



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0019099
(43) 공개일자 2023년02월07일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01D 69/10</i> (2006.01) <i>B01D 61/14</i> (2006.01)
 <i>B01D 61/18</i> (2006.01) <i>B01D 69/12</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01D 69/107</i> (2022.08)
 <i>B01D 61/145</i> (2022.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7041197
 (22) 출원일자(국제) 2021년05월24일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2022년11월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/019654
 (87) 국제공개번호 WO 2021/241514
 국제공개일자 2021년12월02일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2020-094340 2020년05월29일 일본(JP)
 JP-P-2020-198370 2020년11월30일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 도레이 카부시카가이샤
 일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메 1-1</p> <p>(72) 발명자
 가토, 사토시
 일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1반 1고 도레이 카부시카가이샤 시가 지교쥬 내
 니시구치, 요시키
 일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1반 1고 도레이 카부시카가이샤 시가 지교쥬 내
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 장수길, 홍미란, 박보현</p> |
|--|--|

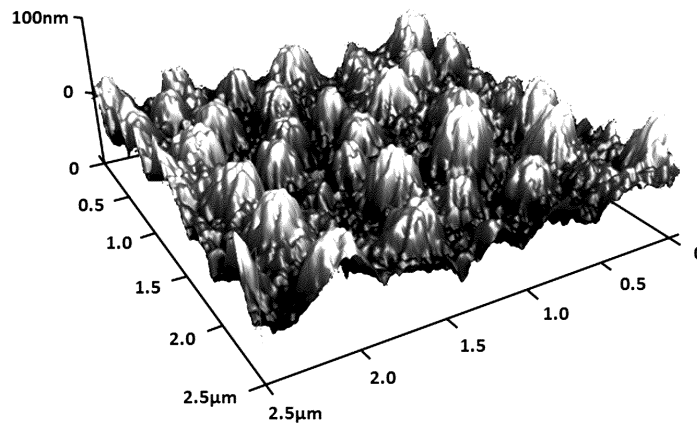
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **다공질막 및 복합막**

(57) 요약

본 발명은 적어도 한쪽의 표면에 볼록부와 오목부를 구비하는 요철 구조를 갖고, 상기 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 상기 볼록부의 평균 수밀도가 $4.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이 하이고, 상기 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 상기 볼록부의 평균 수밀도가 $1.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상인, 다공질막을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 61/147 (2022.08)

B01D 61/18 (2013.01)

B01D 69/1213 (2022.08)

(72) 발명자

후루노, 슈지

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반
1고 도레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 내

오가타, 마사미

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반
1고 도레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 내

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 한쪽의 표면에 볼록부와 오목부를 구비하는 요철 구조를 갖고,

상기 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 상기 볼록부의 평균 수밀도가 $4.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이하이고,

상기 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 상기 볼록부의 평균 수밀도가 $1.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상인, 다공질막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 상기 볼록부의 평균 수밀도가 $1.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이하인, 다공질막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 요철 구조를 갖는 층의 두께가 1 내지 $500\mu\text{m}$ 인, 다공질막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면이 폴리머를 포함하는, 다공질막.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 폴리머가 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머인, 다공질막.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 폴리불화비닐리덴계 수지로서, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는, 다공질막.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, GPC-MALS(다각도 광산란 검출기를 구비한 겔 침투 크로마토그래프)로 측정된 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 과 상기 폴리머의 절대 분자량 M_w 로부터, 하기 식 1로 근사하여 결정되는, 상기 폴리머에 대한 a의 값이 0.27 내지 0.39이며, 또한 b의 값이 0.22 내지 0.60인, 다공질막.

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \dots \text{(식 1)}$$

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 a의 값이 0.29 내지 0.33이며, 또한 상기 b의 값이 0.43 내지 0.50인, 다공질막.

청구항 9

제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 계면 활성제를 포함하는, 다공질막.

청구항 10

제9항에 있어서, 폴리옥시알킬렌 구조, 지방산 에스테르 구조 및 수산기를 갖는 계면 활성제를 포함하는, 다공질막.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면의 평균 공경이 0.01 내지 0.1 μm 이고, 단경 60 μm 이상의 매크로 보이드가 존재하는, 다공질막.

청구항 12

제11항에 있어서, 단경 80 μm 이상의 매크로 보이드가 존재하는, 다공질막.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 3차원 그물눈 구조를 갖는, 다공질막.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 다공질막과, 다른 층을 구비하는, 복합막.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 다른 층이 지지체인, 복합막.

청구항 16

한외 여과 또는 정밀 여과용인, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 다공질막 또는 제14항 혹은 제15항에 기재된 복합막.

청구항 17

제16항에 있어서, 막 분리 활성 오니 처리용인, 다공질막 또는 복합막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공질막 및 복합막에 관한 것이다.

배경 기술

[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.

[0003] 상술한 바와 같이 다양하게 사용되는 다공질막에서는, 투과가 저지된 현탁물 등의 성분이 막면 및 막내에 퇴적, 경우에 따라서는 흡착되어, 막의 세공을 폐색하는 파울링이라고 불리는 현상이 생긴다. 이 현상은, 막 성능을 본질적으로 저하시키기 때문에, 파울링을 저감·방지하는 것이 매우 중요하다. 막에 대한 파울링을 방지하는 방법으로서, 막 소재를 친수성으로 하는 방법이 일반적이다. 예를 들어 특허문헌 1에는, 막 소재를 친수성으로 함으로써 물과의 친화성을 높임과 함께 소수성인 미생물이나 토니류의 흡착을 억제하는 기술이 개시되어 있다.

[0004] 또한, 막 구조의 관점에서, 일반적으로 표면을 가능한 한 평활하게 함으로써 오염의 부착을 억제할 수 있다고 생각된다. 특허문헌 2에는, 표면 요철을 적게 함으로써 파울링을 감소하는 기술이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평06-343843호 공보
- (특허문헌 0002) 미국 특허 출원 공개 제2003/36085호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나, 하천수나 지하수 등의 자연수나 폐수 처리에서 활성 오니를 함유하는 원액을 처리하는 경우 등, 원액이 다성분인 경우에는 막 소재를 친수성으로 해도, 또한 막 표면을 평활하게 해도, 충분한 파울링 방지 효과를 얻지 못하는 경우가 많다.
- [0007] 그래서 본 발명은 우수한 저파울링성과 투수성을 양립하는 다공질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 다음의 (1) 내지 (17)을 특징으로 하는 것이다.
- [0009] (1) 적어도 한쪽의 표면에 볼록부와 오목부를 구비하는 요철 구조를 갖고,
- [0010] 상기 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 상기 볼록부의 평균 수밀도가 $4.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이하이고,
- [0011] 상기 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 상기 볼록부의 평균 수밀도가 $1.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상인, 다공질막.
- [0012] (2) 상기 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 상기 볼록부의 평균 수밀도가 $1.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이하인, 상기 (1)에 기재된 다공질막.
- [0013] (3) 상기 요철 구조를 갖는 층의 두께가 1 내지 $500\mu\text{m}$ 인, 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 다공질막.
- [0014] (4) 상기 표면이 폴리머를 포함하는, 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 다공질막.
- [0015] (5) 상기 폴리머가 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 하는 폴리머인, 상기 (4)에 기재된 다공질막.
- [0016] (6) 상기 폴리불화비닐리덴계 수지로서, 분지 폴리불화비닐리덴계 수지를 포함하는, 상기 (5)에 기재된 다공질막.
- [0017] (7) GPC-MALS(다각도 광산란 검출기를 구비한 겔 침투 크로마토그래프)로 측정된 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 과 상기 폴리머의 절대 분자량 M_w 로부터, 하기 식 1로 근사하여 결정되는, 상기 폴리머에 대한 a의 값이 0.27 내지 0.39이며, 또한 b의 값이 0.22 내지 0.60인, 상기 (4) 내지 (6) 중 어느 하나에 기재된 다공질막.
- [0018] $\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \dots$ (식 1)
- [0019] (8) 상기 a의 값이 0.29 내지 0.33이며, 또한 상기 b의 값이 0.43 내지 0.50인, 상기 (7)에 기재된 다공질막.
- [0020] (9) 계면 활성제를 포함하는, 상기 (4) 내지 (8) 중 어느 하나에 기재된 다공질막.
- [0021] (10) 폴리옥시알킬렌 구조, 지방산 에스테르 구조 및 수산기를 갖는 계면 활성제를 포함하는, 상기 (9)에 기재된 다공질막.
- [0022] (11) 상기 표면의 평균 공경이 0.01 내지 $0.1\mu\text{m}$ 이고,
- [0023] 단경 $60\mu\text{m}$ 이상의 매크로 보이드가 존재하는, 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 기재된 다공질막.
- [0024] (12) 단경 $80\mu\text{m}$ 이상의 매크로 보이드가 존재하는, 상기 (11)에 기재된 다공질막.
- [0025] (13) 3차원 그물눈 구조를 갖는, 상기 (1) 내지 (12) 중 어느 하나에 기재된 다공질막.
- [0026] (14) 상기 (1) 내지 (13) 중 어느 하나에 기재된 다공질막과, 다른 층을 구비하는, 복합막.
- [0027] (15) 상기 다른 층이 지지체인, 상기 (14)에 기재된 복합막.
- [0028] (16) 한외 여과 또는 정밀 여과용인, 상기 (1) 내지 (13) 중 어느 하나에 기재된 다공질막 또는 상기 (14) 혹은

(15)에 기재된 복합막.

[0029] (17) 막 분리 활성 오니 처리용인, 상기 (16)에 기재된 다공질막 또는 복합막.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 우수한 저파울링성 및 투수성의 양쪽이 달성된 다공질막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 다공질막 표면의 원자간력 현미경 화상의 일례를 도시하는 도면이다.

도 2는 「3차원 그물눈 구조」를 예시하는, 다공질막의 확대 화상을 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하에, 본 발명의 실시 형태에 대하여 도면을 참조하면서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다. 본 명세서에 있어서, 질량 기준의 비율(백분율, 부 등)은 중량 기준의 비율(백분율, 부 등)과 동일하다.

[0033] (다공질막)

[0034] 본 실시 형태에 관한 다공질막은, 적어도 한쪽의 표면에 볼록부와 오목부를 구비하는 요철 구조를 갖고, 당해 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 볼록부의 평균 수밀도가 $1.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상인 것을 필요로 한다. 이후, 본 명세서에 있어서, 이러한 요철 구조를 갖는 표면을 「특정 표면」이라고 하는 경우가 있다. 본 실시 형태에 관한 다공질막은, 예를 들어 하천수를 비롯한 자연수, 응집제나 활성 오니 등을 함유하는 물을 원액으로 하여 처리하는 데 적합하다. 이들 피처리액은 모두 다종다양한 성분을 함유하며, 또한 활성 오니의 경우에는 미생물의 사해나 대사물 등을 함유한다. 그 중에서도 다공질막의 파울링을 구성하는 성분으로서 마이크로미터 사이즈의 비교적 큰 현탁물이 존재한다. 그 때문에, 상술한 관계를 만족하는 막, 즉 다공질막 표면에 볼록부와 오목부를 구비함으로써, 파울링 생성을 억제하고, 또한 파울링이 생겼다고 해도 그 파울링을 용이하게 박리할 수 있게 된다. 본 실시 형태에 관한 다공질막에 따르면, 원액 중의 비교적 큰 입자와 다공질막의 접촉 면적을 작게 할 수 있고, 그 결과, 현탁물의 다공질막 표면으로의 부착을 방지할 수 있다. 이에 의해, 장기 안정 운전이 가능하게 된다. 보다 우수한 저파울링성을 발현하기 위해서는, 특정 표면에 있어서, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 볼록부의 평균 수밀도가 $1.5\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상인 것이 바람직하다.

[0035] 볼록부에는 구멍이 없거나, 또는 구멍이 적기 때문에, 높은 투수성을 발현하기 위해서는, 특정 표면에 있어서, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 볼록부의 평균 수밀도가 $4.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이하인 것을 필요로 한다. 특정 표면에 있어서, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 볼록부의 평균 수밀도는 $1.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 특정 표면에 있어서, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 볼록부의 평균 수밀도는 $0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 여도 된다.

[0036] 보다 높은 투수성을 발현하기 위해서는, 특정 표면에 있어서, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 볼록부의 평균 수밀도가 $4.5\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이하인 것이 바람직하다.

[0037] 다공질막의 파울링을 구성하는 성분으로서 세공 내에 침입하여 폐색되는 성분을 들 수 있다. 다공질막 표면에 적절한 높이의 볼록부와 오목부를 구비함으로써, 다공질막 표면의 흐름을 어지럽혀, 파울링 생성을 억제할 수 있다. 이에 의해, 장기 안정 운전이 가능하게 된다.

[0038] 여기서, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm 및 20nm인 각 평면에 있어서의 볼록부의 단면적은, 다공질막 샘플의 표면을, 대기 중에서 원자간력 현미경을 사용하여 콘택트 모드에서 관찰하고, $2.5\mu\text{m}$ 사방의 영역을, 무작위로 선택하여 측정된 화상으로부터 구해진다. 도 1에 예시하는 바와 같은, 상기 측정에서 얻어진 화상에 대하여, 기준 표면을 구하고, 기준 표면으로부터 높이가 50nm 및 20nm인 위치에 있어서의, 기준 표면과 평행인 방

향의 단면에서의 각 볼록부의 단면적을 산출한다.

- [0039] 또한, 기준 표면이란, 국제 규격 ISO 25178 표면 성상(면 조도 측정)에 기초하여 정의되는 평면이며, 평가 영역에 있어서, 측정 표면의 평균 높이 평면이다.
- [0040] 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm 및 20nm인 각 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 볼록부의 평균 수밀도는, 상기 볼록부의 단면적의 측정으로부터 얻어진, 기준 표면으로부터 높이가 50nm 및 20nm인 각 위치에 있어서의, 기준 표면과 평행인 방향의 단면에 있어서, 볼록부의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 볼록부를 세어, 측정 영역의 면적으로 나눈 값으로부터 산출한다.
- [0041] 본 실시 형태에 관한 다공질막은, 요철 구조를 갖는 층의 두께가 1 내지 $500\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 요철 구조를 갖는 층의 두께가 상기 하한값 이상임으로써, 다공질막의 파손을 억제할 수 있고, 오염 성분을 충분히 제거할 수 있다. 또한, 요철 구조를 갖는 층의 두께가 상기 상한값 이하임으로써, 투수량을 충분한 것으로 할 수 있다. 요철 구조를 갖는 층의 두께는, 보다 바람직하게는 5 내지 $200\mu\text{m}$ 의 범위이다. 여기서, 요철 구조를 갖는 층이란, 요철 구조를 형성하고 있는 소재와 동일한 소재로 형성되는 층을 의미한다. 환언하면, 요철 구조를 갖는 층이란, 요철 구조를 갖는 표면을 포함하고, 당해 표면과 연속해서 동일한 소재로 형성되는 범위를 의미한다. 다공질막이 1종의 소재, 예를 들어 1개의 조성의 폴리머 용액을 응고하여 형성되는 경우에는, 통상, 요철 구조를 갖는 층의 두께는 다공질막의 두께와 동일하다.
- [0042] 본 실시 형태에 관한 다공질막은, 세라믹스, 금속, 탄소 및 폴리머 등, 또는 이것들의 조합으로 형성될 수 있다. 중량·크기·유연성에 기인하는 핸들링성, 경제성의 관점에서 표면(최표면층의 층)이 폴리머를 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 표면(최표면층의 층)은 폴리머를 50질량% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0043] 폴리머로서는, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리불화비닐리텐 수지, 폴리술폰 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에테르이미드 수지 등을 사용할 수 있다. 폴리머는, 폴리불화비닐리텐계 수지를 주성분으로 하는 폴리머인 것이 보다 바람직하다. 폴리불화비닐리텐계 수지란, 불화비닐리텐 단독 중합체 또는 불화비닐리텐 공중합체를 말한다. 여기서 불화비닐리텐 공중합체란, 불화비닐리텐 잔기 구조를 갖는 폴리머를 말하며, 전형적으로는 불화비닐리텐 모노머와, 그 이외의 불소계 모노머 등의 공중합체이다. 그러한 불소계 모노머로서는, 예를 들어 불화비닐, 사불화에틸렌, 육불화프로필렌 또는 삼불화염화에틸렌을 들 수 있다. 불화비닐리텐 공중합체는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않을 정도로, 상기 불소계 모노머 이외의 에틸렌 등이 공중합되어 있어도 상관없다.
- [0044] 폴리불화비닐리텐계 수지의 중량 평균 분자량은 5만 내지 100만이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 상기 상한값 이하임으로써 다공질막의 투수성을 향상시킬 수 있고, 상기 하한값 이상임으로써 다공질막의 저파울링성을 향상시킬 수 있다. 다공질막이, 약액 세정에 노출되는 수처리 용도에 제공되는 경우, 중량 평균 분자량은 10만 이상이 바람직하고, 15만 이상이 보다 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량은 90만 이하가 바람직하고, 80만 이하가 보다 바람직하다.
- [0045] 「폴리불화비닐리텐계 수지를 주성분으로 한다」란, 다공질막을 구성하는 폴리머에서 차지하는 폴리불화비닐리텐계 수지의 비율이 50질량% 이상인 것을 말한다. 상기 비율은, 높은 내약품성을 확보하기 위해, 55질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 폴리불화비닐리텐계 수지 이외의 부성분으로서, 예를 들어 다공질막의 친수성을 제어하는 아크릴계 수지 등을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 본 실시 형태에 있어서, 폴리머는 폴리불화비닐리텐계 수지 중에서도, 분지 폴리불화비닐리텐계 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 하기 식 1의 관계로부터 결정되는, 다공질막을 구성하는 폴리머에 대한 a의 값이 0.27 내지 0.39이며, 또한 b의 값이 0.22 내지 0.60인 것이 보다 바람직하다.
- [0047] $\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \dots$ (식 1)
- [0048] 여기서 말하는 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 은 폴리머의 회전 반경, M_w 는 절대 분자량을 의미한다. 고도로 분지된 폴리불화비닐리텐계 수지를 포함함으로써, 상술한 a, b의 범위를 충족할 수 있다.
- [0049] a의 값이 0.39 이하임으로써, 폴리머의 절대 분자량 M_w 에 대하여 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 이 적절하게 작아져, 다공질막이 형성될 때 폴리머가 다공질막의 표층으로 이동하기 쉽다. 이에 의해, 다공질막의 표층의 폴리머 밀도가 상

승하고, 그에 의해 다공질막이 우수한 저과울링성을 발현하는 것으로 추측된다. 한편, a의 값이 0.27 이상임으로써, 폴리머끼리 적절하게 얽혀, 표층의 폴리머 밀도가 균질하게 되어, 더 높은 저과울링성이 발현되는 것으로 추측된다. 또한 다공질막의 표층의 폴리머 밀도의 상승에 수반하여, 내층의 폴리머 밀도는 저하되기 때문에, 우수한 저과울링성과 동시에, 높은 투수성이 발현되는 것으로 추측된다. a의 값은 0.29 내지 0.33인 것이 보다 바람직하다.

- [0050] 상기 폴리머에 대한 b의 값은, 폴리머끼리의 얽힘에 의한 표층의 폴리머 밀도의 균질화에 의해, 더 저과울링성을 높이기 위해, 0.22 내지 0.60인 것이 바람직하고, 0.43 내지 0.50인 것이 보다 바람직하다.
- [0051] 또한, 다공질막 표면에 요철 구조를 마련하기 위해, 상기 폴리머에 대한 a의 값이 0.27 내지 0.39이며, 또한 b의 값이 0.22 내지 0.60인 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 a 및 b의 값은, 다각도 광산란 검출기(이하, 「MALS」) 및 시차 굴절률계(이하, 「RI」)를 구비한, 겔 침투 크로마토그래프(이하, 「GPC」)인 GPC-MALS에 의해 측정되는, 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 과, 절대 분자량 M_w 의 관계에 기초하여 결정할 수 있다. GPC-MALS에 의한 측정은, 다공질막을 구성하는 폴리머를 용매에 용해하여 행한다. 용매에는, 폴리머의 용해성을 향상시키기 위해, 염을 첨가해도 상관없다. 폴리불화비닐리덴계 수지에 대하여 GPC-MALS에 의한 측정을 하는 경우에 있어서, 용매로서는, 예를 들어 0.1mol/L의 염화리튬을 첨가한 N-메틸-2-피롤리돈(이하, 「NMP」)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0053] GPC-MALS에 의해 측정되는, 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 과, 절대 분자량 M_w 의 관계에 대하여, 콘포메이션 플롯이라고 불리는, 폴리머의 연구에 있어서 일반적으로 사용되는 방법에 의해 하기 식 1과 같이 근사함으로써, 상기 a 및 b의 값을 결정할 수 있다. 이러한 방법은 예를 들어 「사이즈 배제 크로마토그래피」(모리 사다오 저, 교리츠 슛판 가부시키키가이샤, 초판, 1992년)에 기재되어 있는 바와 같이 일반적이다. 또한, 콘포메이션 플롯의 근사는, 검출기의 측정 범위 내로 되는 범위에서, 식 1을 양쪽 대수 그래프로 하여, 최소 제곱법을 적용하여 직선 근사하면 된다.
- [0054] $\langle S^2 \rangle^{1/2} = bM_w^a \dots$ (식 1)
- [0055] 본 실시 형태에 관한 다공질막은, 표층의 폴리머 밀도를 높여, 우수한 저과울링성을 발현시키기 위해, 특정 표면에 있어서, 표면의 평균 공경이 0.01 내지 0.1 μm 의 범위인 것이 바람직하다. 다공질막의 표면의 평균 공경은 0.02 μm 이상이 보다 바람직하고, 0.03 μm 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 다공질막의 표면의 평균 공경은 0.08 μm 이하가 보다 바람직하고, 0.06 μm 이하가 더욱 바람직하고, 0.04 μm 이하가 보다 더 바람직하다.
- [0056] 다공질막 표면의 평균 공경은 이하와 같이 측정된다.
- [0057] 다공질막의 표면을 1만배의 배율로 주사형 전자 현미경(이하, SEM)을 사용하여 관찰하고, 각 구멍의 면적으로부터, 구멍이 원인 것으로 가정하였을 때의 직경을 공경으로서 각각 산출하여, 그것들의 평균값을 표면의 평균 공경으로 할 수 있다.
- [0058] 본 실시 형태에 관한 다공질막에 있어서, 투과수가 다공질막 내를 흐를 때의 유동 저항을 저감하기 위해, 단경 60 μm 이상의 매크로 보이드가 존재하는 것이 바람직하다. 여기서, 매크로 보이드란, 다공질막에 존재하는, 단경이 10 μm 이상인 큰 공극을 말한다. 또한, 매크로 보이드는 다공질막에 있어서, 폴리머를 포함하여 형성되는 영역(층)에 존재하는 것이 바람직하다. 단경이란, 다공질막 표면과 평행 방향에 있어서의 직경을 나타낸다. 본 실시 형태에 있어서, 다공질막에 단경 70 μm 이상의 매크로 보이드가 존재하는 것이 바람직하고, 단경 80 μm 이상의 매크로 보이드가 존재하는 것이 보다 바람직하다.
- [0059] 본 실시 형태에 관한 다공질막은, 투과수가 다공질막 내를 흐를 때의 유동 저항을 저감하고, 높은 투수성을 발현시키기 위해, 매크로 보이드의 적어도 일부가 다공질막의 표면으로부터 5 μm 이내의 영역에 존재하는 것이 바람직하다. 표면으로부터 매크로 보이드의 거리는, 4 μm 이내인 것이 보다 바람직하고, 3 μm 이내인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 특정 표면에서부터 매크로 보이드까지의 거리가 상기 범위 내인 것이 보다 바람직하다.
- [0060] 투과수가 다공질막 내를 흐를 때의 유동 저항을 저감하기 위해, 본 실시 형태에 관한 다공질막의 표면으로부터 15 μm 이내의 영역에서 매크로 보이드가 차지하는 공극률은, 15% 이상인 것이 바람직하고, 25% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 특정 표면으로부터 15 μm 이내의 영역에서 매크로 보이드가 차지하는 공극률이 상기 범위 내인 것이 보다 바람직하다.

- [0061] 한편, 다공질막의 강도의 관점에서, 매크로 보이드의 크기는, 단경 300 μm 이하에 그치는 것이 바람직하다. 또한, 다공질막의 표면에서부터 매크로 보이드까지의 거리는, 표면으로부터 1 μm 이상에 그치는 것이 바람직하다. 다공질막의 표면으로부터 15 μm 이내의 영역에서 매크로 보이드가 차지하는 공극률은, 80% 이하에 그치는 것이 바람직하다.
- [0062] 투과수가 다공질막 내를 흐를 때의 유동 저항을 저감하기 위해, 본 실시 형태에 관한 다공질막 표면의 평균 공경에 대한 매크로 보이드의 단경의 비율은, 700 이상인 것이 바람직하고, 1000 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 비율은, 특정 표면의 평균 공경에 대한 매크로 보이드의 단경의 비율인 것이 보다 바람직하다.
- [0063] 여기서, 다공질막에 존재하는 매크로 보이드의 크기나 다공질막의 공극률은, 다공질막의 표면에 수직 방향인 단면을 주사형 전자 현미경(이후, 「SEM」)으로 관찰함으로써 구할 수 있다.
- [0064] 본 실시 형태에 관한 다공질막은, 폴리머끼리의 얽힘에 의한 표층의 폴리머 밀도의 균질화에 의해, 더 분리 성능을 높이기 위해, 3차원 그물눈 구조를 갖는 것이 바람직하다. 여기서 「3차원 그물눈 구조」란, 도 2에 도시하는 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 다공질막을 구성하는 폴리머가, 3차원적으로 그물눈상으로 퍼져 있는 구조를 말한다. 3차원 그물눈 구조는, 그물눈을 형성하는 폴리머로 칸막이된, 세공 및 보이드를 갖는다.
- [0065] (복합막)
- [0066] 본 실시 형태에 관한 복합막은, 본 실시 형태에 관한 다공질막과, 다른 층을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0067] 상기 다른 층은, 다공질막과 겹쳐 층상을 형성하는 것이 가능한 구성 요소이면 특별히 한정되지는 않는다. 상기 다른 층은 지지체인 것이 바람직하다. 여기서 「지지체」란, 다공질막을 지지하여 복합막에 강도를 부여하는 것이다. 지지체의 재질로서는, 유기 재료, 무기 재료 등, 특별히 한정되지는 않지만, 경량화하기 쉬운 점에서, 유기 섬유가 바람직하다. 재질은, 더욱 바람직하게는 셀룰로오스 섬유, 셀룰로오스트리아세테이트 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리에틸렌 섬유 등의 유기 섬유로 이루어지는 직포나 부직포와 같은 것이다. 그 중에서도, 재질은, 밀도의 제어가 비교적 용이하고, 제조도 용이하고 저렴한 부직포가 바람직하다.
- [0068] 지지체의 두께는, 지나치게 얇으면 복합막으로서의 강도를 유지하기 어려워지고, 또한 극단적으로 두꺼우면 투수성이 저하되는 경향이 있게 되므로, 50 μm 내지 1mm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 지지체의 두께는, 가장 바람직하게는 70 내지 500 μm 의 범위이다.
- [0069] 다공질막의 두께는 50 μm 이상이 바람직하고, 80 μm 이상이 보다 바람직하고, 100 μm 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 다공질막의 두께는 500 μm 이하가 바람직하고, 300 μm 이하가 보다 바람직하고, 200 μm 이하가 더욱 바람직하다. 다공질막이 지나치게 얇으면 지지체가 노출되고, 오염 성분이 지지체에 부착되어 여과압이 상승하거나, 세정해도 여과 성능이 충분히 회복되지 않거나 하는 경우가 있다. 또한, 다공질막이 지나치게 두꺼우면 투수량이 저하되는 경우가 있다.
- [0070] 다공질막을 형성하고 있는 수지의 일부는, 지지체의 적어도 표층부에 들어가, 그 적어도 표층부에 있어서 지지체와의 복합층을 형성하고 있는 것이 바람직하다. 지지체에 수지가 들어감으로써, 소위 앵커 효과에 의해 다공질막이 지지체에 견고하게 정착되어, 다공질막이 지지체로부터 박리되는 것을 방지할 수 있게 된다.
- [0071] 본 실시 형태에 관한 다공질막 또는 복합막은, 운전 압력을 낮게 할 수 있는 점이나 파울링의 진행을 억제할 수 있는 점에서, 25 $^{\circ}\text{C}$, 5kPa에 있어서의 순수 투수성이 0.15 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 이상인 것이 바람직하고, 0.5 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0072] (다공질막 또는 복합막의 제조 방법)
- [0073] 상술한 본 실시 형태에 관한 다공질막 또는 복합막은, 전형적으로는, 이하에 있어서 설명하는 바와 같은 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0074] 본 실시 형태에 관한 다공질막 또는 복합막은, 예를 들어 다음의 (1) 및 (2)의 공정을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0075] (1) 폴리머와, 개공제와 용매를 사용하여, 상기 폴리머를 용해시켜 폴리머 용액을 얻는 폴리머 용액 조정 공정. 여기서 폴리머는, 바람직하게는 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 한다.
- [0076] (2) 상기 폴리머 용액을, 비용매를 포함하는 응고욕 중에서 응고시켜, 다공질막을 형성하는 다공질막 형성 공정.

- [0077] 또한, 복합막을 제조하는 경우, (2)의 공정에 있어서 다른 층, 바람직하게는 지지체의 적어도 한쪽의 표면에 다공질막을 형성하는 것이 바람직하다. 즉, 우선, 전술한 지지체의 표면에, 상술한 수지(폴리머)와 개공제와 용매를 포함하는 원액(폴리머 용액)의 피막을 형성함과 함께, 그 원액을 지지체에 함침시킨다. 그 후, 해당 지지체를, 비용매를 포함하는 응고욕에 침지하여 수지를 응고시키고 함께 지지체의 표면에 다공질막을 형성한다. 원액에 비용매를 더 포함하는 것도 바람직하다. 원액의 온도는, 제막성의 관점에서, 통상 15 내지 120℃의 범위 내에서 선정하는 것이 바람직하다.
- [0078] 지지체의 밀도는 0.7g/cm³ 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.6g/cm³ 이하이다. 지지체의 밀도가 이 범위이면, 다공질막을 형성하는 수지를 받아들여, 지지체와 수지의 적당한 복합층을 형성하는 데 적합하다. 그러나, 극단적으로 저밀도로 되면 복합막으로서의 강도가 저하되는 경향이 있게 되므로, 지지체의 밀도는 0.3g/cm³ 이상인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 밀도란, 겉보기 밀도이며, 지지체의 면적, 두께와 중량으로부터 구할 수 있다.
- [0079] 개공제는, 응고욕에 침지되었을 때 추출되어, 수지층을 다공질로 하는 작용을 갖는 것이다. 개공제는, 응고욕에 대한 용해성이 높은 것이면 바람직하다. 예를 들어, 염화칼슘, 탄산칼슘 등의 무기염을 사용할 수 있다. 또한, 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리옥시알킬렌류나, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리아크릴산 등의 수용성 고분자나, 글리세린, 계면 활성제를 사용할 수 있다. 개공제는, 임의로 선택할 수 있지만, PEG를 주성분으로 하는 중합체 또는 계면 활성제가 바람직하다.
- [0080] 그 중에서도 상기 식 1의 관계로부터 결정되는, 폴리머에 대한 a의 값이 0.27 내지 0.39이며, 또한 b의 값이 0.22 내지 0.60인 폴리불화비닐리덴계 수지를 사용하는 경우, 개공제로서는, 중량 평균 분자량이 10,000 내지 50,000인 PEG를 주성분으로 하는 중합체 또는 폴리옥시알킬렌 구조, 지방산 에스테르 구조 및 수산기를 갖는 계면 활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 개공제는, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 0.01 μm^2 내지 0.10 μm^2 인 블록부의 평균 수밀도를 4.0개/ μm^2 이하, 또한 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 0.01 μm^2 내지 0.10 μm^2 인 블록부의 평균 수밀도를 1.5개/ μm^2 이상으로 하는 데 있어서 적합하다. 또한, 개공제로서는, 폴리옥시알킬렌 구조, 지방산 에스테르 구조 및 수산기를 갖는 계면 활성제를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 개공제는, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 0.01 μm^2 내지 0.10 μm^2 인 블록부의 평균 수밀도를 1.0개/ μm^2 이하, 또한 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 0.01 μm^2 내지 0.10 μm^2 인 블록부의 평균 수밀도를 1.5개/ μm^2 이상으로 하는 데 있어서 특히 적합하다.
- [0081] 폴리옥시알킬렌 구조, 지방산 에스테르 구조 및 수산기를 갖는 계면 활성제로서는, 예를 들어 모노올레산폴리에틸렌글리콜, 모노스테아르산폴리에틸렌글리콜, 모노라우르산폴리옥시에틸렌소르비탄(트윈20(Tween20)), 모노팔미트산폴리옥시에틸렌소르비탄(트윈40(Tween40)), 모노스테아르산폴리옥시에틸렌소르비탄(트윈60(Tween60)), 모노올레산폴리옥시에틸렌소르비탄(트윈80(Tween80)) 등을 들 수 있다.
- [0082] 용매는, 수지를 용해하는 것이다. 용매는, 수지 및 개공제에 작용하여 그것들이 다공질막을 형성하는 것을 촉진시킨다. 용매로서는, NMP, N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 메틸에틸케톤 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 수지의 용해성이 높은 NMP, DMAc, DMF, DMSO를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0083] 비용매는, 수지를 용해하지 않는 액체이다. 비용매는, 수지의 응고 속도를 제어하여 세공이나 매크로 보이드의 크기를 제어하도록 작용한다. 비용매로서는, 물이나, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류를 사용할 수 있다. 그 중에서도 비용매는, 폐수 처리의 용이성이나 가격의 점에서 물이나 메탄올이 바람직하다. 비용매는, 이것들을 포함하는 혼합물이어도 된다.
- [0084] 폴리머 용액 조정 공정에 있어서, 폴리머(수지)와, 개공제와 용매를 사용하여, 폴리머를 용해시켜 폴리머 용액(원액)을 얻는 것이 바람직하다. 여기서 폴리머는, 바람직하게는 폴리불화비닐리덴계 수지를 주성분으로 한다. 원액은 비용매를 포함하는 것도 바람직하다. 원액에 있어서, 수지는 5 내지 30중량%, 개공제는 0.1 내지 15중량%, 용매는 40 내지 94.9중량%, 비용매는 0 내지 20중량%의 범위 내에 있는 것이 바람직하다.
- [0085] 수지가 극단적으로 적으면 다공질막의 강도가 낮아지고, 지나치게 많으면 투수성이 저하되는 경우가 있다. 원액 중의 수지 함유량은, 보다 바람직하게는 8 내지 20중량%의 범위 내이다. 또한, 개공제는, 지나치게 적으면

투수성이 저하되고, 지나치게 많으면 다공질막의 강도가 저하되거나 하는 경우가 있다. 또한, 극단적으로 많으면 다공질막 내에 잔존하여 사용 중에 용출되어, 투과수의 수질이 악화되거나, 투수성이 변동되거나 하는 경우가 있다. 원액 중의 개공제 함유량의 보다 바람직한 범위는, 0.5 내지 10중량%이다. 또한, 용매는, 지나치게 적으면 원액이 겔화하기 쉬워지고, 지나치게 많으면 다공질막의 강도가 저하되는 경우가 있다. 원액 중의 용매 함유량은, 보다 바람직하게는 60 내지 90중량%의 범위이다.

[0086] 원액에 비용매를 첨가하면, 다공질막 표면의 세공의 크기가 균일해지기 쉽기 때문에 바람직하다. 또한, 매크로 보이드의 크기의 제어도 제어하기 쉬워진다. 단, 원액 중의 비용매의 비율이 지나치게 많으면 원액의 겔화가 일어나기 쉬워진다. 원액에 있어서, 용매는 40 내지 94.8중량%, 비용매는 0.1 내지 20중량%의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 용매가 40 내지 94.4중량%, 비용매가 0.5 내지 15중량%의 범위이다.

[0087] 다공질막 형성 공정에 있어서, 상술한 폴리머 용액(원액)을, 비용매를 포함하는 응고욕 중에서 응고시켜, 다공질막을 형성하는 것이 바람직하다. 응고욕은, 비용매, 또는 비용매와 용매를 포함하는 혼합액을 사용할 수 있다. 응고욕에 있어서, 비용매는, 원액에 비용매를 사용하는 경우에는, 적어도 80중량%로 하는 것이 바람직하다. 지나치게 적으면 수지의 응고 속도가 느려져, 표면의 공경이 커지거나, 매크로 보이드가 생성되기 어려워지거나 한다. 원액에 비용매를 사용하는 경우, 응고욕에 있어서의 비용매의 비율은, 보다 바람직하게는 85 내지 100중량%의 범위이다.

[0088] 한편, 원액에 비용매를 사용하지 않는 경우에는, 원액에 비용매를 사용하는 경우보다, 응고욕 중의 비용매의 함유량을 적게 하는 것이 바람직하며, 적어도 60중량%로 하는 것이 바람직하다. 비용매가 많으면, 수지의 응고 속도가 빨라져 다공질막의 표면은 치밀해지고, 내부에는 매크로 보이드를 생성하게 되지만, 다공질막의 표면에 미세한 균열이 발생하는 경우가 있다. 이 경우, 비용매의 함유량의 보다 바람직한 범위는, 60 내지 99중량%이다. 응고욕 중의 용매의 함유량을 조정함으로써, 다공질막 표면의 공경이나 매크로 보이드의 크기를 제어할 수 있다. 또한, 응고욕의 온도는, 극단적으로 높으면 응고 속도가 지나치게 빠르게 되고, 반대로, 극단적으로 낮으면 응고 속도가 지나치게 느리게 되므로, 통상 15 내지 80℃의 범위 내에서 선정하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 온도 범위는 20 내지 60℃이다.

[0089] 다른 층이 지지체인 복합막을 형성하는 경우에는, 다공질막 형성 공정에 있어서, 지지체의 적어도 한쪽의 표면에 다공질막을 형성하는 것이 바람직하다. 지지체에 대한 원액의 피막의 형성은, 지지체에 원액을 도포하는 것에 따르거나, 지지체를 원액에 침지하는 것에 따르거나 할 수 있다. 원액을 도포하는 경우에는, 지지체의 편면에 도포해도 상관없고, 양면에 도포해도 상관없다. 이때, 원액의 조성에 따라 다르지만, 밀도가 0.7g/cm³ 이하인 지지체를 사용하고 있으면, 지지체에 대한 원액의 적당한 함침이 행해지기 때문에 바람직하다.

[0090] 다공질막 형성 공정 후, 용매나 개공제를 제거하기 위한 세정 공정을 마련하는 것이 바람직하다. 세정 방법은 용매나 개공제의 종류에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 60 내지 100℃의 열수에 1 내지 10분간 침지하는 방법을 들 수 있다.

[0091] 또한, 세정 공정에 있어서, 용매나 개공제를 완전히 제거할 수 없는 경우가 있다. 본 실시 형태에 관한 다공질막 및 복합막은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서, 상술한 용매나 개공제를 포함하고 있어도 된다.

[0092] 본 실시 형태에 관한 다공질막은, 역침투막, 나노 여과막, 한외 여과막, 정밀 여과막의 어느 것에도 적용할 수 있다. 또한, 분리 대상 물질의 크기에 따라 적당한 1종 이상의 막을 선택, 조합하면 되는데, 하폐수 처리용으로서 특히 한외 여과막, 정밀 여과막이 바람직하다. 또한, 본 실시 형태에 관한 다공질막에 대한 피처리수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 비교적 큰 입자의 현탁물을 함유하는, 하수나 폐수를 생물 처리하는 활성 오니의 분리(막 분리 활성 오니 처리)에 있어서 적합하게 사용된다.

[0093] **실시예**

[0094] 이하에, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것들에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0095] (i) 다공질막에 있어서의 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm 및 20nm인 각 평면에 있어서의 단면적이 0.01 μm^2 내지 0.10 μm^2 인 볼록부의 평균 수밀도

[0096] 다공질막 또는 복합막을 1cm 사방으로 잘라, 측정 대상으로 되는 표면이 위로 오도록 샘플대에 접촉하여, 샘플

을 제작하였다. 이 샘플의 다공질막의 표면을 원자간력 현미경(브루커(Bruker) AXS사제; Dimension FastScan)으로 관찰하여, 상술한 바와 같이 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm 및 20nm인 각 평면에 있어서의 블록부의 단면적을 산출하였다. 이때의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 수를 세어, 각 평면에 있어서의 평균 수밀도를 산출하였다. 구체적인 측정 조건은 이하와 같이 하였다.

- [0097] 주사 모드: 콘택트 모드
- [0098] 탐침: 실리콘 캔틸레버(브루커 AXS사제; ScanAsyst-Air)
- [0099] 주사 범위: $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$
- [0100] 주사 속도: 0.5Hz
- [0101] 주사 해상도: 256×256
- [0102] 측정 온도: 25℃
- [0103] 또한, 임의의 10시야에 대하여 측정을 행하여, 각 평면당 10시야의 블록부의 평균 수밀도의 평균값을 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도로 하였다.
- [0104] (ii) 다공질막의 요철 구조를 갖는 층의 두께
- [0105] 다공질막 또는 복합막을 동결 초박 절편법으로 단면 측정용 샘플을 작성하고, SEM(가부시키가이샤 히타치 하이테크제; S-5500)을 사용하여, 하기의 관찰 조건에서 관찰되는 다공질막의 매크로 보이드를 포함하는 요철 구조를 갖는 층의 두께를 산출하였다.
- [0106] 가속 전압: 5kV
- [0107] 관찰 배율: 500배
- [0108] 또한, 임의의 10시야에 대하여 측정을 행하여, 관찰된 요철 구조를 갖는 층의 두께를 측정하고, 평균값을 다공질막의 요철 구조를 갖는 층의 두께로 하였다.
- [0109] (iii) 다공질막을 구성하는 폴리머에 대한 a값 및 b값
- [0110] 증류수 중에 침지한 다공질막 또는 복합막을, 크라이오스탯(라이카(Leica)사제; Jung CM3000)을 사용하여 -20℃에서 동결하고, 다공질막의 절편(복합막에 있어서는, 표면부의 다공질막의 절편)을 채취하여, 25℃에서 하룻밤 진공 건조하였다. 진공 건조 후의 5mg의 다공질막에, 5mL의 0.1M 염화리튬 첨가 NMP를 첨가하고, 50℃에서 약 2시간 교반하였다. 얻어진 폴리머 용액을, 이하의 조건에서 GPC-MALS(칼럼: 쇼와 덴코 가부시키가이샤제; 쇼텍스(Shodex) KF-806M $\phi 8.0\text{mm} \times 30\text{cm}$ 2개를 직렬로 접속, 시차 굴절률계: 와이어트 테크놀로지(Wyatt Technology)사제; Optilab rEX, MALS: 와이어트 테크놀로지사제; DAWN HeLEOS)에 주입하여 측정하였다. 주입한 폴리머 용액은, 27 내지 43분간의 범위에서 칼럼으로부터 용출되었다.
- [0111] 칼럼 온도: 50℃
- [0112] 검출기 온도: 23℃
- [0113] 용매: 0.1M 염화리튬 첨가 NMP
- [0114] 유속: 0.5mL/min
- [0115] 주입량: 0.3mL
- [0116] RI로부터 얻어진, 용출 시간 t_i 일 때의 폴리머 농도 c_i , MALS로부터 얻어진, 용출 시간 t_i 일 때의 파인 레일리비 $R_{\theta i}$ 로부터, $\sin^2(\Theta/2)$ 과 $(K \times c_i / R_{\theta i})^{1/2}$ 의 플롯을 행하여(베리 플롯(Berry plot) 또는 짐 플롯(Zimm plot); 하기 식 3), 그 근사식의 $\Theta \rightarrow 0$ 의 값으로부터, 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 절대 분자량 M_{wi} 를 산출하였다. 여기서, K는 광학 상수이며, 하기 식 2로부터 산출된다. 또한 식 2에 있어서의 dn/dc 는, 폴리머 농도의 변화에 대한 폴리머 용액의 굴절률의 변화량, 즉 굴절률 증분이지만, 폴리불화비닐리텐계 수지를 주성분으로 하는 폴리머를 측정 대상으로 하며, 또한 상기 용매를 사용하는 경우에는, 굴절률 증분으로서 -0.050mL/g의 값을 적용할 수 있다.

- [0117] $K=4\pi^2 \times n_0^2 \times (dn/dc)^2 / (\lambda^4 \times N_0) \dots$ (식 2)
- [0118] n_0 : 용매의 굴절률
- [0119] dn/dc : 굴절률 증분
- [0120] λ : 입사광의 진공 중에서의 파장
- [0121] N_0 : 아보가드로수
- [0122] 또한, 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 의 값은, 하기 식 3의 기울기로부터 산출하였다.
- [0123] $(Kc_i/R_{\theta i})^{1/2} = M_{wi}^{-1/2} \{1 + 1/6(4\pi n_0/\lambda)^2 \langle S^2 \rangle \sin^2(\theta/2)\} \dots$ (식 3)
- [0124] 식 3으로부터 산출되는, 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 절대 분자량 M_{wi} 를 x축에 취하고, 또한 각 용출 시간 t_i 에 있어서의 회전 반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 을 y축에 취하여 플롯하고, 검출기의 측정 범위 내로 되도록 분자량 14 내지 100만의 범위에서, 상기 식 1로 근사하여, 다공질막을 구성하는 폴리머에 대한 a의 값 및 b의 값을 구하였다. 또한, 근사하는 식 1을 양쪽 대수 그래프로 하여, 최소 제곱법을 적용하여 직선 근사하였다.
- [0125] (iv) 다공질막의 매크로 보이드의 단경
- [0126] 다공질막 또는 복합막을 동결 초박 절편법으로 단면 측정용 샘플을 작성하고, SEM(가부시키가이샤 히타치 하이테크제; S-5500)을 사용하여, 하기의 관찰 조건에서 관찰되는 매크로 보이드의 크기로부터 매크로 보이드의 단경을 산출하였다.
- [0127] 가속 전압: 5kV
- [0128] 관찰 배율: 500배
- [0129] 또한, 임의의 10시야에 대하여 측정을 행하여, 관찰된 매크로 보이드의 단경을 측정하고, 평균값을 다공질막의 매크로 보이드의 단경으로 하였다.
- [0130] (v) 다공질막 표면의 평균 공경
- [0131] 다공질막 또는 복합막의 표면에 대하여, SEM(가부시키가이샤 히타치 하이테크제; S-5500)을 사용하여, 하기의 관찰 조건에서 관찰하여, 무작위로 선택한 구멍 300개의 면적을 각각 측정하였다. 각 구멍의 면적으로부터, 구멍이 원인 것으로 가정하였을 때의 직경을 공경으로서 각각 산출하고, 그것들의 평균값을 표면의 평균 공경으로 하였다.
- [0132] 가속 전압: 5kV
- [0133] 관찰 배율: 1만배
- [0134] 화상 처리 소프트웨어: 이미지J(ImageJ)(Wayne Rasband, National Institutes of Health)
- [0135] (vi) 다공질막 또는 복합막의 순수 투수성
- [0136] 다공질막을 직경 50mm의 원형으로 잘라내어, 원통형의 여과 홀더(에드반테크 도요 가부시키가이샤제, 울트라 홀더 UHP-43K)에 세트하고, 증류수를 25℃에서, 압력 5kPa로 5분간 예비 투과시킨 후, 계속해서 투과시켜 투과수를 3분간 채취하고, 단위 시간(h) 및 단위막 면적(m²)당 수치로 환산하여 산출하였다. 또한, 다공질막에 추가하여 지지체를 구비하는 복합막에 대해서는, 지지체를 포함시킨 복합막 전체에 대하여 평가를 행하였다.
- [0137] (vii) 다공질막 또는 복합막의 케이크 여과 저항 및 폐색 여과 저항
- [0138] 다공질막을 직경 50mm의 원형으로 잘라내어, 에탄올에 밤새 침지 후, 수중에 2시간 이상 침지 치환하고, 원통형의 여과 홀더(에드반테크 도요 가부시키가이샤제, 울트라 홀더 UHP-43K)에 세트하였다. 여과 홀더에 농도가 7,000mg/L인 활성 오니(50g)를 넣고, 교반 속도를 450rpm으로 조절하고, 평가 온도 25℃, 막면 1평방미터당, 1일의 투수량(입방미터)으로 환산한 막 투과 유속 3.0m³/m²/일에서, 2분간 여과하고, 여과 중의 최초 5초간의 투과수량으로부터 산출되는 오니 여과 저항을 R_{Ax} 로 하고, 최후 5초간의 투과수량으로부터 산출되는 오니 여과 저

항을 R_{Bx} 로 하였다. x 는 2분간의 활성 오니의 여과를 반복한 횟수를 나타내며, 1회제의 여과에 있어서 $x=1$ 이다. 여기서 여과 저항은 하기 식 4로부터 구하였다.

[0139] $R=P \times t \times S / (\mu \times L) \dots$ (식 4)

[0140] R: 여과 저항

[0141] P: 평가 압력

[0142] t: 여과 시간

[0143] S: 막 면적

[0144] μ : 점도

[0145] L: 여과수량

[0146] 여과 정지 후, 교반 속도 450rpm에서 1분간 교반하였다. 다공질막을 여과 홀더에 세트한 채 여과 홀더 내의 잔존 활성 오니 용액을 취출하고, 여과 홀더 내를 증류수로 채워, 교반 속도 450rpm에서 1분간 교반하였다.

[0147] 2분간의 활성 오니의 여과와 막 세정을 반복하여, R_{A1} 내지 R_{A5} 와 R_{B1} 내지 R_{B5} 를 측정하였다. $R_{Bm}-R_{Am}$ 을 m 의 값 1부터 5까지 구하고, 그 평균값을 케이크 여과 저항으로 하였다. 또한, $R_{An+1}-R_{An}$ 을 n 의 값 1부터 4까지 구하고, 그 평균값을 폐색 여과 저항으로 하였다. 또한, 다공질막에 추가하여 지지체를 구비하는 복합막에 대해서는, 지지체를 포함한 복합막 전체에 대하여 평가를 행하였다. 또한, 케이크 여과 저항 및 폐색 여과 저항은, 각각 값이 작을수록 다공질막 또는 복합막이 저과울링성이 우수하다고 평가할 수 있다.

[0148] (실시예 1)

[0149] 50질량%의 분지 폴리불화비닐리덴(분지 PVDF, 중량 평균 분자량 73만)과, 50질량%의 직쇄 폴리불화비닐리덴(직쇄 PVDF, 중량 평균 분자량 28만)을 혼합하여 「PVDF」로 하고, 개공제로서 PEG20,000(중량 평균 분자량 20,000), 용매로서 DMF, 비용매로서 순수를 첨가하여 90℃의 온도 하에서 충분히 교반하여, 다음에 나타내는 조성비의 폴리머 용액을 조제하였다.

[0150] PVDF: 17중량%

[0151] PEG20,000: 8중량%

[0152] DMF: 72중량%

[0153] 순수: 3중량%

[0154] 다음에, 밀도 0.6g/cm³의 폴리에스테르 섬유제 부직포를 지지체로 하여, 그 표면에, 조제한 폴리머 용액을 도포하였다. 도포 후, 즉시 20℃의 순수 중에 5분간 침지하여 다공질막을 형성하였다. 또한 90℃의 열수에 2분간 침지하여 용매 및 개공제를 씻어 버리고, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.

[0155] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 0.01 μ m² 내지 0.10 μ m²인 블록부의 평균 수밀도는 2.2개/ μ m²이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 0.01 μ m² 내지 0.10 μ m²인 블록부의 평균 수밀도는 3.4개/ μ m²이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.38, b의 값은 0.24이고, 매크로 보이드의 단경은 78 μ m이고, 투수 성능의 지표인 순수 투수성과, 저과울링성의 지표인 케이크 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.

[0156] (실시예 2)

[0157] 실시예 1에서 나타낸 「PVDF」를 분지 PVDF로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.

[0158] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 0.01 μ m² 내지 0.10 μ m²인 블록부의 평균 수밀도는 3.0개/ μ m²이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 0.01 μ m² 내지 0.10 μ m²인 블록부의 평균 수밀도는 4.8개/ μ m²이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 91 μ m이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저

항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.

[0159] (실시예 3)

[0160] 개공제로서 PEG10,000(중량 평균 분자량 10,000)을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.

[0161] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $1.8\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $2.8\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $86\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.

[0162] (실시예 4)

[0163] 개공제로서 PEG40,000(중량 평균 분자량 40,000)을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.

[0164] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $3.9\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $4.1\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $75\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.

[0165] (실시예 5)

[0166] 개공제로서 모노올레산폴리옥시에틸렌소르비탄(트윈80)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.

[0167] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.5\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $1.7\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.38, b의 값은 0.24이고, 매크로 보이드의 단경은 $64\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.

[0168] (실시예 6)

[0169] 개공제로서 모노올레산폴리옥시에틸렌소르비탄(트윈80)을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.

[0170] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 2에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.5\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $2.2\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $69\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.

[0171] (실시예 7)

[0172] 개공제로서 모노스테아르산폴리옥시에틸렌소르비탄(트윈60)을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.

[0173] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 2에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.5\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $2.3\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $95\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.

- [0174] (실시예 8)
- [0175] 개공제로서 모노스테아르산폴리옥시에틸렌소르비탄(트윈40)을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0176] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 2에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.4\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $2.4\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $60\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.
- [0177] (실시예 9)
- [0178] 폴리머 용액의 조성을 다음에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0179] PVDF: 20중량%
- [0180] 트윈80: 8중량%
- [0181] DMF: 69중량%
- [0182] 순수: 3중량%
- [0183] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 2에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $1.6\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $67\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.
- [0184] (실시예 10)
- [0185] 폴리머 용액의 조성을 다음에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0186] PVDF: 14중량%
- [0187] 트윈80: 8중량%
- [0188] DMF: 75중량%
- [0189] 순수: 3중량%
- [0190] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 2에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.2\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $1.1\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $76\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.
- [0191] (실시예 11)
- [0192] 폴리머 용액의 조성을 다음에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0193] PVDF: 17중량%
- [0194] 트윈80: 6중량%
- [0195] DMF: 74중량%
- [0196] 순수: 3중량%

- [0197] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 3에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.5\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $1.1\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $65\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.
- [0198] (실시예 12)
- [0199] 폴리머 용액의 조성을 다음에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0200] PVDF: 17중량%
- [0201] 트윈80: 10중량%
- [0202] DMF: 70중량%
- [0203] 순수: 3중량%
- [0204] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 3에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.5\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $2.9\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $75\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.
- [0205] (실시예 13)
- [0206] 용매로서 DMAc를 사용한 것 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0207] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 3에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.2\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $3.2\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $73\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.
- [0208] (실시예 14)
- [0209] 용매로서 NMP를 사용한 것 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0210] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 3에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $4.0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $68\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성과 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은, 모두 우수한 값을 나타내었다.
- [0211] (비교예 1)
- [0212] 실시예 1에서 나타낸 「PVDF」를 직쇄 PVDF로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0213] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 4에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.5\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.42, b의 값은 0.16이고, 매크로 보이드의 단경은 $50\mu\text{m}$ 이고, 케이크 여과 저항과 폐색 여과

저항은 실시예의 결과와 비교하여 떨어지는 것이었다.

- [0214] (비교예 2)
- [0215] 실시예 6에서 나타난 「PVDF」를 직쇄 PVDF로 한 것 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0216] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 4에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.6\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.42, b의 값은 0.16이고, 매크로 보이드의 단경은 $62\mu\text{m}$ 이고, 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은 실시예의 결과와 비교하여 떨어지는 것이었다.
- [0217] (비교예 3)
- [0218] 개공제로서 PEG4,000(중량 평균 분자량 4,000)을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0219] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 4에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.4\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.7\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $55\mu\text{m}$ 이고, 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은 실시예의 결과와 비교하여 떨어지는 것이었다.
- [0220] (비교예 4)
- [0221] 개공제로서 PEG100,000(중량 평균 분자량 100,000)을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0222] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 4에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $4.5\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $3.2\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.31, b의 값은 0.47이고, 매크로 보이드의 단경은 $68\mu\text{m}$ 이고, 순수 투수성은 실시예의 결과와 비교하여 떨어지는 것이었다.
- [0223] (비교예 5)
- [0224] 폴리머 용액의 조성을 다음에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 하여, 3차원 그물눈 구조를 갖는 복합막을 형성하였다.
- [0225] PVDF: 17중량%
- [0226] 트윈80: 2중량%
- [0227] DMF: 78중량%
- [0228] 순수: 3중량%
- [0229] 얻어진 복합막을 평가한 결과를 표 4에 나타낸다. 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 표면의 기준 표면으로부터의 높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 $0.01\mu\text{m}^2$ 내지 $0.10\mu\text{m}^2$ 인 블록부의 평균 수밀도는 $0.6\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이고, 상기 식 1에 있어서의 a의 값은 0.42, b의 값은 0.16이고, 매크로 보이드의 단경은 $58\mu\text{m}$ 이고, 케이크 여과 저항과 폐색 여과 저항은 실시예의 결과와 비교하여 떨어지는 것이었다.

표 1

	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
폴리머 용액 조성비	-	PVDf/PBG30000DMF/H ₂ O =178/723 분자PVDf/적체 PVDf =50/50	PVDf/PBG20000DMF/H ₂ O =178/723 분자PVDf =100	PVDf/PBG10000DMF/H ₂ O =178/723 분자PVDf =100	PVDf/PBG40000DMF/H ₂ O =178/723 분자PVDf =100	PVDf/Tween80/DMF/H ₂ O =178/723 분자 PVDf/적체 PVDf =50/50
PVDf 조성비	wt%					
높이가 50nm인 평면에 잉여서의 단면적의 평균	계 μm^2	2.2	3.0	1.8	3.9	0.5
0.01 μm^2 내지 0.10 μm^2 인 홀층부의 평균 수밀도	계 μm^2	2.2	3.0	1.8	3.9	0.5
높이가 200nm인 평면에 잉여서의 단면적의 0.01 μm^2 내지 0.10 μm^2 인 홀층부의 평균 수밀도	계 μm^2	3.4	4.8	2.8	4.1	1.7
요철 구조물 갖는 층의 두께	μm	191	205	190	211	125
각 1에 잉여서의 μm 값	-	0.38	0.31	0.31	0.31	0.38
각 1에 잉여서의 μm 값	-	0.24	0.47	0.47	0.47	0.24
메크로 보이드의 내경	μm	75	91	86	75	64
표면의 평균 공극	μm	0.070	0.053	0.052	0.045	0.058
순수 투수성	$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$	0.85	0.88	0.94	0.76	1.19
제이크 여과 저항	$10^{10}/\text{m}$	12170	11489	12306	10166	12310
제이크 여과 저항	$10^{11}/\text{m}$	140	109	126	106	77

표 2

	단위	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
폴리머 용액 조성비	-	PVDF/Trween80/DMPH ₂ O =178/723 분자PVDF =100	PVDF/Trween80/DMPH ₂ O =178/723 분자PVDF =100	PVDF/Trween40/DMPH ₂ O =178/723 분자PVDF =100	PVDF/Trween80/DMPH ₂ O =208/693 분자PVDF =100	PVDF/Trween80/DMPH ₂ O =148/753 분자PVDF =100
PVDF 조성비	wt%	0.5	0.5	0.4	0.0	0.2
높이가 50nm인 평면에 있어서의 단위적이 0.01 μm^2 내지 0.10 μm^2 인 블록부의 평균 수밀도	개/ μm^2	2.2	2.3	2.4	1.6	1.1
높이가 20nm인 평면에 있어서의 단위적이 0.01 μm^2 내지 0.10 μm^2 인 블록부의 평균 수밀도	개/ μm^2	1.0	1.46	1.85	1.49	1.13
요철 구조를 갖는 층의 두께	μm	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
각 1 μm 에 있어서의 개수	-	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
1 μm 에 있어서의 b값	μm	69	95	60	67	76
페이크로이드의 단경	μm	0.058	0.060	0.054	0.047	0.086
표면의 평균 농경	$\text{nm}^2/\text{nm}^2/\text{hr}$	1.18	2.07	1.13	0.75	3.58
순수 투수성	$10^{10}/\text{m}$	11900	9534	8639	11737	12409
케이크 여과 저항	$10^{10}/\text{m}$	67	70	57	68	71

표 3

	단위	실시예 1 1	실시예 1 2	실시예 1 3	실시예 1 4
폴리머 용액 조성비	-	PVDF/Tween80/DMF/H ₂ O =17/6/74/3	PVDF/Tween80/DMF/H ₂ O =17/10/70/3	PVDF/Tween80/DMAc/H ₂ O =17/8/72/3	PVDF/Tween80/NMP/H ₂ O =17/8/72/3
PVDF 조성비	wt%	분지 PVDF =100	분지 PVDF =100	분지 PVDF =100	분지 PVDF =100
높이가 50nm인 평면에 있어서의 단면적이 0.01 μm^2 내지 0.10 μm^2 인 블록부의 평균 수밀도	개/ μm^2	0.5	0.5	0.2	0.0
높이가 20nm인 평면에 있어서의 단면적이 0.01 μm^2 내지 0.10 μm^2 인 블록부의 평균 수밀도	개/ μm^2	1.1	2.9	3.2	4.0
요철 구조를 갖는 층의 두께	μm	131	129	174	180
식 1에 있어서의 a값	μm	0.31	0.31	0.31	0.31
식 1에 있어서의 b값	-	0.47	0.47	0.47	0.47
메크로 보이드의 단경	μm	65	75	73	68
표면의 평균 공경	μm	0.056	0.055	0.058	0.057
순수 투수성	$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$	1.11	1.46	1.40	0.97
케이크 여과 저항	$10^{10}/\text{m}$	13188	10526	9756	9639
폐쇄 여과 저항	$10^{10}/\text{m}$	94	83	60	69

[0232]

표 4

	단위	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
폴리머 용액 조성비	-	PVDF/PEG32000/DMPH ₂ O =17/8/72/3	PVDF/Tweeb80/DMPH ₂ O =17/8/72/3	PVDF/PEG4000/DMPH ₂ O =17/8/72/3	PVDF/EG10000/DMPH ₂ O =17/8/72/3	PVDF/Tweeb80/DMPH ₂ O =17/2/78/3
PVDF 조성비	wt%	적재 PVDF =100	적재 PVDF =100	분자 PVDF =100	분자 PVDF =100	분자 PVDF =100
높이가 50nm인 평면에 있어서의 단위격자 면적	계/μm ²	0.0	0.0	0.4	4.5	0.0
높이가 100nm 내지 0.10μm인 볼록부의 평균 수밀도	계/μm ²	0.5	0.6	0.7	3.2	0.6
높이가 20nm인 평면에 있어서의 단위격자 면적	계/μm ²	0.5	0.6	0.7	3.2	0.6
수밀도	μm	154	127	131	226	133
요철 구조를 갖는 층의 두께	μm	0.42	0.42	0.31	0.31	0.31
시 1에 있어서의 평균	-	0.16	0.16	0.47	0.47	0.47
시 2에 있어서의 평균	μm	30	62	65	68	38
표면의 평균 단정	μm	0.082	0.061	0.068	0.059	0.064
표면의 평균 윤곽	μm	0.44	1.21	0.56	0.05	0.91
순수 PVDF	m ² /m ² hr	15077	15251	14727	6126	16823
케이프 여과 저항	10 ¹⁰ /m	296	173	188	28	392

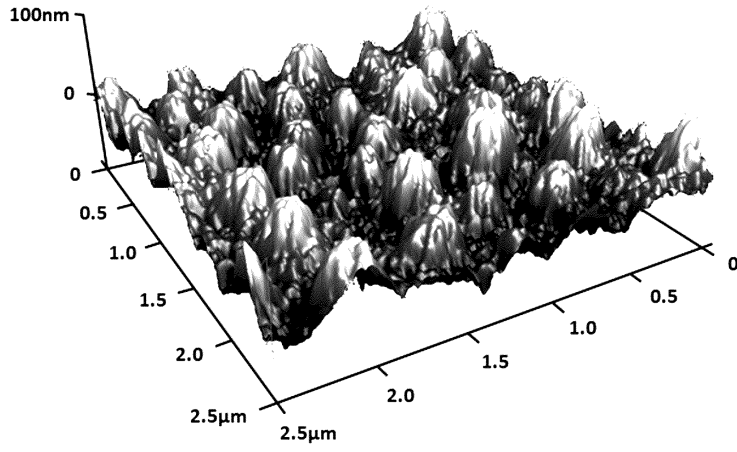
[0233]

[0234]

본 발명을 상세하게 또한 특정의 실시 형태를 참조하여 설명하였지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 여러 가지의 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명확하다. 본 출원은 2020년 5월 29일에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2020-094340호) 및 2020년 11월 30일에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2020-198370호)에 기초하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 인용된다.

도면

도면1



도면2

