡로율: R은 66.9, 덱스트란 제거율: T는 99.9%였다. 표면 구멍의 수가 작고, 또한 덱스트란 제거율: T가 과대하기 때문에, 여과 유속이 현저하게 낮아졌다고 생각된다.

[0158] (비교예 9)

[0159] 12질량%의 PVDF3(솔베이사제: Solef9009), 7질량%의 셀룰로오스트리아세테이트: CTA(가부시키가이샤 다이셀제; LT-35), 81질량%의 NMP를 혼합하여 120℃에서 4시간 교반하고, 고분자 용액을 조제하였다.

[0160] 이어서, 상기 중공사상의 지지체의 외표면에, 고분자 용액을 10m/min으로 균일하게 도포하였다(두께 50㎛). 폴리머 용액을 도포한 지지체를 10m/min으로 넘겨 받아, 도포로부터 1초 후에, 15℃의 증류수의 응고욕에 10초 침지하도록 통과시켜 응고시키고, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다. 얻어진 다공질막의 평가 결과를 표 5에 나타낸다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀하였다. 얻어진 다공질막의 곡로율: R은 6.0, 덱스트란 제거율: T는 71%, 표면 구멍의 수: 49개/$㎛^2$, 표면 구멍의 수를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X는 6개/$㎛^2$/nm이며, 단면 구멍 직경과 단면 구멍의 수로부터, 나노 그물눈 구조를 갖고 있지 않다고 판정하였다. (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서, 여과 유속의 초기비(F2/F1)는 0.42이며, 장시간의 사용 후에 여과 유속이 크게 저하되었다.

[0161] (비교예 10)

[0162] 비교예 1의 제막에 있어서, 응고욕 온도를 6℃로 변경한 것 이외에는, 마찬가지로 제막하여 다공질막을 얻었다. 다공질막의 평가 결과를 표 5에 나타낸다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀하였다. 얻어진 다공질막의 곡로율: R은 13.2, 덱스트란 제거율: T는 70%, 표면 구멍의 수: 78개/$㎛^2$, 표면 구멍의 수를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X는 10개/$㎛^2$/nm이며, (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에

서, 여과 유속의 초기비(F2/F1)는 0.37이며, 장시간의 사용 후에 여과 유속이 크게 저하되었다.

[0163] (비교예 11)

[0164] 20질량%의 폴리에테르술폰: PES(스미카 엑셀사제: 5900P), 4.1질량%의 폴리비닐피롤리돈: PVP(닛폰 쇼쿠바이사제; K-30), 4.1질량%의 폴리에틸렌글리콜: PEG(와코 쥰야쿠사제: PEG300), 35.9질량%의 2P, 35.9질량%의 NMP를 혼합하여 120℃에서 4시간 교반하고, 고분자 용액을 조제하였다.

[0165] 이어서, 상기 중공사상의 지지체의 외표면에, 고분자 용액을 10m/min으로 균일하게 도포하였다(두께 50㎛). 폴리머 용액을 도포한 지지체를 10m/min으로 넘겨 받아, 도포로부터 1초 후에, 25℃의 증류수의 응고욕에 30초 침지하도록 통과시켜 응고시키고, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다. 얻어진 다공질막의 평가 결과를 표 5에 나타낸다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀하였다. 얻어진 다공질막의 덱스트란 제거율: T는 24%, 표면 구멍의 수: 2개/μm^2, 표면 구멍의 수를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X는 0.01개/μm^2/nm이며, (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서는, 투과액량이 현저하게 적고, 여과 유속을 측정하는 것이 곤란하여 측정 하한 이하였다. 표면 구멍의 수가 작고, 또한 덱스트란 제거율: T가 낮기 때문에, 여과 유속이 극단적으로 낮아졌다고 생각된다.

[0166] (비교예 12)

[0167] 10질량%의 2아세트산셀룰로오스: CDA(다이셀사제: L-70), 4.1질량%의 폴리비닐피롤리돈: PVP(닛폰 쇼쿠바이사제; K-30), 4.1질량%의 폴리에틸렌글리콜: PEG(와코 쥰야쿠사제: PEG300), 40.9질량%의 2P, 40.9질량%의 NMP를 혼합하여 120℃에서 4시간 교반하고, 고분자 용액을 조제하였다.

[0168] 이어서, 상기 중공사상의 지지체의 외표면에, 고분자 용액을 10m/min으로 균일하게 도포하였다(두께 50㎛). 폴리머 용액을 도포한 지지체를 10m/min으로 넘겨 받아, 도포로부터 1초 후에, 25℃의 증류수의 응고욕에 30초 침지하도록 통과시켜 응고시키고, 삼차원 그물눈 구조를 갖는 다공질막을 형성하였다. 얻어진 다공질막의 평가 결과를 표 5에 나타낸다. 다공질막은 표면으로부터 두께 10㎛까지의 표면부가, 내부보다 치밀하였다. 얻어진 다공질막의 덱스트란 제거율: T는 43%, 표면 구멍의 수: 9개/μm^2, 표면 구멍의 수를 표면 구멍 직경의 평균값으로 나눈 값: X는 0.4개/μm^2/nm이며, (xi) 공장 폐수의 여과 평가 방법에서, 여과 유속의 초기비(F2/F1)는 0.47이며, 장시간의 사용 후에 여과 유속이 크게 저하되었다.

[0169] 도 10에, 실시예와 비교예에 대하여 자기 확산 계수와 여과 유속의 초기비(F2/F1)의 관계를 나타낸다. 실시예와 비교예로부터 자기 확산 계수가 0.8×10^{-11} m^2/sec 내지 1.6×10^{-11} m^2/sec인 범위에서 여과 유속의 초기비가 0.50 이상이 되고, 장시간 운전 후에도 양호한 여과 성능을 유지하고 있었다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
제막 조건	고분자 용액의 조성	wt%	PVDF1/CTA/CDA/NMP/2P =12/2.4/4.8/68.8/12	PVDF1/CTA/CDA/NMP/ε-CL =12/2.4/4.8/68.8/12	PVDF1/CTA/CDA/NMP/2P =12/3.6/3.6/68.8/12	PVDF1/CTA/CDA/NMP/2P =12/2.1/5.1/68.8/12
	수소 결합성의 용매	-	2P	ε-CL	2P	2P
	수소 결합성의 고분자	-	CTA, CDA	CTA, CDA	CTA, CDA	CTA, CDA
	용매의 억셉터수/ 고분자의 도너수	mol/mol	7.2	5.4	9.6	6.8
	용매의 도너수/ 고분자의 억셉터수	mol/mol	2.2	1.7	2.1	2.2
	수소 결합성 고분자/전체 고분자	wt%	38	38	38	38
	차기 확산 계수	$\times 10^{-11}$ m^2/sec	1.0	1.0	1.2	-
	비용매의 온도	℃	25	25	25	25
다공질막의 특성	공극률:ε	%	64	65	64	64
	투과 계수:k	$\times 10^{-17}$ m^2	2.0	1.6	1.4	2.0
	세공 비용적:V	$\times 10^{-8}$ m^3/g	8.3	4.7	8.3	8.3
	비표면적:S	m^2/g	21.4	16.7	21.4	21.4
	곡로율:R	-	4.9	4.1	5.9	4.9
	체거율:T	%	72	65	72	69
	표면 구멍 직경의 평균값	㎚	7.2	8.9	7.2	7.2
	표면 구멍의 수	개/μm^2	444	291	329	420
	표면 구멍 직경의 평균값:X	개/μm^2/㎚	62	33	46	58
	단면 구멍 직경의 평균값	㎚	33	-	-	36
	단면 구멍의 수	개/μm^2	175	-	-	157
	단면 구멍의 수/ 단면 구멍 직경의 평균값:Y	개/μm^2/㎚	5	-	-	4
	나노 그물눈 구조의 유무	-	있음	-	-	있음
	단면 구멍 직경의 표준 편차	㎚	25	-	-	31
	표면 구멍 직경의 표준 편차	㎚	2.5	2.3	2.5	2.6
평가 결과	여과 유속의 초기비:FZ/FI		0.63	0.58	0.55	0.62

[0170]

표 2

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
제막 조건	고분자 용액의 조성	wt%	PVDF1/CTA/CDA/NMP =12/4.0/4.0/80	PVDF2/CTA/CDA/NMP =10/3/3/84	PVDF3/CTA/CDA/NMP =12/4.0/4.0/80	청보 없음	PVDF3/CDA/NMP/P/2P =12/7/51/30	PVDF1/CTA/CDA/NMP/GBL =12/4.0/4.0/68/12
	수소 결합성의 용매	-	(대상 외)	(대상 외)	(대상 외)	청보 없음	2P	(대상 외)
	수소 결합성의 고분자	-	CTA, CDA	CTA, CDA	CTA, CDA	청보 없음	CDA	CTA, CDA
	용매의 억셉터수/고분자의 도너수	mol/mol	(대상 외)	(대상 외)	(대상 외)	청보 없음	5.0	(대상 외)
	용매의 도너수/고분자의 억셉터수	mol/mol	(대상 외)	(대상 외)	(대상 외)	청보 없음	2.5	(대상 외)
	수소 결합성 고분자/전체 고분자	wt%	40	38	40	청보 없음	58	40
	자기 확산 계수	$\times 10^{-11}$ m^2/sec	1.8	-	-	청보 없음	-	1.8
	비용매의 온도	℃	25	25	25	청보 없음	25	25
	공극률:ε	%	62	65	60	53	60	52
	투과 계수:k	$\times 10^{-17}$ m^2	2.0	1.7	1.0	0.1	1.8	1.0
	세공 비중화:V	$\times 10^{-8}$ m^3/g	14	12	10	25.7	5.9	12.4
	비표면적:S	m^2/g	27.5	25.0	20.6	18.6	17.9	23.3
	곡르율:R	-	6.4	6.6	8.4	66.9	4.3	8.7
	체거율:T	%	55	44	57	99.9	47	52
다공질막의 특성	표면 구멍 직경의 평균값	nm	15	30	10	관찰 하한 이하	20	13
	표면 구멍의 수	개/μm^2	196	176	76	관찰 하한 이하	172	250
	표면 구멍의 수/표면 구멍 직경의 평균값:X	개/μm^2/nm	13	6	8	관찰 하한 이하	9	19
	단면 구멍 직경의 평균값	nm	40	-	37	관찰 하한 이하	-	-
	단면 구멍의 수	개/μm^2	97	-	91	관찰 하한 이하	-	-
	단면 구멍의 수/단면 구멍 직경의 평균값:Y	개/μm^2/nm	2	-	2	관찰 하한 이하	-	-
	나노 그물는 구조의 유무	-	없음	-	없음	없음	-	-
	단면 구멍 직경의 표준 편차	nm	38	-	62	관찰 하한 이하	-	-
	표면 구멍 직경의 표준 편차	nm	6.0	2.3	4.1	관찰 하한 이하	1.7	6.4
평가 결과	여과 유속의 초기비:P2/ P1		0.45	0.40	0.40	측정 하한 이하	0.45	0.40

[0171]

표 3

			실시예 5	비교예 7
평가 결과	표면 구멍의 수	개/μm^2	444	196
	곡로율:R	–	4. 9	6. 4
	제거율:T	%	72	55
	젤라틴 제거율: $T_{젤라틴}$	%	65	63
	여과 유속	L/m^2/h	70	58

[0172]

표 4

			실시예 6	비교예 8
평가 결과	표면 구멍의 수	개/μm^2	444	관찰 하한 이하
	곡로율:R	–	4. 9	66. 9
	제거율:T	%	72	99. 9
	사과 과즙 제거율: $T_{사과}$	%	99. 9	99. 9
	여과 유속	L/m^2/h	37	4

[0173]

표 5

			비교예 9	비교예 10	비교예 11	비교예 12
제막 조건	고분자 용액의 조성	wt%	PVDF3/CTA/NMP =12/7/81	PVDF1/CTA/CDA/NMP =12/4.0/4.0/80	PES/PVP/PEG/2P/NMP =20/4.1/4.1/35.9/35.9	CDA/PVP/PEG/2P/NMP =10/4.1/4.1/40.9/40.9
	수소 결합성의 용매	-	(대상 외)	(대상 외)	2P	2P
	수소 결합성의 고분자	-	CTA	CTA, CDA	없음	CDA
	용매의 억셉터수/고분자의 도너수	mol/mol	(대상 외)	(대상 외)	(대상 외)	11.8
	용매의 도너수/고분자의 억셉터수	mol/mol	(대상 외)	(대상 외)	(대상 외)	5.9
	수소 결합성 고분자/전체 고분자	wt%	37	40	(대상 외)	100
다공질막의 특성	자기 확산 계수	$\times 10^{-11}$ m^2/sec	-	1.8	-	0.7
	비용매의 온도	℃	15	6	25	25
	공극률:ε	%	66	62	-	-
	투과 계수:k	$\times 10^{-17}$ m^2	1.7	0.5	0.3	1.7
	세공 비용적:V	$\times 10^{-8}$ m^3/g	7.1	14	-	-
	비표면적:S	m^2/g	16.4	27.5	-	-
	곡로율:R	-	6.0	13.2	-	-
	제거율:T	%	71	70	24	43
	표면 구멍 직경의 평균값	nm	8.2	8.0	227	22
	표면 구멍의 수	개/μm^2	49	78	2	9
	표면 구멍의 수/표면 구멍 직경의 평균값:X	개/μm^2/nm	6	10	0.01	0.4
	단면 구멍 직경의 평균값	nm	38	-	-	-
	단면 구멍의 수	개/μm^2	92	-	-	-
	단면 구멍의 수/단면 구멍 직경의 평균값:Y	개/μm^2/nm	2	-	-	-
	나노 그물눈 구조의 유무	-	없음	-	-	-
	단면 구멍 직경의 표준 편차	nm	63	-	-	-
	표면 구멍 직경의 표준 편차	nm	2.8	1.9	99	11.9
평가 결과	여과 유속의 초기비:F2/F1		0.42	0.37	측정 하한 이하	0.47

[0174]

부호의 설명

[0175] 101: 다공질막

102: 표면부

103: 내부

201: 조대한 오염 성분

202: 미세한 오염 성분

300: 고분자 용액

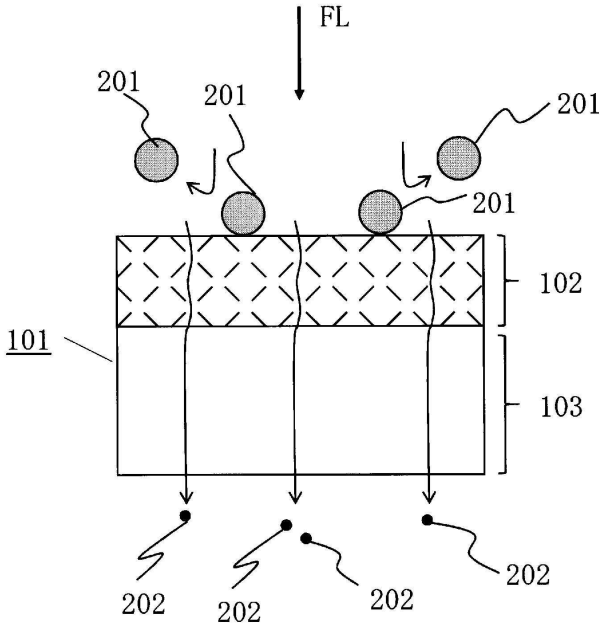
301: 고분자를 많이 포함하는 상

302: 용매를 많이 포함하는 상

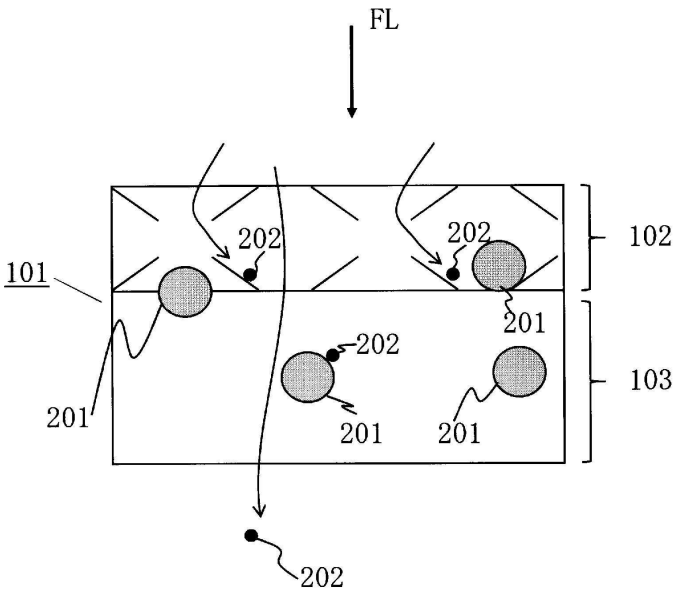
FL: 여과 방향

도면

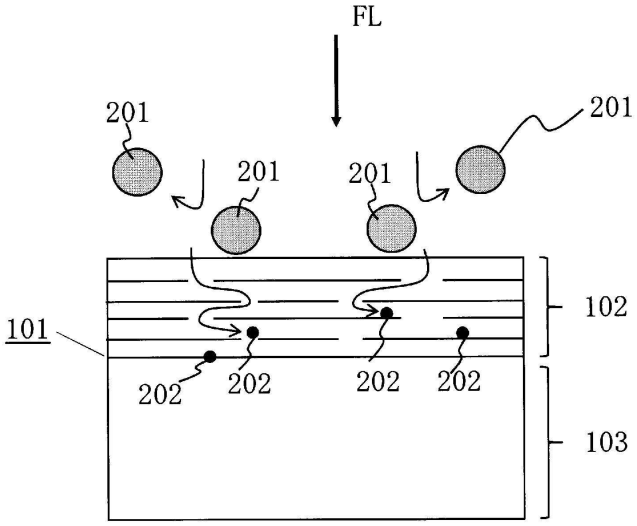
도면1



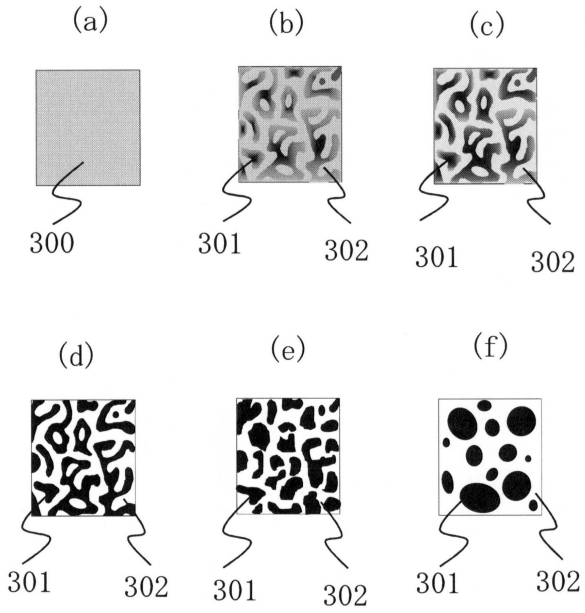
도면2



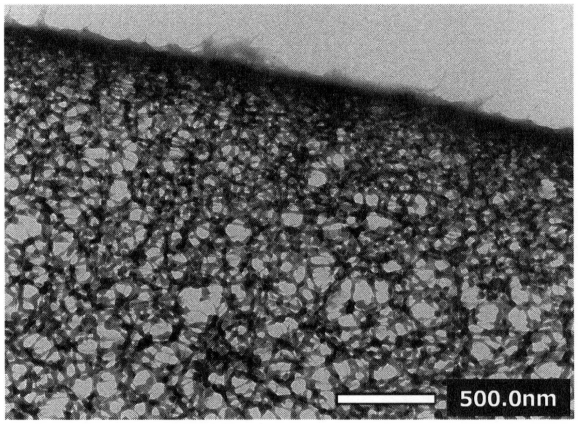
도면3


FL
201
201
201
201
201
101
102
103
202
202
202
202

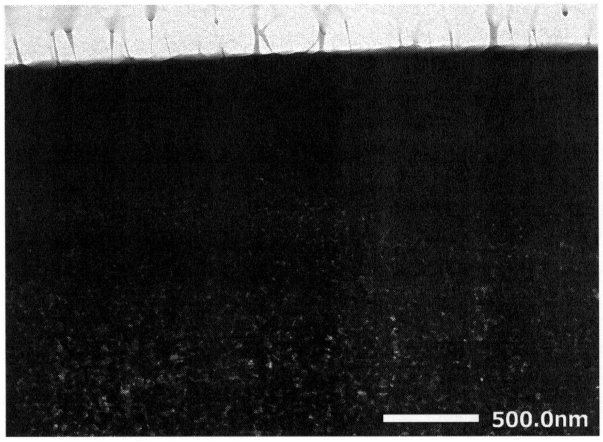
도면4


(a)
(b)
(c)
300
301
302
301
302
(d)
(e)
(f)
301
302
301
302
301
302

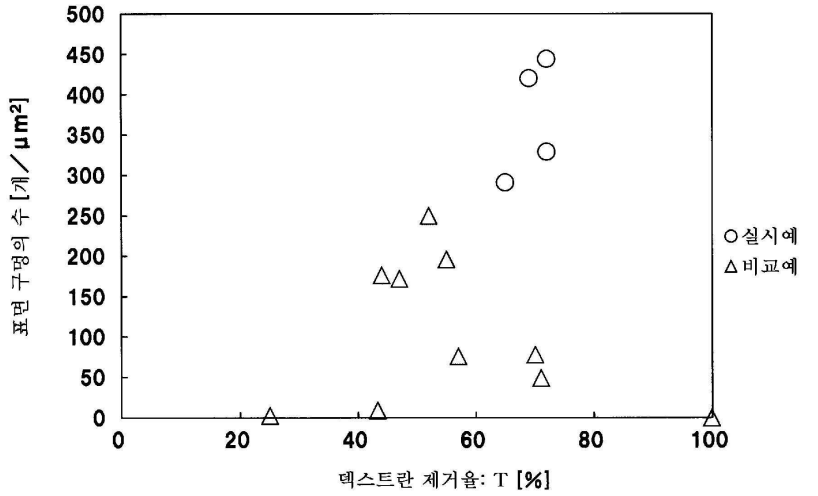
도면5


500.0nm

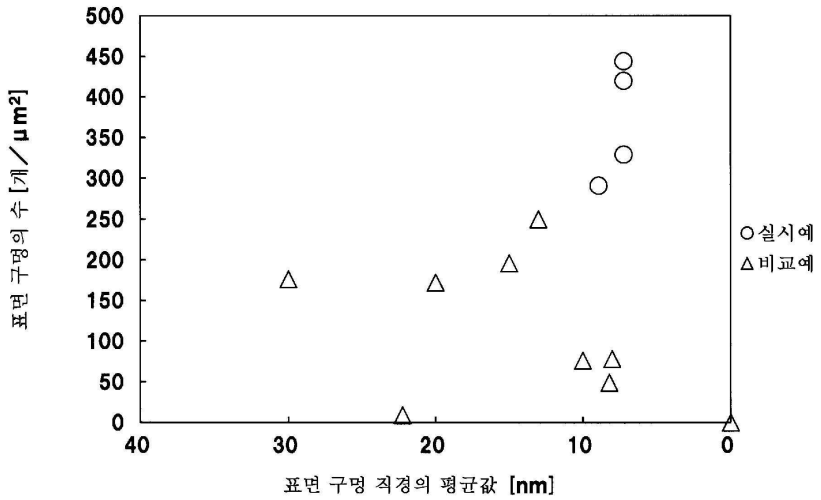
도면6


500.0nm

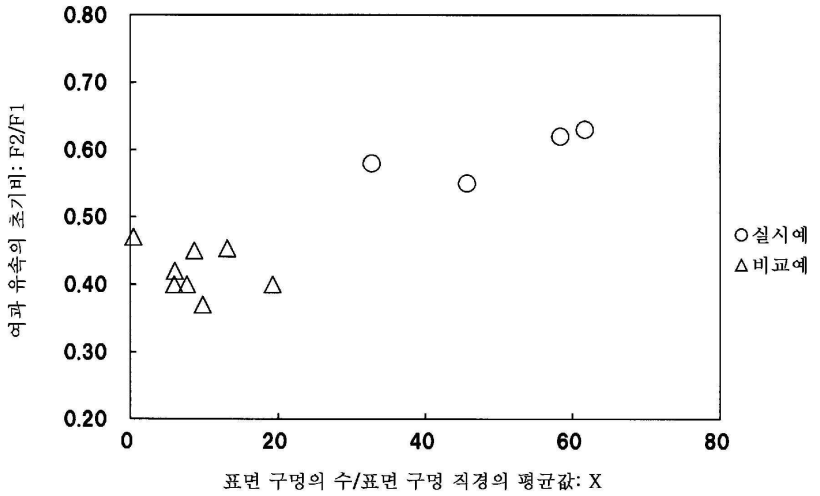
도면7


표면 구멍의 수 [개／μm²]
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
20
40
60
80
100
덱스트란 제거율: T [%]
○실시예
△비교예

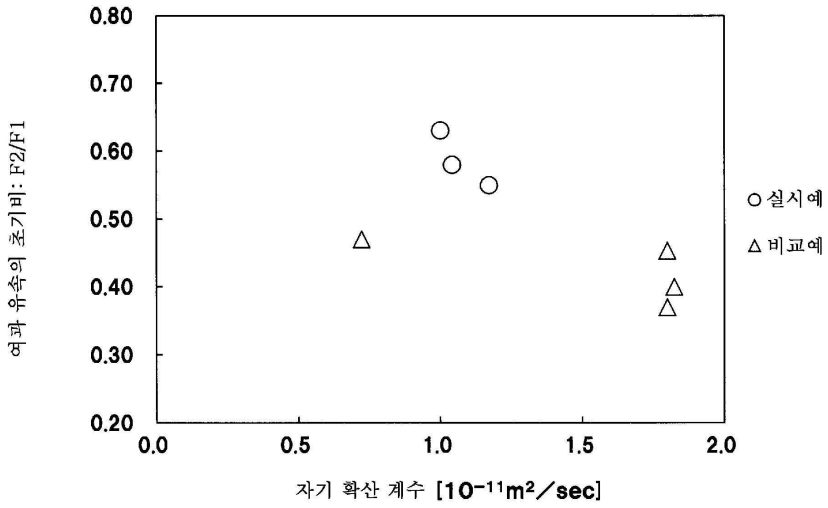
도면8


표면 구멍의 수 [개／μm²]
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
40
30
20
10
0
표면 구멍 직경의 평균값 [nm]
○실시예
△비교예

도면9


0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0
20
40
60
80
여과 유속의 초기비: F2/F1
표면 구멍의 수/표면 구멍 직경의 평균값: X
○실시예
△비교예

도면10


0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
여과 유속의 초기비: F2/F1
자기 확산 계수 [10⁻¹¹m²/sec]
○실시예
△비교예