



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월08일
(11) 등록번호 10-1151189
(24) 등록일자 2012년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7008787
(22) 출원일자(국제) 2008년10월23일
심사청구일자 2010년04월22일
(85) 번역문제출일자 2010년04월22일
(65) 공개번호 10-2010-0061743
(43) 공개일자 2010년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/069246
(87) 국제공개번호 WO 2009/054460
국제공개일자 2009년04월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-279430 2007년10월26일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002045664 A
JP2002355938 A

(73) 특허권자
아사히 가세이 케미칼즈 가부시카가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 칸다 진보초 1-105
(72) 발명자
시미즈 아츠시
일본 1018101 도쿄 치요다쿠 칸다 진보초 1-105
콘도 마사오
일본 1018101 도쿄 치요다쿠 칸다 진보초 1-105
야마모토 준이치
일본 1018101 도쿄 치요다쿠 칸다 진보초 1-105
(74) 대리인
강승욱, 김성기

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 문영준

(54) 발명의 명칭 기체 분리막

(57) 요약

본 발명은 기체 분리막으로서의 성능 밸런스(기체 투과 성능과 기체 분리성의 밸런스)가 우수한 기체 분리막을 제공하는 것을 과제로 한다.

본 발명에 따른 기체 분리막은, 다공성 지지체와, 상기 다공성 지지체 상에 형성되는 기체 분리성 수지층을 갖는 기체 분리막으로서, 상기 다공성 지지체의 수은 포로시미터(porosimeter)에 의한 모드 직경이 0.005 μm ~ 0.3 μm 이고, 수은 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수가 1 ~ 15이다.

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 지지체와, 상기 다공성 지지체 상에 형성되는 기체 분리성 수지층을 갖는 기체 분리막으로서,
상기 다공성 지지체는 메쉬 구조형의 마이크로피브릴에 의해 형성되고,
상기 다공성 지지체의 수는 포로시미터(porosimeter)에 의한 모드 직경이 $0.005\ \mu\text{m} \sim 0.2\ \mu\text{m}$ 이고, 상기 다공성 지지체의 수는 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수가 1~4인 기체 분리막.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다공성 지지체가 폴리올레핀을 포함하는 것인 기체 분리막.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 다공성 지지체가, 점도 평균 분자량이 30만~400만인 초고분자량 폴리에틸렌 및 점도 평균 분자량이 10만~300만인 폴리프로필렌 중에서 선택된 어느 일방 또는 양방을 포함하는 것인 기체 분리막.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 다공성 지지체는
상기 다공성 지지체를 구성하는 수지를 용융 압출하여 미연신 수지 필름을 제작하고,
미연신 수지 필름을 실온에서 저온 연신하고,
연신한 필름을 상기 수지의 용점 이하에서 가열 연신하는 건식법에 의해 제조되는 것인 기체 분리막.

청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 기체 분리성 수지층이 불소계 수지를 포함하는 것인 기체 분리막.

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 기체 분리성 수지층이 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체를 포함하는 것인 기체 분리막.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 기체 분리성 수지층의 산소 질소 분리 계수가 1.4 이상인 기체 분리막.

청구항 9

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 기체 분리성 수지층의 층 두께가 $0.01\ \mu\text{m}$ 이상 $0.4\ \mu\text{m}$ 이하인 기체 분리막.

청구항 10

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 다공성 지지체의 기공률이 20% 이상 80% 이하인 기체 분리막.

청구항 11

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 다공성 지지체의 수는 포로시미터에 의한 모드 직경이 $0.005\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ 인 기체 분리막.

청구항 12

제1항 또는 제3항에 기재된 기체 분리막을 이용하는 것인 질소 부화막.

청구항 13

제1항 또는 제3항에 기재된 기체 분리막을 이용하는 것인 산소 부화막.

청구항 14

기체 분리막의 제조방법으로서,

올레핀 수지를 용융 압출하고, 압출된 용융 수지를 냉각하고, 물에 권취하여 필름을 제작하고,

상기 필름을 용점 이하의 온도에서 저온 연신하고,

또한 가열 연신하여 다공성 지지체를 제작하고,

0.01 질량%~50 질량% 농도의 기체 분리성 수지 용액을 상기 다공성 지지체의 표면에 도공하여 기체 분리성 수지층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 제1항 또는 제3항에 기재된 기체 분리막의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 수지의 용융 온도보다 20℃~60℃ 높은 온도에서 10~1000의 드래프트비로, 10 m/분~50 m/분의 인취(引取) 속도로 T 다이에 의해 수지를 용융 압출하는 것을 특징으로 하는 기체 분리막의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 우수한 기체 분리 성능을 갖는 기체 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 막에 의한 기체 분리법은, 다른 기체 분리법에 비하여 에너지 효율이 높고, 또한 장치의 구조가 간단하다는 등의 특징을 갖기 때문에, 각종 기체의 분리에 응용되고 있다.

[0003] 기체 분리막의 가장 일반적인 형태는, 다공성 지지체의 표면 상에 기체 분리성 수지의 박막을 형성한 것이다. 이 형태는, 기체 분리막에 어느 정도의 강도를 부여하면서, 기체의 투과량을 많이 갖게 할 수 있기 때문에 유효하다.

[0004] 최근, 기체 분리막 중에서도 산소와 질소의 투과성의 차이를 이용한 기체 분리막을, 내연 기관 시스템에 이용하는 것이 시도되고 있다(예컨대, 특허 문헌 1을 참조). 이 이용법에 따르면, 내연 기관 시스템에서의 배출 가스의 정화나 연료 소비율의 향상에 유효하고, 최근의 배기 가스나 탄산 가스에 의한 환경 문제를 비교적 용이하게 해결할 수 있다고 생각되어 주목받고 있다.

[0005] 특허 문헌 2에는, 한의 여과막의 구조를 갖는 다공질 지지체를 구비하는 기체 투과막이 개시되어 있다.

[0006] 또한, 특허 문헌 3에는, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 또는 폴리올레핀 수지로 이루어지는 다공질 지지막의 한쪽 면에 비정질 불소 수지가 피복된 기체 분리막이 개시되어 있다.

[0007] 또한, 특허 문헌 4에는, 퍼플루오로디옥솔 이원 공중합체를 제막(製膜)하고, 또한 용융 압축 성형하여 얻어지는, 산소 질소 분리 계수가 1.4 이상인 단층의 기체 분리막이 기재되어 있다.

[0008] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 제2002-122049호 공보

[0009] 특허 문헌 2: 일본 특허 공고 평성 제6-96107호 공보

[0010] 특허 문헌 3: 국제 공개 제90/15662호 팜플렛

[0011] 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 평성 제10-99665호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 그러나, 특허 문헌 2의 기체 투과막에서는, 다공질 지지체 상에 형성된 고분자 박막이 폴리오르가노실록산계

수지를 사용하고 있기 때문에, 기체 투과 속도가 충분한 것이 아니다.

[0013] 또한, 특허 문헌 3에는, 기체 분리막의 능력을 최대한으로 발휘시키는 방법에 대해서 구체적인 개시가 없기 때문에, 기체 투과 성능을 충분히 얻을 수 없다.

[0014] 또한, 특허 문헌 4에 개시된 기체 분리막의 기계적 강도를 높일 목적으로 막 두께를 크게 하면 기체 분리 성능이 낮아지기 때문에, 실용적인 분리막 모듈을 구성하기에는 난점이 있다.

[0015] 또한, 종래부터 어떤 기체 분리막을 내연 기관 시스템에 이용하는 경우, 내연 기관 시스템에서는 다른 사용법에 비하여, 1) 막에 가해지는 압력이 높고, 2) 막의 사용 환경 온도가 높다고 하는 가혹한 조건이 가해지기 때문에, 막이 찢어지거나 변형함으로써, 기체 분리막의 성능을 충분히 발휘할 수 없다. 예컨대, 특허 문헌 2에 개시되어 있는 기체 투과막은 실온 정도에서 사용하는 것을 상정하고 있기 때문에, 다공질 지지체의 강도가 불충분하고, 고분자 박막의 열화가 현저하다.

[0016] 이러한 사정을 감안하여, 본 발명의 목적은, 기체 분리막으로서의 성능 밸런스(기체 투과 성능과 기체 분리성의 밸런스)가 우수한 기체 분리막을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 수은 포로시미터(porosimeter)에 의해 측정된 모드 직경과 구멍 직경 분포 지수가 특정 범위에 있는 다공성 지지체와, 그 다공성 지지체 상에 형성되는 기체 분리성 수지층을 갖는 기체 분리막이, 기체 투과 성능과 기체 분리성의 밸런스가 우수한 것을 발견하였다.

[0018] 즉 본 발명은, 이하의 기체 분리막 등을 제공한다.

[0019] 다공성 지지체와, 상기 다공성 지지체 상에 형성되는 기체 분리성 수지층을 갖는 기체 분리막으로서,

[0020] 상기 다공성 지지체의 수은 포로시미터에 의한 모드 직경이 $0.005\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \mu\text{m}$ 이고,

[0021] 상기 다공성 지지체의 수은 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수가 1~15인 기체 분리막.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 기체 분리막은, 기체 투과 성능과 기체 분리 성능의 밸런스가 양호하다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 참고예 1에서의 다공성 지지체 1의 수은 포로시미터에 의한 log 미분 세공(細孔) 용적-세공 직경 곡선이다.

도 2는 참고예 2에서의 다공성 지지체 2의 수은 포로시미터에 의한 log 미분 세공 용적-세공 직경 곡선이다.

도 3은 참고예 3에서의 다공성 지지체 3의 수은 포로시미터에 의한 log 미분 세공 용적-세공 직경 곡선이다.

도 4는 참고예 4에서의 다공성 지지체 4의 수은 포로시미터에 의한 log 미분 세공 용적-세공 직경 곡선이다.

도 5는 참고예 5에서의 다공성 지지체 5의 수은 포로시미터에 의한 log 미분 세공 용적-세공 직경 곡선이다.

도 6은 참고예 8에서의 다공성 지지체 8의 수은 포로시미터에 의한 log 미분 세공 용적-세공 직경 곡선이다.

도 7은 다공성 지지체의 수은 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수와 기체 분리막의 산소 투과 속도의 관계도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 최량의 형태(이하, 발명의 실시형태라고 함)에 대해서 상세히 설명한다. 또한, 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니며, 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있다.

[0025] 본 실시형태의 기체 분리막은, 다공성 지지체와 그 다공성 지지체 상에 형성되는 기체 분리성 수지층을 갖는다.

[0026] 그리고, 상기 다공성 지지체는, 수은 포로시미터에 의한 모드 직경이 $0.005\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \mu\text{m}$ 이고, 수은 포로시미터

에 의한 구멍 직경 분포 지수가 1~15이다.

[0027] [다공성 지지체]

[0028] 본 실시형태에서의 다공성 지지체란, 다공성 지지체의 표리를 관통한 세공(細孔)을 갖고 있으면 되고, 그 형상 및 성분은 특별히 제한되는 것이 아니다. 그 형상은, 예컨대, 중공사형 다공성 지지체, 필름형 다공성 지지체, 부직포형 다공성 지지체 등을 들 수 있고, 필름형 다공성 지지체가 바람직하다. 또한, 유연하고, 경량인 것, 나아가서는 대면적화가 가능한 다공성 지지체가 바람직하다. 다공성 지지체의 성분으로서는, 아세테이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 유리 섬유, 폴리올레핀, 폴리에테르술폰, 셀룰로오스 등을 들 수 있다.

[0029] 본 실시형태에서의 다공성 지지체의 수는 포로시미터에 의한 모드 직경은, $0.005 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$ 이다.

[0030] 수는 포로시미터에 의한 모드 직경은, 수는 압입법에 의해 측정된 log 미분 세공 용적-세공 직경 곡선의 최대 값에 대응하는 세공 직경이다.

[0031] 수는 압입법(수는 포로시미터)이란, 세공을 갖는 다공성 물체의 세공 분포를 측정하는 분석 방법이다. 수는 포로시미터로 얻어지는 세공 분포 데이터에 있어서, 가장 기본이 되는 것은 수에 부가하는 압력과 압입량이다. 압입량이란, 측정 과정에서 부가하는 압력을 변화시킨 경우에 세공 내로 진입하는 수의 양이고, 시료 단위 중량당의 압입량으로서 표현된다. 수에 부가하는 압력(P)과 그것에 호응하는 세공의 크기[세공 직경(D)] 사이에는 이하의 관계식이 성립한다.

[0032] $D = -4 \times \text{표면 장력} \times \cos(\text{접촉각}) / P$

[0033] 여기서, 표면 장력과 접촉각은 상수라고 간주할 수 있기 때문에, 압력(P)의 데이터열로부터 세공 직경의 데이터열을 구할 수 있다. 또한, 세공의 형상은 통상 원기둥을 가정한다.

[0034] 그리고, log 미분 세공 용적-세공 직경 곡선이란, log 미분 세공 용적($dV/d(\log D)$)을 세공 직경의 로그에 대하여 플롯한 곡선이며, dV , $d(\log D)$ 및 세공 직경은, 각각, 이하와 같다.

[0035] I. dV (차분 세공 용적)

[0036] 측정 포인트 n에서의 적산(積算) 세공 용적을 $V(n)$ 으로 한 경우에, 인접하는 측정 포인트 n, n+1에서의 적산 세공 용적 $V(n)$, $V(n+1)$ 의 차($V(n)-V(n+1)$)

[0037] II. $d(\log D)$

[0038] 측정 포인트 n에 있어서 부가되는 압력에 의해 수온이 침입할 수 있는 세공의 직경(세공 직경)을 $D(n)$ 으로 한 경우에, 인접하는 측정 포인트 n, n+1에서의 세공 직경 $D(n)$, $D(n+1)$ 의 로그의 차($\log(n)-\log(n+1)$)

[0039] III. 세공 직경

[0040] $D(n)$, $D(n+1)$ 의 평균

[0041] 다공성 지지체가 $0.3 \mu\text{m}$ 이하의 모드 직경을 가짐으로써, 기체 투과 속도가 빨라진다. 그 이유는 분명하지 않으나, $0.3 \mu\text{m}$ 이하의 모드 직경을 갖는 다공성 지지체에 기체 분리성 수지층을 형성함으로써, 기체 분리성 수지층이 박막으로서 형성되기 쉬워지기 때문에 기체 투과 속도가 높아진다고 추찰된다. 수는 포로시미터에 의한 다공성 지지체의 모드 직경은, 바람직하게는 $0.005 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ 이고, $0.005 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0042] 본 실시형태에서의 다공성 지지체의 수는 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수는, 1~15이다.

[0043] 수는 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수 DI_{Hg} 는, 모드 직경에 대응하는 log 미분 세공 용적의 1/2의 값을 부여하는 세공 직경 D_a , $D_b(D_b > D_a)$ 를 측정하여(log 미분 세공 용적-세공 직경 곡선의 도면 상으로부터 구함), $DI_{\text{Hg}} = D_b/D_a$ 로 한다. 다공성 지지체의 수는 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수가 1에 가까우면, 기체 분리막의 기체 투과 속도와 기체 선택물의 밸런스가 양호해진다. 그 이유는 분명하지 않으나, 다공성 지지체의 구멍 직경 분포 지수가 상기한 범위이면, 기체 분리성 수지층을 기체막 상에 형성할 때, 기체 분리성 수지층이 핀홀 결함이 없는 균일한 구조가 되어, 기체 분리성 수지층에 핀홀(결함)이 형성되기 어려워지기 때문이라고 추찰된다.

[0044] 또한, 다공성 지지체의 수는 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수를 4 이하로 하면, 기체 분리 계수를 유지하여 기체 분리성 수지층을 보다 박막화할 수 있기 때문에, 기체 분리막의 기체 분리성 수지를 우선적으로

투과하는 기체의 기체 투과 속도가 급격하게 증가한다.

[0045] 따라서, 수은 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수는 1.0~10.0인 것이 바람직하고, 1.0~9.0인 것이 보다 바람직하며, 1.0~5.5인 것이 더 바람직하고, 1.0~4.0인 것이 가장 바람직하다.

[0046] 기체 분리성 수치층을 도공에 의해 형성하는 경우의 표준적인 도공 조건에서는, 다공성 지지체 상에는 도공 직후에 대략 5-50 μm 정도의 기체 분리성 수치가 용해된 도공액의 액막이 형성되고, 건조 과정에서 용제가 휘발되면 이 액막이 대략 1/10-1/500 정도로 얇아져 대략 10-1000 nm의 기체 분리성 수치층이 형성된다. 이때, 다공성 지지체의 구멍 직경이 큰 구멍이 존재하는 곳에서는, 액막이 얇아지는 과정에서 표면 장력에 의해 막이 절단되기 때문에 결함이 발생한다고 생각된다. 이 결함부의 기류를 크누센 흐름이라고 가정하면, 기체 m과 기체 n의 분리 계수 $\alpha_{m/n}$ 은, $\alpha_{m/n}=(M_n/M_m)^{1/2}$ (M_i 는 기체 i의 분자량)로 나타낼 수 있으나, 산소와 질소와 같이 분자량이 가까운 것끼리에서는, 분리 계수는 1에 가깝다. 따라서, 실질적으로, 결함 부분(크누센 부분)에서는 기체가 분리되지 않는다. 또한, 결함 부분은 기체 분리성 수치층이 존재하는 부분보다도 기체의 투과 속도가 한 자릿수 이상 크기 때문에, 소량의 결함으로, 기체 분리막 전체의 기체 분리 능력을 저하시킨다고 생각된다. 구멍 직경 분포 지수가 크다고 하는 것은, 구멍 직경이 큰 구멍의 존재 비율이 많다고 하는 것이며, 따라서 구멍 직경 분포 지수가 커지면 기체 분리막의 기체 투과 속도가 급격하게 올라가, 기체 분리 성능이 급격하게 저하되는 것이라 생각된다.

[0047] 본 실시형태에서의 다공성 지지체의 수은 포로시미터에 의한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수는, 후술하는 실시예에 기재된 수은 압입법에 의해 구할 수 있다.

[0048] 이와 같이, 다공성 지지체의 수은 포로시미터에 의한 모드 직경과 구멍 직경 분포 지수를 상기한 범위로 설정함으로써, 기체 분리막의 기체 투과 성능과 기체 분리성 등의 기체 분리 성능을 보다 만족스러운 범위로 설정하는 것이 가능해진다. 수은 포로시미터의 모드 직경은, 존재 비율이 가장 많은 세공 직경이기 때문에 그 다공성 지지체의 세공의 구멍 직경을 대표하는 값이다. 또한, 구멍 직경 분포 지수는, 구멍 직경의 확대를 나타내는 값이며, 다공성 지지체의 구멍 직경의 변동을 나타내고 있다. 이들의 값은, 막에 구멍을 도입하는 방법의 종류와 그 조건에 의해 좌우된다. 예컨대, 다공성 지지체가 습식막인 경우에는, 파라핀계 첨가제나 필터의 양, 개구 시의 온도, 수지와의 친화성, 개구 후의 원심률, 수지의 결정화도 등의 많은 인자에 지배된다. 또한, 다공성 지지체가 건식막인 경우에는, 결정화도, 원심률?속도?온도, 수지의 분자량, 수지 조성 등의 많은 인자에 지배된다.

[0049] 본 실시형태에서의 다공성 지지체는, 상기 구조 및 물성을 달성하는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 기체 분리성 수치층을 형성할 때의 작업성의 점에서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀을 주성분으로 하는 것이 바람직하고, 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량이 10만~50만인 폴리올레핀을 이용하는 것이 바람직하다. 본 실시형태에 있어서 「주성분」이란, 구성 성분의 60 질량% 이상을 차지하는 성분을 말한다. 폴리올레핀의 비율은, 구성 성분에 대하여, 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더 바람직하게는 90 질량% 이상이다. 100 질량%여도 지장은 없다.

[0050] 본 실시형태에 있어서 이용하는 중량 평균 분자량이 10만~50만인 폴리에틸렌으로서는, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌 등을 들 수 있으며, 이들은 1종만으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 호모폴리머 뿐만 아니라, 에틸렌과, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센 및 옥텐 등의 α -올레핀과의 공중합체 등의 코폴리머 또는 그래프트 폴리머 등도 사용할 수 있다. 또한, 이들의 혼합물이어도 좋다.

[0051] 본 실시형태에서의 다공성 지지체는, 그 성분으로서 상기 폴리올레핀 성분에 더하여, 내열성 부여의 목적으로 초고분자량 폴리에틸렌을 첨가할 수도 있다. 내열성이나 강도를 부여함으로써, 고온 환경하에서 기체 분리막을 사용한 경우에도 치수나 형상의 안정성이 향상된다. 본 실시형태에서의 초고분자량 폴리에틸렌이란, 점도 평균 분자량이 30만~400만인 폴리에틸렌이다. 폴리에틸렌의 호모폴리머 뿐만 아니라, 에틸렌 단위에 대하여 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센 및 옥텐 등의 α -올레핀의 단위를 4 몰% 이하의 비율로 포함하는 공중합체(선형 공중합 폴리에틸렌)여도 좋다.

[0052] 초고분자량 폴리에틸렌의 점도 평균 분자량은, 가공의 용이함 등의 관점에서 400만 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 50만~250만이다. 여러 종류의 초고분자량 폴리에틸렌을 선택하여 상기 폴리올레핀 성분과 블렌드해도 상관없다. 그 중에서도, 점도 평균 분자량 150만~400만, 50만~150만, 30만~50만의 폴리에틸렌 중에서 2종류 또는 3종류를 선택하여 혼합하면, 혼합하는 폴리에틸렌끼리의 친화성이 증가하여, 내열성 등의

성능을 충분히 끌어낼 수 있기 때문에 바람직하다. 점도 평균 분자량은, 다단 중합이나 수지의 블렌드 등에 의해 조정할 수 있다.

- [0053] 본 실시형태에서의 다공성 지지체의 성분으로서, 중량 평균 분자량 50만 이하의 고밀도 폴리에틸렌과 중량 평균 분자량 100만 이상의 초고분자량 폴리에틸렌의 블렌드물인 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 초고분자량 폴리에틸렌의 함유량은, 가공하기 용이하다는 점에서, 다공성 지지체를 구성하는 수지의 전체 질량에 대하여, 5 질량%~100 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 질량%~50 질량%이며, 더 바람직하게는 10 질량%~40 질량%이다.
- [0055] 본 실시형태의 기체 분리막에 강도나 내열성이 필요한 경우, 필요에 따라 폴리프로필렌을 다공성 지지체의 성분으로서 첨가할 수 있다. 폴리프로필렌으로서, 이소택틱 폴리프로필렌, 어택틱 폴리프로필렌, 프로필렌?에틸렌 공중합체, 1-부텐?프로필렌 공중합체 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 90% 이상의 이소택틱 인덱스를 갖는 폴리프로필렌을 들 수 있다. 또한, 그 점도 평균 분자량은 10만~300만인 것이 바람직하고, 15만~200만인 것이 보다 바람직하며, 20만~100만인 것이 더 바람직하다.
- [0056] 폴리프로필렌을 첨가하는 경우, 그 함유 비율은, 다공성 지지체를 구성하는 수지의 전체 질량에 대하여 3 질량%~50 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 질량%~40 질량%, 더 바람직하게는 5 질량%~30 질량%이다.
- [0057] 본 실시형태에서의 점도 평균 분자량은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다. 또한, 중량 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography)에 의해 구할 수 있다.
- [0058] 본 실시형태에서의 다공성 지지체에는, 상기 수지 성분에 더하여, 무기 충전재, 산화 방지제 등의 성분을 첨가할 수도 있다.
- [0059] 무기 충전물로서는, 실리카, 운모, 탭크 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 이용해도 또는 혼합물로서 이용해도 좋다. 무기 충전재의 함량은, 다공성 지지체의 전체 질량에 대하여, 바람직하게는 5 질량%~80 질량%, 보다 바람직하게는 10 질량%~60 질량%, 더 바람직하게는 20 질량%~50 질량%이다. 기계적 강도가 특히 요구되는 경우에는, 무기 충전재의 사용량은 0.1 질량% 미만으로 하면 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 질량% 미만이다. 이 범위로 제한함으로써, 장시간 사용한 경우에도 미소 크랙이 생성되는 일이 없고, 다공성 지지체의 강도를 유지할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0060] 산화 방지제로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 모노페놀계, 비스페놀계, 고분자 페놀계, 아민계, 유허계, 인계의 산화 방지제 등을 들 수 있다. 산화 방지제의 함량은, 다공성 지지체의 전체 질량에 대하여, 바람직하게는 0.01 질량%~5 질량%, 보다 바람직하게는 0.01 질량%~2 질량%, 더 바람직하게는 0.01 질량%~1 질량%이다.
- [0061] 본 실시형태에서의 다공성 지지체는, 메쉬 구조형의 마이크로피브릴에 의해 형성되는 다공성 지지체이면, 모드 직경이 미세해지기 때문에 바람직하다. 메쉬 구조형의 마이크로피브릴에 의해 형성되는 다공성 지지체임으로써, 모드 직경이 작고, 구멍 직경 분포 지수가 작아지기 때문에, 기체 분리성 수지층을 형성할 때에, 기체 분리성 수지층의 형성이 용이해지고, 기체 분리성 수지층의 층 두께를 보다 얇게 할 수 있다.
- [0062] 본 실시형태에 있어서, 메쉬 구조형의 마이크로피브릴이란, 연선에 의해 고도로 배향함으로써 얻어지는 다공성 지지체에 있어서 보여지는 미세한 연속 구조체를 말하며, 끈 형상 또는 섬유 형상 등의 형상을 나타내는 것이다. 본 실시형태에서의 다공성 지지체의 표면 구조는 마이크로피브릴이 균일하게 분산된 메쉬 구조로 이루어지는 것이 바람직하다. 이와 같이 균일하게 분산됨으로써, 그 메쉬 구조형의 마이크로피브릴은 실질적으로 밀착되지 않고서, 마이크로피브릴 상호 간에 간극을 형성하면서, 교차, 연결, 또는 분기되어 3차원적인 메쉬 구조를 형성한다. 그 결과, 마이크로피브릴에 의해 구분된 미세한 간극(이하, 마이크로피브릴 간극이라고 함)으로 이루어지는 표면 구조를 갖는 다공성 지지체가 된다.
- [0063] 마이크로피브릴 구조를 갖는 다공성 지지체인 경우, 상기 마이크로피브릴 간극이 다공성 지지체의 세공이 된다. 그 간극의 형상은, 원형, 타원형, 다각형, 부정형 등 여러 가지 구조를 채용할 수 있으나, 그 크기가 균일한 것이, 양호한 기체 투과성과 기체 분리성 수지의 균일한 박막을 얻는 데에 있어서 바람직하다. 마이크로피브릴의 굵기는, 마이크로피브릴 전체의 80% 이상인, 20 nm~200 nm인 것이 바람직하다. 이 마이크로피브릴의 형상은 주사형 전자 현미경(SEM)을 관찰함으로써 측정할 수 있다.
- [0064] 이러한 구조를 갖는 다공성 지지체로서는, 습식 상분리법에 의해 제조되는 폴리올레핀 다공성 지지체나, 건식

법에 의해 제조되는 폴리올레핀 다공성 지지체가 바람직하다. 생산성이 우수하고, 또한, 미소한 모드 직경을 가지며, 게다가 작은 구멍 직경 분포 지수를 갖는 다공성 지지체가 얻어지기 때문에 건식법에 의해 제조되는 폴리올레핀 다공성 지지체가 보다 바람직하다.

- [0065] 여기서, 건식법이란, 필름의 연신에 의해 미세한 구멍을 형성시키는 방법이고, 연신 개공법이라고도 말한다. 결정 계면 박리를 이용하는 방법(라멜라(lamellar) 개공법), 필러와 수지의 계면 박리를 이용하는 방법, 복수의 수지상(樹脂相)의 계면 박리를 이용하는 방법이 대표적인 방법이다.
- [0066] 본 실시형태에서의 수는 포로시미터에 의한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수의 주요한 제어 인자는, 습식법에 있어서는, 상분리시키는 가소제의 양이나 종류, 상분리 조건이고, 또한, 무기 충전제의 종류, 양, 그 추출 조건이다. 건식법에 있어서는, 수지의 결정화도, 저온 연신의 조건, 고온 연신이다.
- [0067] 다공성 지지체의 두께는, 기계 강도와 기체 투과성의 밸런스가 양호하다는 점에서, $5\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 두께의 하한은 $10\ \mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $15\ \mu\text{m}$ 이상인 것이 더 바람직하다. 두께의 상한은 $100\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $80\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0068] 다공성 지지체의 기공률은, 기체 투과성과 기계적 강도를 충분히 확보할 수 있다는 점에서, $20\% \sim 80\%$ 인 것이 바람직하다. 기공률의 하한은 30% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40% 이상인 것이 더 바람직하다. 기공률의 상한은 70% 이하인 것이 보다 바람직하다. 기공률은 실시예에서 후술하는 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0069] 다공성 지지체의 투기도(透氣度)는, 기체 투과성을 보다 높게 유지할 수 있다는 점에서, $50\text{초} \sim 1500\text{초}$ 인 것이 바람직하다. 투기도의 하한은 70초 이상인 것이 보다 바람직하고, 100초 이상인 것이 더 바람직하다. 투기도의 상한은 1000초 이하인 것이 보다 바람직하고, 800초 이하인 것이 더 바람직하다. 투기도는 JIS P-8117에 준거하는 걸리(Gurley)식 투기도계에 의해 측정할 수 있다.
- [0070] 다공성 지지체의 기계적 강도는, 찌름 강도를 지표로 할 수 있다. 다공성 지지체의 실온에서의 찌름 강도는 $2\ \text{N} \sim 50\ \text{N}$ 인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 고압력이 가해지는 사용 환경하에서도 충분한 강도를 얻을 수 있고, 또한, 모듈화가 용이하게 행할 수 있다. 실온에서의 찌름 강도의 하한은 $3\ \text{N}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $4\ \text{N}$ 이상인 것이 더 바람직하다. 실온에서의 찌름 강도의 상한은 $30\ \text{N}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $20\ \text{N}$ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0071] 또한, 다공성 지지체의 100°C 에서의 찌름 강도는 $1\ \text{N} \sim 50\ \text{N}$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $2\ \text{N} \sim 50\ \text{N}$ 이다. 이 범위이면, 모듈화가 용이하고, 또한 고온에서의 사용 환경에서도 충분한 강도를 유지할 수 있는 기체 분리막을 얻을 수 있다. 100°C 에서의 찌름 강도는, 보다 바람직하게는 $3\ \text{N} \sim 30\ \text{N}$ 이고, $4\ \text{N} \sim 20\ \text{N}$ 인 것이 더 바람직하다.
- [0072] 다공성 지지체의 실온 및 100°C 에서의 찌름 강도를 상기한 범위로 조정하기 위해서는, 다공성 지지체를 구성하는 성분의 조성과 분자량 등을 조정하면 된다.
- [0073] 다공성 지지체의 열수축률은, 세로(MD) 방향 및 가로(TD) 방향 모두, 100°C 에서는 0% 이상 5% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120°C 에서 0% 이상 20% 이하이다. 이 범위임으로써, 모듈로서 가공한 경우에, 세공의 폐색이나 기체 분리 성능의 저하 등의 문제가 거의 발생하지 않는다. 또한 모듈을 고온하에서 사용하는 경우에 있어서는, 세공의 폐색이 거의 발생하지 않는다. 더 바람직하게는 135°C 에서의 열수축률이 0% 이상 40% 이하이다. 이 열수축률을 갖는 다공성 지지체를 얻기 위해서는, 다공성 지지체를 제조할 때, 연신 배율이나 열처리 온도 등의 조건을 제어함으로써 조정할 수 있다. 또한, 열수축률의 측정 방법은, 후술하는 실시예의 방법에 따라 측정할 수 있다.
- [0074] 본 실시형태에서의 다공성 지지체는 상기 임의의 성분의, 복수의 적층체여도 좋다.
- [0075] [기체 분리성 수지]
- [0076] 본 실시형태에서의 기체 분리성 수지층은, 기체 분리성 수지를 주성분으로서 포함하는 것이다.
- [0077] 본 실시형태에서의 기체 분리성 수지란, 혼합 기체로부터 특정 기체를 우선적으로 투과시키는 성질을 가진 수지를 가리킨다. 사용할 수 있는 기체 분리성 수지의 예로서는, 기체 분리 성능을 갖는 수지이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예컨대, 불소계 수지, 실리콘계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에테르계 수지, 폴리아크릴계 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 기체 투과성이 바람직한 범위라는 점에서, 불소계의 수지인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 퍼플루오로 비정질 폴리머인 것이 바람직하다. 이 중에서도, 기체 투과 속도가 향상된다는 점에서, 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔의 공중합체가

바람직하고, 보다 바람직하게는, 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체이다. 그 중에서도 공중합체에서의 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔의 몰%가 40 몰%~95 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 몰%~90 몰%이며, 더 바람직하게는 64 몰%~88 몰%이다.

[0078] 기체 분리성 수지의 기체 투과 성능은, 기체 투과 계수와, 분리 계수 α 로 표현할 수 있다.

[0079] 여기서, 투과 계수는, 단위 시간, 단위 면적, 단위 두께, 단위 압력(차압)당의 기체 투과 속도이며, 그 재료 고유의 물리 상수이다. 단위는 배러(barrer)= 10^{-10} cm³(STP)/cm/cm²/sec/cmHg이다. 또한, 기체 분리성 수지층과 지지체로 구성되는 복합 재료로서의 기체 분리막의 기체 투과 성능은, 기체 투과 속도로 표현된다. 기체 투과 속도는 지지체와 기체 분리성 수지층으로 이루어지는 복합 재료 전체로서의 단위 시간, 단위 면적, 단위 분압 차에서의 기체 투과량을 말하며, 단위는 GPU(Gas permeation unit)= 10^{-6} cm³(STP)/cm²/sec/cmHg이다.

[0080] 기체 투과 재료에 핀홀이 없고, 기체 투과 기구가 기체의 용해와 확산만인 경우, 주목하는 층의 투과 계수를, 주목하는 층의 층 두께로 나눈 값이 상기한 기체 투과 속도와 동일하다. 투과 계수가 우수한 수지라도, 필요충분한 박막화 적성을 겸비하지 않은 경우에는 기체 분리에 적합하지 않기 때문에 주의를 요한다. 박막화 적성을 갖는지의 여부는, 기체 분리성 수지, 기체 분리성 수지 용액, 다공성 지지체의 조합에도 의존한다. 따라서, 이들을 적절하게 조합함으로써 선택한다. 예컨대, 기체 분리성 수지로서 불소계 수지, 그 용매로서 불소계 용매, 다공성 지지체로서 폴리올레핀 다공성 지지체의 조합으로 한 경우, 기체 분리성 수지층을 다공성 지지체 상에 형성할 때에, 기체 분리성 수지의 박막화가 용이해지기 때문에, 특히 바람직하다.

[0081] 본 실시형태에서의 분리 계수 α 는 임의의 2종 이상의 기체의 투과 계수 또는 기체 투과 속도의 비를 말한다.

[0082] 기체 분리성 수지의 투과 계수와 분리 계수 α 는, 목적으로 하는 용도에 따라 적절하게 선택하면 된다. 예컨대 가스의 정화에 이용하는 경우에는, 이하의 산소 투과 성능을 갖는 것이 바람직하다. 즉, 기체 분리성 수지의 산소 투과 계수가 100 barrer 이상인 것이 바람직하고, 200 barrer 이상이 보다 바람직하며, 500 barrer 이상이 더 바람직하고, 1000 barrer 이상이 보다 더 바람직하며, 1500 barrer 이상이 특히 바람직하고, 2000 barrer 이상이 매우 바람직하며, 2500 barrer 이상이 가장 바람직하다. 또한, 통상 얻어지는 기체 분리성 수지의 기체 투과 계수를 고려하면, 100,000 barrer 이하인 것이 바람직하다.

[0083] 기체 분리막을 산소와 질소의 분리에 이용하는 경우에는, 기체 분리성 수지의 산소와 질소의 분리 계수 α (=RO₂/RN₂)(이하, 경우에 따라 「산소 질소 분리 계수」라고 함)는, 분리 효율이 향상된다는 점에서 1.1 이상이 바람직하다. 실용적인 모듈의 크기를 고려하면, 1.4 이상이 보다 바람직하다. 더 바람직하게는 1.5 이상이고, 1.8 이상인 것이 더 바람직하며, 2.0 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 2.2 이상인 것이 특히 바람직하며, 2.4 이상인 것이 매우 바람직하고, 2.6 이상인 것이 가장 바람직하다. 통상 얻어지는 기체 분리성 수지의 투과 계수를 고려하면, 16 이하인 것이 바람직하고, 10 이하인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 분리 계수 α 에서의 RO₂란, 산소의 투과 계수(산소 투과 계수)를 의미하고, RN₂란 질소의 투과 계수(질소 투과 계수)를 의미한다.

[0084] 상기 기체 분리성 수지의 투과 계수 및 분리 계수 α 는, 기체 분리성 수지층의 두께 등에 좌우되지 않고 소재 그 자체의 투과 성능을 측정하기 때문에, 두께가 기지이며, 결함이 없는 막을 사용하여 측정해야 한다. 따라서, 우선 20 μ m~100 μ m 정도의 두께로 캐스트하여, 소재 그 자체만으로 이루어지고, 평활하며 기포를 포함하지 않는 자립막을 작성한다. 얻어진 막을 JIS Z-1707에 기초하여 측정함으로써, 투과 계수 및 분리 계수 α 를 구할 수 있다.

[0085] 또한, 기체 분리막의 산소와 질소의 분리 계수 α' 는,

[0086]
$$\alpha' = F_{O_2}[\text{GPU}] / F_{N_2}[\text{GPU}]$$

[0087] 로 표기된다. 여기서, F_{O₂}, F_{N₂}는, 각각, 기체 분리막 자체의 산소 투과 속도, 기체 분리막 자체의 질소 투과 속도이다. 이들 기체 분리막 자체의 기체 투과 속도에는, 기체의 용해 확산에 의한 유속(流速)과, 핀홀에 의한 크누센 흐름의 양자가 포함되어 있고, 실제 기체 분리 모듈의 설계에서는, 이들 기체 분리막 자체의 기체 투과 속도를 사용하는 것이 좋다. 이 경우의 분리 계수 α' 는 재료 고유의 값(물리 상수가 아니라, 기체 분리막 자체에 대해서 결정되는 겉보기 값)이 된다. 크누센 흐름이 없으면, 상기한 α' 는 이상(理想) 분리 계수 α 와 동일해진다.

- [0088] [기체 분리성 수치층]
- [0089] 본 실시형태에서의 기체 분리성 수치층의 평균 층 두께는, 예컨대 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰되는 화면을 이용하여 측정할 수 있다. 또한, 그 외의 방법으로서, 기체 분리성 수치층의 평균 층 두께는, 다공성 지지체가 평활한 표면을 가지며, 기체 분리성 수지가 그 표면에 균일하게 성막되어 있다고 가정하여 도공량과 밀도로부터 계산에 의해 구할 수도 있다.
- [0090] 기체 분리성 수치층의 평균 층 두께는, 투과성의 관점에서 $5\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 기체 투과 속도가 양호한 점에서 $2\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하며, 더 바람직하게는 $1\ \mu\text{m}$ 이하이고, 보다 더 바람직하게는 $0.4\ \mu\text{m}$ 이하이다. 또한, 내구성의 관점에서 $0.01\ \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $0.03\ \mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0091] 또한, 기체 분리성 수치층의 평균 층 두께($D[\mu\text{m}]$)는, 기체 분리성 수치층의 다공성 지지체에 대한 단위 면적(투명 면적 $A[\text{m}^2]$)당의 부착 단위 중량(도공량 $W[\text{kg}]$)과, 기체 분리성 수지의 공지 밀도($\rho[\text{kgm}^{-3}]$)로부터 이하의 계산식으로 산출할 수 있다.
- [0092] $D=[W/(\rho \cdot A)]^{1/2}$
- [0093] 상기 기체 분리성 수치층의 평균 층 두께는, 내구성의 관점에서 다공성 지지체의 모드 직경의 1배 이상이 바람직하고, 2배 이상이 보다 바람직하며, 3배 이상이 더 바람직하다. 또한, 기체 투과성의 관점에서 100배 이하가 바람직하고, 80배 이하가 보다 바람직하며, 50배 이하가 더 바람직하다.
- [0094] 본 실시형태에서의 기체 분리성 수치층의 다공성 지지체 상의 존재량, 즉 기체 분리성 수지의 도공량은, 기체 투과 속도가 양호한 범위가 된다는 점에서, $10\ \text{g}/\text{m}^2$ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 $4\ \text{g}/\text{m}^2$ 이하이고, 더 바람직하게는 $2\ \text{g}/\text{m}^2$ 이하이다. 또한, 도공량의 내구성의 면에서 $0.01\ \text{g}/\text{m}^2$ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $0.06\ \text{g}/\text{m}^2$ 이상이다.
- [0095] [기체 분리막]
- [0096] 본 실시형태의 기체 분리막은, 다공성 지지체와, 다공성 지지체의 표면에 형성되는, 기체 분리성 수지를 주성분으로서 포함하는 기체 분리성 수치층의 복합 구조를 갖는다.
- [0097] 상기 복합 구조란, 다공성 지지체의 적어도 한쪽의 표면 상에 기체 분리성 수지의 박막이 형성되고, 다공성 지지체와 기체 분리성 수치층이 상호 밀착되어 있는 구조이다. 기체 분리성 수치층은 다공성 지지체의 표면에 걸쳐 존재하고 있는 것이 바람직하다.
- [0098] 또한, 다공성 지지체의 내부, 예컨대, 마이크로피브릴 간극 등에 기체 분리성 수지의 피막이 형성되어 있어도 좋다.
- [0099] 본 실시형태의 기체 분리막의 평균 막 두께는, 내구성과 가공성의 밸런스의 관점에서, $5\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $10\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 이며, 더 바람직하게는 $15\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 이하이다.
- [0100] 본 실시형태의 기체 분리막을 이용하여 분리하는 기체는, 특별히 한정되지 않는다. 산소, 질소, 수소, 탄산가스, 암모니아, 헬륨 등의 희(希)가스, 탄화수소류 등을 예시할 수 있으나, 이 중에서 산소 및 질소 등이 바람직하다.
- [0101] 기체 분리막이, 산소를, 산소보다 기체 분리막을 투과하기 어려운 기체(예컨대, 질소 등)로부터 분리하는 데 이용되는 경우, 기체 분리막의 산소 투과 속도는 실용적 모듈의 크기의 관점에서는, 100 GPU 이상인 것이 바람직하고, 200 GPU 이상인 것이 보다 바람직하며, 500 GPU 이상인 것이 더 바람직하고, 700 GPU 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 산소 투과 속도의 상한은 입수 가능한 소재를 고려하면 100,000 GPU 이하이다. 실용적인 관점에서는 10,000 GPU 이하인 것이 바람직하다.
- [0102] 기체 분리막이, 산소와 질소의 분리에 이용되는 경우, 기체 분리막의 산소와 질소의 분리 계수 $\alpha(=RO_2/RN_2)$ 는, 분리 효율이 향상된다는 점에서 1.1 이상인 것이 바람직하고, 1.4 이상인 것이 보다 바람직하며, 1.5 이상인 것이 더 바람직하고, 1.8 이상인 것이 보다 더 바람직하며, 2.0 이상인 것이 특히 바람직하다. 실용성의 점을 고려하면, 그 상한은 16 이하인 것이 바람직하고, 10 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0103] 상기 산소 투과 속도 및 분리 계수 α 는, 기체 분리막을 100°C 에서 가열 처리한 후에도 상기한 범위를 유지할

수 있는 것이 바람직하다. 이 범위로 유지하기 위한 방법으로서, 다공성 지지체를 구성하는 수지를 내열성의 수지로 하는 방법 등을 들 수 있다.

- [0104] 상기 산소 투과 속도 및 분리 계수 α 는, 다공성 지지체의 수는 포로시미터에 의한 모드 직경과 구멍 직경 분포 지수, 기체 분리성 수지의 선택 및 기체 분리성 수지층의 평균 층 두께를 제어함으로써, 조절할 수 있다. 다공성 지지체의 모드 직경이 작고, 구멍 직경 분포 지수가 작은(1에 가까운) 편이 기체 분리성 수지의 박막화가 용이해지고, 기체 분리성 수지층의 평균 층 두께가 얇은 쪽이, 산소 투과 속도가 커지기 때문에 바람직하다.
- [0105] 일반적으로, 다공성 지지체 상에 기체 분리성 수지층을 형성시킨 기체 분리막에서는, 기체 분리성 수지층을 박막화하면 편홀이 증가하기 때문에, 기체 투과 계수는 올라가지만 기체 분리 계수는 저하되기 때문에, 기체 투과 계수와 기체 분리 계수는 역밸런스의 관계에 있다. 다공성 지지체의 수는 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수는 15 이하인 것이 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하며, 5 이하가 더 바람직하고, 4 이하가 가장 바람직하다.
- [0106] 특히, 다공성 지지체의 수는 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수를 4 이하로 하는 것은, 기체 투과 속도와 기체 분리 성능을 양립하는 관점에서 특히 바람직하다.
- [0107] 상기 산소 투과 속도 및 분리 계수 α 의 측정 및 100℃에서의 가열 처리 조건은, 후술하는 실시예의 방법에 의해 행할 수 있다.
- [0108] 기체 분리막의 기계적 강도는, 찌름 강도를 지표로 할 수 있다. 기체 분리막의 실온에서의 찌름 강도는 2 N~50 N인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 고압력이 가해지는 사용 환경하에서도 충분한 강도를 얻을 수 있고, 또한 모듈화도 용이하게 행할 수 있다. 실온에서의 찌름 강도의 하한은, 3 N 이상인 것이 보다 바람직하고, 4 N 이상인 것이 더 바람직하다. 실온에서의 찌름 강도의 상한은, 30 N 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 N 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0109] 기체 분리막의 내열성은, 100℃에서의 찌름 강도를 지표로 할 수도 있다. 기체 분리막의 100℃에서의 찌름 강도는, 1 N~50 N인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 N~50 N이다. 이 범위이면, 모듈화가 용이하고, 또한 고온에서의 사용 환경하에서도 충분한 강도를 유지할 수 있다. 보다 바람직하게는 3 N~30 N이고, 4 N~20 N인 것이 더 바람직하다.
- [0110] 기체 분리막의 실온 및 100℃에서의 찌름 강도를 상기한 범위로 조정하기 위해서는, 다공성 지지체를 구성하는 수지의 조성 및 분자량 등을 조정하면 된다.
- [0111] 기체 분리막의 열수축률은, 세로(MD) 방향 및 가로(TD) 방향 모두, 100℃에서는 0% 이상 5% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120℃에서 0% 이상 20% 이하이다. 이 범위임으로써, 모듈로서 가공한 경우에, 세공의 폐색이나 분리 성능의 저하 등의 문제가 거의 발생하지 않는다. 또한 모듈을 고온하에서 사용한 경우에 있어서도, 세공의 폐색이 거의 발생하지 않는다. 더 바람직하게는 135℃에서의 열수축률이 0% 이상 40% 이하이다. 이 열수축률은, 다공성 지지체를 제조할 때, 연신 배율이나 열처리 온도 등의 성막 조건을 제어함으로써 조정할 수 있다. 또한, 열수축률의 측정 방법은, 후술하는 실시예의 방법에 따라 측정할 수 있다.
- [0112] [다공성 지지체의 제법]
- [0113] 본 실시형태에서의 다공성 지지체는 건식법이나 습식법에 의해 제조할 수 있다. 습식법은, 모드 직경이나 구멍 직경 분포 지수의 제어 범위가 넓기 때문에 다양한 다공성 지지체를 제작할 수 있으므로 바람직하다. 건식법에 의해 얻어지는 다공성 지지체는, 모드 직경이 작고, 구멍 직경 분포 지수가 작은 다공성 지지체가 얻어지기 때문에 보다 바람직하다.
- [0114] 다공성 지지체의 건식법에 의한 제조 방법은, 이하와 같은 제법을 들 수 있다.
- [0115] 다공성 지지체를 구성하는 수지를 T 다이로부터 용융 압출하고, 냉각물이나 냉풍 등으로 압출된 용융 수지를 냉각해서, 물에 권취하여 미연신 수지 필름을 제작한다. 수지로서는, 결정성의 고분자로 압출 성형을 할 수 있는 것이면 제한은 없으나, 예컨대 올레핀계 수지를 예시할 수 있고, 구체적으로는 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌을 예시할 수 있다. T 다이에 의한 용융 성형을 행하는 경우, 일반적으로 수지의 용융 온도보다도 20℃~60℃ 높은 온도에서 실시된다. 드래프트비는, 10~1000이 일반적이고, 바람직하게는 200~500이다. 인취(引取) 속도는, 특별히 제한은 없으나, 통상 10 m/min~50 m/min이다. 수지의 탄성 회복물이나 연신 후의 모드 직경이나 기공률에 영향을 준다.

- [0116] 적층 필름을 제작하는 경우에는, 상기와 동일한 공정에서 소정의 수지 필름을 제작하고, 소정 매수의 필름을 합쳐 가열롤로 열압착시켜 1장의 적층 필름으로 하거나, 공압출로 시트를 제작해도 좋다.
- [0117] 상기 공정에서 얻은 단층 또는 적층 필름을 용점 이하의 온도에서 저온 연신하여 결정 라멜라 사이를 개공시킨다. 이때의 온도는, 수지의 종류에 따라 조정되지만, 일반적으로는 실온 부근의 온도이다. 또한 개공된 필름을 용점 이하에서 용점에 가까운 온도로 가열 연신하여 결정 라멜라 사이의 개공도(開孔度)를 제어함으로써, 모드 직경을 조정할 수 있다. 그 후 필요에 따라, 일정한 온도에서 약간 수축시켜 응력을 완화 시킴으로써 열세팅을 행해도 좋다.
- [0118] 다공성 지지체의 습식법에 의한 제조 방법은, 이하와 같은 상분리법과 이축 연신을 조합한 제법을 들 수 있다.
- [0119] 즉, 다공성 지지체를 구성하는 성분의 혼합물을, 포함되는 수지 성분의 용점 이상의 온도에서, 가소제(용매)에 용해한다. 여기서 얻어진 용액을, 포함되는 수지의 결정화 온도 이하로까지 냉각하여 고분자 겔을 생성시킨다. 다음으로 그 고분자 겔을 이용하여 성막을 행하고(성막 공정), 얻어진 막을 이축 연신한다(연신 공정). 그 후, 막으로부터 가소제를 제거한다(가소제 제거 공정). 이와 같이, 성막 공정과 가소제 제거 공정이 포함되는 다공성 지지체의 제법을 상분리법이라고 한다.
- [0120] 이하, 주성분이 폴리에틸렌인 경우의 다공성 지지체의 제조 방법을 상세히 설명한다. 가소제로서는, 그 비점 이하의 온도에서 폴리에틸렌과 균일한 용액을 형성할 수 있는 유기 화합물을 이용한다. 그 구체예로서, 데카린, 크실렌, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 스테아릴알코올, 올레일알코올, 데실알코올, 노닐알코올, 디페닐에테르, n-데칸, n-도데칸, 유동 파라핀 등의 파라핀유(油) 등을 들 수 있다. 이들 중 파라핀유, 디옥틸프탈레이트, 데카린이 바람직하다. 고분자 겔 중의 가소제의 비율은 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 20%~90%, 보다 바람직하게는 50%~80%이다. 이 범위이면, 적당한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수를 갖는 다공성 지지체를 연속 성형으로 얻는 것이 용이해진다.
- [0121] 성막 방법은, 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 이하의 방법을 들 수 있다. 우선, 압출기에 원료의 수지 분말과 가소제를 공급하고, 양자를 200℃ 정도의 온도에서 용융 혼련한다. 다음으로, 통상의 행거 코트 다이, T 다이로부터 냉각롤 위에 캐스트함으로써 수십 μm 내지 수 mm의 막 두께의 시트를 연속적으로 성형하는 방법이다. 성형 방법으로서, 프레스에 의해 냉각 고화시키거나, T 다이에 의해 성형하는 방법이 바람직하지만, T 다이에 의해 성형하는 방법이 보다 바람직하다.
- [0122] 다음으로, 얻어진 시트를 적어도 일축 방향으로 연신함으로써 연신막으로 한다. 연신 방법은 특별히 한정되지 않으나, 텐터법(tenter method), 롤법, 압연법 등을 사용할 수 있다. 이 중, 텐터법에 의한 동시 이축 연신이 특히 바람직하다. 연신 온도는 상온으로부터 고분자 겔의 용점까지의 온도에서 행할 수 있고, 바람직하게는 80℃~140℃, 보다 바람직하게는 100℃~130℃이다. 연신 배율은 면적에 의한 배율로 4배~400배가 바람직하고, 보다 바람직하게는 8배~200배, 더 바람직하게는 16배~100배이다. 이 범위이면, 강도가 충분하고 적당한 모드 직경과 구멍 직경 분포 지수를 갖는 다공성 지지체를 얻을 수 있다. 또한, 연신이 용이하기 때문에, 생산성도 좋다.
- [0123] 또한, 연신막으로부터 가소제를 제거함으로써 다공성 지지체를 얻는다. 가소제의 제거 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예컨대 가소제로서 파라핀유나 디옥틸프탈레이트를 사용하는 경우에는, 이들을 염화메틸렌이나 메틸에틸케톤 등의 유기 용매로 추출하면 된다. 그리고, 유기 용매를 추출한 후의 막을 그 용해 온도 이하의 온도에서 가열 건조함으로써 보다 충분히 제거할 수 있다. 또한, 예컨대 가소제로서 데카린 등의 저비점 화합물을 사용하는 경우에는, 다공성 지지체의 용해 온도 이하의 온도에서 가열 건조하는 것만으로 제거할 수 있다. 어떠한 경우도 막의 수축에 의한 물성의 저하를 방지하기 위해서, 막을 고정하는 등 하여 구속하면서 가소제를 제거하는 것이 바람직하다.
- [0124] 기체 투과성을 개선하거나 치수 안정성을 높이기 위해서, 필요에 따라, 상기에서 얻어진 다공성 지지체에 용해 온도 이하의 온도에서 열처리를 실시하는 것도 바람직하다.
- [0125] 다공성 지지체의 성상(性狀)은, 기체 분리막의 성능을 결정하는 중요한 인자 중 하나이다.
- [0126] 예컨대, 다공성 지지체의 기체 투과 계수는 기체 분리막에 요구되는 투과 계수보다도 한 자릿수 이상 큰 것이 바람직하다. 예컨대 기체 분리막의 산소 투과 계수를 2,000 GPU로 하고 싶은 경우에는, 다공성 지지체의 산소 투과 계수는 10,000 이상인 것이 바람직하고, 20,000 GPU 이상인 것이 더 바람직하다.

- [0127] 또한, 본 발명자들은, 기체 분리성 수지층을 다공성 지지체의 표면 및/또는 내부에 형성함으로써 형성하는 경우에는, 다공성 지지체의 표면이 평활할수록 기체 분리막의 성능이 향상되는 것을 발견하였다. 그 이유는 명확하지 않으나, 다음과 같이 생각된다. 다공성 지지체의 구멍은, 다공성 지지체의 볼록부에도 오목부에도 마찬가지로 분포하고 있다고 생각되는 바, 도공액의 건조 과정에서, 다공성 지지체의 볼록부에 비하여 오목부에 보다 두꺼운 막이 형성되는 경향이 있고, 따라서, 볼록부 쪽에 도공 결함이 발생하기 쉽다고 생각된다.
- [0128] 다공성 지지체의 표면 거칠기는, AFM(원자간력 현미경)으로 측정할 수 있다. 본 발명에 있어서, 선 거칠기는 JIS B0601(2001)에 준거하여 측정한다. 또한 면 거칠기는, 가로 방향의 선 거칠기를 세로 방향으로 복수열 샘플링하고, 데이터를 평균화함으로써 측정할 수 있다. 다공성 지지체의 면 거칠기는, 350 nm 이하가 바람직하고, 200 nm 이하가 더 바람직하며, 150 nm 이하가 가장 바람직하다.
- [0129] [기체 분리막의 제법]
- [0130] 기체 분리막을 제조하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 0.01 질량%~50 질량%의 농도의 기체 분리성 수지 용액을 다공성 지지체 표면에 도공해서, 기체 분리성 수지층을 형성하여 기체 분리막을 제조하는 방법이 바람직하다. 10 질량% 이하의 농도의 기체 분리성 수지 용액을 이용하는 것이 보다 바람직하고, 기체 분리성 수지 용액의 농도를 저농도로 함으로써, 다공성 지지체 상에 얇은 피막을 형성할 수 있다. 기체 분리성 수지에 대해서는, 과거에 많은 재료가 보고되어 있으며, 예컨대 S. Alexander Stern, Journal of Membrane Science, 94(1994) 1-65, Elsevier Science B.V., Amsterdam.에 기재되어 있는 폴리머를 예시할 수 있다. 이들 수지의 사용에 있어서 특별히 한정은 없다. 기체 분리성 수지를 용해시키는 용매로서는, 사용하는 기체 분리성 수지의 양용매(良溶媒)이며 또한 실온으로부터 300℃의 범위에 비점을 갖는 용매를 선택하는 것이 바람직하다. 예컨대, 불소계 수지를 사용하는 경우에는, 불소계 용제가 바람직하고, 폴리에스테르계 수지 등의 탄화수소계 수지를 사용하는 경우에는, 탄화수소계의 용제가 바람직하다. 불소계 수지는 기체 투과 계수가 높기 때문에 바람직하지만, 특히 Teflon-AF(DuPont 제조)가 기체 투과 계수가 높기 때문에 보다 바람직하다. 불소계 수지를 용해시키는 용매로서는 불소계 용제가 적합하며, 예컨대 스미토모 3M사 제조의, 예컨대 FC-72, PF-5060, FC-84, PF-5070, PF-5080, FC-3283, FC-40, FC-43, FC-70, Novec HFE-7100, Novec HFE-7200m, Novec 7300, Novec 7600, FC-770 등을 예시할 수 있다.
- [0131] 도공 시의 온도는 실온 부근으로부터 용제의 비점 근처까지 폭넓게 사용하는 것이 가능하다. 건조 시간과 건조 온도는, 용제의 휘발 속도에 따라 제어해야 한다. 도공막 중에 용제가 잔존하고 있는 경우에는, 기체 분리 성능이 용제 잔존량에 의해 변화될 가능성이 있기 때문에, 잔존 용제는 가능한 한 휘발시켜야 한다.
- [0132] 저농도의 기체 분리성 수지 용액을 사용하면, 다공성 지지체 내에 기체 분리성 수지가 들어가 버려, 균일한 얇은 피막이 다공성 지지체 표면에 생기기 어려운 경우가 있기 때문에, 사용하는 다공성 지지체의 모드 직경, 표면 장력, 용해 파라미터에 맞춰, 기체 분리성 수지의 농도, 표면 장력, 분자량, 용해 파라미터, 용매의 점도, 극성, 표면 장력 등을 조정하는 것이 바람직하다. 예컨대, 기체 분리성 수지의 분자량을 높게 하거나, 기체 분리성 수지와 상호 작용이 강한 용매를 이용하면 다공성 지지체 표면에 피막을 형성하기 쉬워지기 때문에 바람직하다. 이와 같이, 기체 분리성 수지의 분자량, 용매의 종류, 용액의 점도, 및 도공량을 적절하게 선택하여 조합함으로써, 다공성 지지체 표면에 찢어짐 등이 발생하기 어려운 신뢰성이 높은 매우 얇은 기체 분리성 수지층의 피막을 형성시킬 수 있다.
- [0133] 상기 도공 방법으로서, 예컨대, 필름형의 다공성 지지체의 한쪽 면 또는 양면에 소정량의 기체 분리성 수지 용액을 도포하여, 건조시키는 방법이 바람직하다. 이때의 도포 방법은, 디프 도공법, 마이크로 그라비아 도공법, 다이 도공법, 분무 도공법 등이 바람직하고, 마이크로 그라비아 도공법과 디프 도공법은 박막 도공 적성을 갖기 때문에 보다 바람직하다. 디프 도공법에서는, 필름형의 다공성 지지체를 기체 분리성 수지 용액이 담긴 배스에 침지한 후, 리버스롤이나 키스를 등으로, 소정의 기체 분리성 수지층이 형성되도록 다공성 지지체 표면의 용액량을 조정하고 나서, 건조시키는 방법이 통상 채용된다. 마이크로 그라비아 도공법에서는, 기재(基材)의 진행 방향과 마이크로 그라비아롤의 회전 방향이 반대가 되는 리버스형이, 도공막의 두께가 균일해지는 점에서 더 바람직하다.
- [0134] 또한, 도공액의 용제는 코터 헤드부의 직후로부터 휘발하기 때문에, 코터 헤드부로부터 건조로에 이르기까지의 부분의 이슬점의 관리는 기체 분리막의 품질 유지의 관점에서 중요하다. 용매가 휘발할 때에는 증발 잠열에 의해 기재가 냉각되는데, 그때의 온도가 주변 환경의 이슬점에 이르는 경우에는, 도공된 액막 상에 미세한 수적(水滴)이 발생하고, 이 수적이 주형이 되어, 도공막 상에 크레이터(crater) 형상의 도공 결함이 발생하는 경우가 있다. 이 결함 부분에는 기체 분리성 수지층이 존재하지 않기 때문에, 기체의 용해 확산에 의한 기체

분리 성능은 없다. 따라서, 코터 헤드 주변의 이슬점을 낮게 관리하는 것이 중요하다.

[0135] 또한, 기체 분리성 수지층과 다공성 지지체의 밀착성을 향상시키기 위해서, 다공성 지지체 표면에 방전 등의 처리를 하는 것이 바람직하다.

[0136] 본 실시형태에서의, 상기 다공성 지지체 상에 상기 기체 분리성 수지층을 적층하여 이루어지는 기체 분리막은, 종래에 없는 기체 분리 성능을 갖고 있기 때문에, 각종 기체 분리를 막으로서 사용할 수 있다. 그 중에서도, 질소 부화막 또는 산소 부화막으로서 사용하면 유용하다. 조건에 따라서는 강도와 내열성, 및 내열 조건하에서의 기체 분리성을 유지할 수 있는 기체 분리막을 얻을 수도 있다. 이와 같이 우수한 성능을 갖는 기체 분리막은, 예컨대, 내연 기관 시스템에서 이용하는 가스 정화용 기체 분리막으로서 이용할 수 있다.

[0137] [기체 분리 모듈]

[0138] 본 실시형태의 기체 분리막은, 필름형의 막을 사용하는 일반적인 기체 분리 모듈에 사용할 수 있고, 모듈 형상은 특별히 한정되는 것은 아니다. 본 실시형태의 기체 분리막은 플리즈(pleats) 형상으로 가공하여 사용할 수도 있다.

[0139] 실시예

[0140] 이하에, 본 실시형태를 실시예에 의해 더 구체적으로 설명하지만, 본 실시형태는 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 및 비교예에 있어서 나타나는 특성의 시험 방법 및 처리 방법은 이하와 같다.

[0141] (1) 수은 포로시미터에 의한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수(수은 압입법)

[0142] 측정 장치로서 시마즈 오토 포어 9220(시마즈 세이사쿠쇼)을 이용하고, 다공성 지지체 약 0.15 g을 약 25 mm 폭으로 재단하고, 이것을 접어서 표준 셀로 채용하여, 초기압 20 kPa(약 3 psia, 세공 직경 60 μm 상당)의 조건에서 측정하였다. 측정 포인트를 130포인트로 하고, log 등간격으로 설정하였다. 데이터는, 가로축을 세공 직경의 로그로 하고, 세로축을 log 미분 세공 용적으로 정리하였다. 계산식은 이하와 같다.

[0143] $V(n)[\text{mL/g}]$: 적분 세공 용적

[0144] $D(n)[\mu\text{m}]$: 세공 직경

[0145] $\Delta V[\text{mL/g}] = V(n) - V(n+1)$: 차분 용적

[0146] $dV/d\log D[\text{mL/g}] = \Delta V / [\log D(n) - \log D(n+1)]$: log 미분 세공 용적

[0147] $D_m[\mu\text{m}]$: 모드 직경(log 미분 세공 용적 곡선의 최대값에 대응하는 세공 직경)

[0148] DI_{Hg} : 세공 직경 분포 지수(모드 직경에 대응하는 log 미분 세공 용적값의 절반의 값을 부여하는 세공 직경 D_a , D_b ($D_b > D_a$))를 모드 직경 피크로부터 판독하여 $DI_{Hg} = D_b / D_a$ 로 함)

[0149] (2) 주사형 전자 현미경(SEM)에 의한 관찰 조건

[0150] 주사형 전자 현미경(SEM) 관찰은, 이하의 조건으로 행하였다.

[0151] 시료: 다공성 지지체를 적당한 크기로 잘라내어 시료대에 고정하고, 6 nm 정도의 Os 코팅을 실시하여, 검경(檢鏡)용 샘플로 하였다.

[0152] 장치: HITACHI S-4700

[0153] 가속 전압: 1 kV

[0154] MODE: Ultra High Resolution

[0155] 검출기: Upper

[0156] 본 조건에 따라, 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 마이크로피브릴 구조를 관찰하였다.

[0157] (3) 다공성 지지체의 두께 및 기체 분리막의 평균 막 두께

[0158] 다이얼 게이지(오자키 세이사쿠쇼: 「PEACOCK No.25」(등록상표))로 측정하였다.

[0159] (4) 다공성 지지체의 기공률

- [0160] 다공성 지지체로부터 한 변이 10 cm인 정사각형의 샘플을 취하고, 그 체적과 질량으로부터 다음식을 이용하여 계산하였다. 또한, 수지 밀도(g/cm^3)는 ASTM-D1505에 준거하여, 밀도 구배법에 의해 측정하였다.
- [0161] 기공률(%)=[체적(cm^3)-질량(g)/수지 밀도]/체적(cm^3) \times 100
- [0162] 여기서, 수지 밀도란, 다공성 지지체의 성분인 수지의 밀도를 의미한다.
- [0163] (5) 다공성 지지체의 투기도
- [0164] JIS P-8117 준거의 걸리식 투기도계로 측정하였다.
- [0165] (6) 다공성 지지체 및 기체 분리막의 찌름 강도(실온)
- [0166] 가토텍 가부시키가이샤 제조 「KES-G5 핸디 압축 시험기」(등록상표)를 이용하여, 바늘 선단의 곡률 반경 0.5 mm, 찌름 속도 2 mm/sec의 조건으로 찌름 시험을 행하여, 실온에서의 최대 찌름 하중(N)을 측정하였다.
- [0167] (7) 다공성 지지체 및 기체 분리막의 찌름 강도(100℃)
- [0168] 다공성 지지체 또는 기체 분리막을, 내경 13 mm, 외경 25 mm의 스테인리스제 와셔 2장 사이에 끼우고, 주위 4 점을 클립으로 고정한 후, 100℃의 실리콘 오일(신에츠 가가쿠 고교: KF-96-10CS)에 침지하고, 1분 후에 (6) 과 동일한 수법으로 100℃에서의 찌름 강도를 측정하였다.
- [0169] (8) 다공성 지지체 및 기체 분리막의 열수축률(%)
- [0170] 다공성 지지체 또는 기체 분리막으로부터 세로(기계 방향) 및 가로(폭 방향) 모두 10 cm인 정사각형으로 시료를 잘라내고, 그 시료의 사방을 구속하지 않는 상태에서 소정의 온도(100℃, 120℃, 135℃)로 가열된 열풍 순환식 오븐에 넣어 2시간 가열한 후 꺼내어 30분간 정치(靜置)하였다. 그 후 시료의 세로(기계 방향) 및 가로(폭 방향)의 치수를 측정하여 산출하였다.
- [0171] (9) 점도 평균 분자량
- [0172] 테카히드로나프탈렌에 다공성 지지체의 성분인 수지를 용해시켜 시료 용액을 제작하였다. 이것을 135℃로 조정된 동점도 측정용 항온조(토마스 가가쿠 기기(주) 제조) 내에서 캐논펜스케 점도계(S0100)를 이용하여 극한 점도 $[\eta]$ 를 측정하였다. 얻어진 $[\eta]$ 를 이용하여 다음 Chang의 식에 의해 점도 평균 분자량 M_v 를 산출하였다.
- [0173] $[\eta]=6.77\times 10^{-4}\times M_v^{0.67}$
- [0174] (10) 중량 평균 분자량
- [0175] TSKgelGMHHR-H(S) HT 칼럼(도소사 제조)을 이용하여, RI 검출기를 갖는 고온 GPC 장치(도소 HLC-8121GPC)로 측정하였다. 용매로서, 오르토디클로로벤젠을 이동상(移動相)으로 이용하고, 1 ml/min의 용매 유출 속도로, 온도 140℃에서 측정하였다. 분자량은, 폴리스티렌 스탠더드(도소사 제조)를 사용하여 검량선을 작성하고, 폴리스티렌 환산으로 구하였다.
- [0176] (11) 다공성 지지체 중의 무기 충전재 함량
- [0177] 형광 X선 장치에 의해, 무기 충전재의 함량을 구하였다.
- [0178] (12) 기체 분리성 수지 용액의 조정
- [0179] 비점 93℃의 불소계 용매(3M사 제조, NOVEC7300)에 1.25 질량%의 농도로, 퍼플루오로 비정질 폴리머(듀폰사 제조, 테플론(등록상표) AF1600, 밀도 1.78 g/cm^3)를 용해하였다.
- [0180] (13) 기체 분리막의 제작
- [0181] 마이크로 그라비아 도공기(야스이 세이키 제조)를 이용하여, 폭 50 cm의 다공성 지지체 상에, 상기 (12)에서 조정한 기체 분리성 수지 용액을 도공하였다. 도공 조건은 이하와 같다.
- [0182] 도공 속도 4 m/min
- [0183] 마이크로 그라비아롤 #180(직경 30 mm, 홈 개수 180개/inch)
- [0184] 마이크로 그라비아롤 회전수 40 rpm(기재 진행 방향에 대하여 역회전)
- [0185] 건조 온도 24℃

- [0186] 코터 헤드와 권취롤 사이의 거리 약 10 m
- [0187] (14) 기체 분리막의 기체 투과성
- [0188] 기체 분리막을 직경 47 mm의 원형으로 잘라내고, 스테인리스제 홀더(어드벤처사 제조, KS-47F 홀더)에 고정하였다. 홀더의 1차측으로부터 99.9% 이상의 산소, 또는 99.9% 이상의 질소를 소정의 압력으로 가압하였다. 2차측의 분위기가 산소 99% 이상, 또는 질소 99% 이상으로 치환되어 있는 것을 산소 농도계로 확인한 후, 투과한 기체의 양을 비누막 유량계로 측정하였다. 투과한 기체량, 기온, 대기압으로부터 표준 상태에서의 기체 분리막의 기체 투과 속도(GPU: Gas permeation unit= 10^{-6} cm³(STP)/cm²·sec·cmHg)를 계산하고, 산소와 질소의 기체 투과 속도의 비로부터 분리 계수 α' 를 계산하였다.
- [0189] (15) 기체 분리막의 가열 처리
- [0190] 상기 (14)에서 측정한 기체 분리막을, 홀더에 고정한 채로, 100℃로 가열된 열풍 순환식 오븐에 홀더와 함께 넣어, 100시간 가열한 후 꺼내어 실온으로 되돌아간 것을 확인하고 나서 기체 분리 성능을 측정하였다.
- [0191] (16) AFM에 의한 다공성 지지체의 표면 조도의 측정
- [0192] 이하의 장치를 이용하여, 이하의 조건으로 측정을 행하였다.
- [0193] 측정 장치 AFM 측정 기기 VN8000(기엔스사 제조, 수직 분해능 0.1 nm),
- [0194] 또는 나노픽스(Nanopics)-1000(SII 나노 테크놀로지사 제조,
- [0195] 수직 분해능 0.5 nm)
- [0196] 측정 조건 시야각: 50 μ m(VN8000)
- [0197] 100 μ m(나노픽스-1000)
- [0198] 측정 모드: 표준 DFM-H(VN8000)
- [0199] 텡핑 모드(나노픽스-1000)
- [0200] 또한, 선 거칠기는, JIS B0601(1994, 2001)에 준거하여 측정하고, 면 거칠기는, 선 거칠기 데이터 384라인의 평균(VN8000) 또는 선 거칠기 데이터 256라인의 평균(나노픽스-1000)으로 하였다.
- [0201] [참고예]
- [0202] 다공성 지지체를 이하의 방법에 따라 작성하였다.
- [0203] [참고예 1]
- [0204] 고밀도 폴리에틸렌(점도 평균 분자량 28만) 60 질량부, 산화 방지제(아데카 스타브(등록상표) A0-30) 0.3 질량부를 혼합하였다. 이 혼합물을 이축 압출기에 피더(feeder)를 통해 투입하였다. 또한 유동 파라핀(37.78℃에서의 동점도 75.9 cSt) 100 질량부를, 사이드 피드로 이축 압출기에 주입하여 200℃에서 용융 혼련하였다. 얻어진 고분자 겔을 이축 압출기 선단에 설치한 T 다이로부터 압출한 후, 즉시 25℃로 냉각한 캐스트롤로 냉각 고화시켜, 두께 1.3 mm의 시트를 성막(成膜)하였다.
- [0205] 이 시트를 120℃에서 동시 이축 연신기로 7×7배로 연신하였다. 그 후, 이 연신 필름을 메틸에틸케톤에 침지하고, 유동 파라핀을 추출하여 제거한 후에 건조시키고, 또한, 130℃에서 열고정하여 다공성 지지체를 얻었다. 얻어진 다공성 지지체는 단위 중량 12 g/m²였다. 또한, 두께 20 μ m, 기공률 40%, 투기도 300초, 100℃에서의 찌름 강도 3.5 N, 100℃에서의 열수축률이 세로 1.5%?가로 1.0%였다. 이것을 다공성 지지체 1로 하였다. 상기 (1)의 방법에 의해, 수은 포로시미터에 의한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수를 구하였다. 결과를 표 1 및 도 1에 나타낸다. 또한, 상기 (2)의 방법에 의해 표면 구조를 관찰한 결과, 마이크로피브릴 구조가 관찰되었다.
- [0206] AFM(나노픽스-1000)에 의한 면 거칠기는 324 μ m였다.
- [0207] [참고예 2]
- [0208] 고밀도 폴리에틸렌(점도 평균 분자량 28만) 20 질량부, 초고분자량 폴리에틸렌(점도 평균 분자량 200만) 10 질량부 및 산화 방지제(아데카 스타브(등록상표) A0-30) 0.3 질량부를 혼합하였다. 이 혼합물을 이축 압출기

에 피더를 통해 투입하였다. 또한 유동 파라핀(37.78℃에서의 동점도 75.9 cSt) 100 질량부를, 사이드 피드로 이축 압출기에 주입하여 240℃에서 용융 혼련하였다. 얻어진 고분자 겔을, 이축 압출기 선단에 설치한 T 다이로부터 압출한 후, 즉시 25℃로 냉각한 캐스트롤로 냉각 고화시켜, 두께 1.0 mm의 시트를 성막하였다.

[0209] 이 시트를 125℃에서 동시 이축 연신기로 7×7배로 연신한 후, 이 연신 필름을 메틸에틸케톤에 침지하고, 유동 파라핀을 추출하여 제거한 후, 건조시켜 다공성 지지체를 얻었다. 얻어진 다공성 지지체는 단위 중량 10 g/m²였다. 또한, 두께 16 μm, 기공률 39%, 투기도 400초, 100℃에서의 찌름 강도 4.0 N, 100℃에서의 열수축률이 세로 5.0%?가로 5.0%였다. 이것을 다공성 지지체 2로 하였다. 상기 (1)의 방법에 의해, 수는 포로시미터에 의한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수를 구하였다. 결과를 표 1 및 도 2에 나타낸다. 또한, 상기 (2)의 방법에 의해 표면 구조를 관찰한 결과, 마이크로피브릴 구조가 관찰되었다.

[0210] AFM(나노픽스-1000)에 의한 면 거칠기는 158 μm였다.

[0211] [참고예 3]

[0212] 토출 폭 1000 mm, 토출 립 개방도 2 mm의 T 다이를 사용하여, 밀도 0.964, 멜트 인덱스(melt index) 0.3의 고밀도 폴리에틸렌을, 177℃에서 용융 압출하였다. 토출 필름을 120℃의 냉각물에 도입하고, 25℃의 냉풍을 불어서 냉각한 후, 35 m/min으로 인취(引取)하였다. 이때의 드래프트비는 380이었다. 얻어진 미연신 폴리에틸렌 필름의 막 두께는 13 μm였다.

[0213] 토출 폭 1000 mm, 토출 립 개방도 4 mm의 T 다이를 사용하여, 수 평균 분자량 7만, 중량 평균 분자량 48만, 멜트 인덱스 3의 폴리프로필렌을, 200℃에서 용융 압출하였다. 토출 필름을 90℃의 냉각물에 도입하고, 25℃의 냉풍을 불어서 냉각한 후, 31.5 m/min으로 인취하였다. 이때의 드래프트비는 365였다. 얻어진 미연신 폴리프로필렌 필름의 막 두께는 13 μm였다.

[0214] 2개의 미연신 폴리프로필렌 필름롤과 1개의 미연신 폴리에틸렌 필름롤을 롤 스탠드에 설치하고, 2장의 폴리프로필렌 필름 사이에 폴리에틸렌 필름을 끼우도록 하여, 미연신 폴리프로필렌 필름과 미연신 폴리에틸렌 필름을 각각 권출 속도 5.4 m/min으로 권출하고, 가열롤로 유도하여 온도 130℃, 선압(線壓) 1.8 kg/cm로 열압착하여, 샌드위치 구조의 적층 필름을 얻었다. 그 후, 동일한 속도로, 50℃의 냉각물로 유도하여 권취하였다. 이때의 속도는 5.45 m/min, 권출 장력은 폴리프로필렌 필름이 3 kg, 폴리에틸렌 필름이 0.9 kg이었다. 얻어진 적층 필름은, 막 두께 35 μm이고, 박리 강도는 7.3 g/15 mm였다.

[0215] 이 3층의 적층 필름을 125℃로 가열된 열풍 순환 오븐에 도입하고, 5%의 긴장하에서 113초 가열 처리하였다. 계속해서 열처리한 적층 필름을, 35℃로 유지된 님롤 사이에서 20% 저온 연신하였다. 이때의 롤 사이는, 350 mm, 공급측의 롤 속도는, 1.6 m/min이었다. 계속해서 110℃로 가열된 열풍 순환 오븐 속에 도입하여, 롤 주속(周速)차를 이용해서 롤러 사이에서 총 연신량 115%가 될 때까지 고온 연신한 후, 125℃로 가열된 롤로 16.7% 완화시켜 25초간 열고정하여, 연속적으로 적층형의 다공성 지지체를 얻었다.

[0216] 얻어진 다공성 지지체는 단위 중량 15 g/m²였다. 또한, 두께 25 μm, 기공률 45%, 투기도 450초, 100℃에서의 찌름 강도 2.7 N, 100℃에서의 열수축률이 세로 5.0%?가로 0%였다. 이것을 다공성 지지체 3으로 하였다. 상기 (1)의 방법에 의해, 수는 포로시미터에 의한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수를 구하였다. 결과를 표 1 및 도 3에 나타낸다. 상기 (2)의 방법에 의해 표면 구조를 관찰한 결과, 마이크로피브릴 구조가 관찰되었다.

[0217] AFM(나노픽스-1000)에 의한 면 거칠기는 55 μm였다.

[0218] [참고예 4]

[0219] 고밀도 폴리에틸렌(점도 평균 분자량 28만) 20 질량부, 초고분자량 폴리에틸렌(점도 평균 분자량 200만) 10 질량부 및 산화 방지제(아테카 스타브(등록상표) AO-30) 0.3 질량부를 혼합하였다. 이 혼합물을 이축 압출기에 피더를 통해 투입하였다. 또한 유동 파라핀(37.78℃에서의 동점도 75.9 cSt) 100 질량부를, 사이드 피드로 이축 압출기에 주입하여 240℃에서 용융 혼련하였다. 얻어진 고분자 겔을 이축 압출기 선단에 설치한 T 다이로부터 압출한 후, 즉시 25℃로 냉각한 캐스트롤로 냉각 고화시켜, 두께 1.3 mm의 시트를 성막하였다.

[0220] 이 시트를 127℃에서 동시 이축 연신기로 7×7배로 연신하였다. 그 후, 이 연신 시트를 메틸에틸케톤에 침지하고, 유동 파라핀을 추출하여 제거한 후, 건조시키고, 또한, 125℃에서 열고정하여 다공성 지지체를 얻었다. 얻어진 다공성 지지체는 단위 중량 11 g/m²였다. 또한, 두께 20 μm, 기공률 43%, 투기도 350초, 100℃에서의 찌름 강도 4.0 N, 100℃에서의 열수축률이 세로 5.0%?가로 3.0%였다. 이것을 다공성 지지체 4로 하였다. 상기 (1)의 방법에 의해, 수는 포로시미터에 의한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수를 구하였다. 결과를 표 1 및

도 4에 나타낸다. 또한, 상기 (2)의 방법에 의해 표면 구조를 관찰한 결과, 마이크로피브릴 구조가 관찰되었다.

[0221] [참고예 5]

[0222] 토출 폭 1000 mm, 토출 립 개방도 3 mm의 T 다이를 사용하여, 멜트 인덱스 1.0의 폴리프로필렌을, 200℃에서 용융 압출하였다. 토출 필름을 90℃의 냉각물에 도입하고, 25℃의 냉풍을 불어서 냉각한 후, 12 m/min으로 인취하였다. 이때의 드래프트비는 150이었다. 얻어진 미연신 폴리프로필렌 필름의 막 두께는 27 μm 였다.

[0223] 이 필름을 130℃로 가열된 열풍 순환 오븐에 도입하여, 3시간 가열 처리하였다. 계속해서 열처리한 필름을, 35℃로 유지된 닙롤 사이에서 20% 저온 연신하였다. 계속해서 110℃로 가열된 열풍 순환 오븐 속에 도입하여, 롤 주속차를 이용하여 롤러 사이에서 총 연신량 150%가 될 때까지 고온 연신한 후, 125℃로 가열된 롤로 20% 완화시켜 열고정하여, 연속적으로 다공성 지지체를 얻었다.

[0224] 얻어진 다공성 지지체는 단위 중량 15 g/m²였다. 또한, 두께 25 μm , 기공률 45%, 투기도 450초, 100℃에서의 찢음 강도 3.5 N, 100℃에서의 열수축률이 세로 5.0%?가로 0%였다. 이것을 다공성 지지체 5로 하였다. 상기 (1)의 방법에 의해, 수은 포로시미터에 의한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수를 구하였다. 결과를 표 1 및 도 5에 나타낸다. 상기 (2)의 방법에 의해 표면 구조를 관찰한 결과, 마이크로피브릴 구조가 관찰되었다.

[0225] AFM(VN8000)에 의한 면 거칠기는 33 μm 였다.

[0226] [참고예 6]

[0227] 고밀도 폴리에틸렌(점도 평균 분자량 28만) 60 질량부, 산화 방지제(아데카 스타브(등록상표) A0-30) 0.3 질량부를 혼합하였다. 이 혼합물을 이축 압출기에 피더를 통해 투입하였다. 또한 유동 파라핀(37.78℃에서의 동점도 75.9 cSt) 100 질량부를, 사이드 피드로 이축 압출기에 주입하여 200℃에서 용융 혼련하였다. 얻어진 고분자 겔을 이축 압출기 선단에 설치한 T 다이로부터 압출한 후, 즉시 25℃로 냉각한 캐스트롤로 냉각 고화시켜, 두께 2.5 mm의 시트를 성막하였다.

[0228] 이 시트를 120℃에서 동시 이축 연신기로 7×7배로 연신하였다. 그 후, 이 연신 필름을 메틸에틸케톤에 침지하고, 유동 파라핀을 추출하여 제거한 후에 건조시키고, 또한, 125℃에서 가로 방향으로 2.0배 연신한 후, 130℃에서 열고정하여 다공성 지지체를 얻었다. 얻어진 다공성 지지체는 두께 20 μm , 기공률 50%, 투기도 150초, 100℃에서의 찢음 강도 3.0 N, 100℃에서의 열수축률이 세로 2.0%?가로 2.0%였다. 이것을 다공성 지지체 6으로 하였다. 상기 (1)의 방법에 의해, 수은 포로시미터에 의한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수를 구하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 상기 (2)의 방법에 의해 표면 구조를 관찰한 결과, 마이크로 피브릴 구조가 관찰되었다.

[0229] [참고예 7]

[0230] 토출 폭 1000 mm, 토출 립 개방도 3 mm의 T 다이를 사용하여, 멜트 인덱스 1.0의 폴리프로필렌을, 200℃에서 용융 압출하였다. 토출 필름을 90℃의 냉각물에 도입하고, 25℃의 냉풍을 불어서 냉각한 후, 12 m/min으로 인취하였다. 이때의 드래프트비는 150이었다. 얻어진 미연신 폴리프로필렌 필름의 막 두께는 27 μm 였다.

[0231] 이 필름을 140℃로 가열된 열풍 순환 오븐에 도입하여, 3시간 가열 처리하였다. 계속해서 열처리한 필름을, 35℃로 유지된 닙롤 사이에서 20% 저온 연신하였다. 계속해서 110℃로 가열된 열풍 순환 오븐 속에 도입하여, 롤 주속차를 이용하여 롤러 사이에서 총 연신량 150%가 될 때까지 고온 연신한 후, 125℃로 가열된 롤로 20% 완화시켜 열고정하여, 연속적으로 다공성 지지체를 얻었다.

[0232] 얻어진 다공성 지지체는 단위 중량 12 g/m²였다. 또한, 두께 25 μm , 기공률 50%, 투기도 300초, 100℃에서의 찢음 강도 3.0 N, 100℃에서의 열수축률이 세로 5.0%?가로 0%였다. 이것을 다공성 지지체 7로 하였다. 상기 (1)의 방법에 의해, 수은 포로시미터에 의한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수를 구하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 상기 (2)의 방법에 의해 표면 구조를 관찰한 결과, 마이크로피브릴 구조가 관찰되었다.

[0233] [참고예 8]

[0234] 고밀도 폴리에틸렌(점도 평균 분자량 28만) 20 질량부, 초고분자량 폴리에틸렌(점도 평균 분자량 200만) 20 질량부, 프탈산디옥틸(DOP) 42 질량부 및 무기 충전제로서 미분 실리카 18 질량부를 혼합하여 조립(造粒)하였다. 이것을 T-다이를 장착한 이축 압출기에 투입하여, 200℃에서 용융 혼련하였다. 얻어진 고분자 겔을, 압출 두께 100 μm 의 시트형으로 성막하였다. 그 성형물로부터 메틸에틸케톤을 이용하여 DOP를 완전히 추출함으로써

제거한 후, 가성소다 수용액(20%, 60℃)에 10분간 침지함으로써 미분 실리카를 추출 제거하여 지지체로 하였다. 그 지지체를 2장 겹쳐 120℃로 가열하여, 세로 방향으로 5배 연신한 후, 가로 방향으로 2배 연신하였다. 또한, 2장 겹쳐 얻어진 다공성 지지체는 단위 중량 13 g/m²였다. 그 다공성 지지체는 두께 22 μ m, 기공률 48%, 투기도 80초, 100℃에서의 찌름 강도 2.8 N, 100℃에서의 열수축률이 세로 8.0%?가로 3.0%였다. 이것을 다공성 지지체 8로 하였다. 상기 (1)의 방법에 의해, 수은 포로시미터에 의한 모드 직경 및 구멍 직경 분포 지수를 구하였다. 결과를 표 1 및 도 6에 나타낸다. 또한, 상기 (2)의 방법에 의해 이 막의 표면 구조를 관찰한 결과, 마이크로피브릴 구조가 관찰되었다.

[0235] AFM(나노픽스-1000)에 의한 면 거칠기는 236 μ m였다.

[0236] [실시예 1]

[0237] 다공성 지지체 1의 한쪽 표면에만, 상기 (12)에 기재한 방법으로 조정된 용액을, 상기 (13)에 기재한 마이크로 그라비아 도공법에 의해 도공 속도 4.0 m/min으로 도공하고, 80℃에서 건조시킴으로써 기체 분리막을 얻었다. 얻어진 기체 분리막은, 100℃에서의 열수축률이 세로 1.5%?가로 1.0%, 100℃에서의 찌름 강도가 3.5 N을 나타내었다. 또한, 얻어진 기체 분리막에 대해서 상기 (14) 및 (15)의 조건에 기초하여 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.

[0238] [실시예 2]

[0239] 다공성 지지체 1을 대신하여 다공성 지지체 2를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 수법으로 기체 분리막을 얻었다. 얻어진 기체 분리막은, 100℃에서의 열수축률이 세로 5.0%?가로 5.0%, 100℃에서의 찌름 강도가 4.0 N을 나타내었다. 또한, 얻어진 기체 분리막에 대해서 상기 (14) 및 (15)의 조건에 기초하여 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.

[0240] [실시예 3]

[0241] 다공성 지지체 1을 대신하여 다공성 지지체 3을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 수법으로 기체 분리막을 얻었다. 얻어진 기체 분리막은, 100℃에서의 열수축률이 세로 5.0%?가로 0%, 100℃에서의 찌름 강도가 2.7 N을 나타내었다. 또한, 얻어진 기체 분리막에 대해서 상기 (14) 및 (15)의 조건에 기초하여 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.

[0242] [실시예 4]

[0243] 다공성 지지체 1을 대신하여 다공성 지지체 4를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 수법으로 기체 분리막을 얻었다. 얻어진 기체 분리막은, 100℃에서의 열수축률이 세로 5.0%?가로 3.0%, 100℃에서의 찌름 강도가 4.0 N을 나타내었다. 또한, 얻어진 기체 분리막에 대해서 상기 (14) 및 (15)의 조건에 기초하여 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.

[0244] [실시예 5]

[0245] 다공성 지지체 1을 대신하여 다공성 지지체 5를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 수법으로 기체 분리막을 얻었다. 얻어진 기체 분리막은, 100℃에서의 열수축률이 세로 5.0%?가로 0%, 100℃에서의 찌름 강도가 3.5 N을 나타내었다. 또한, 얻어진 기체 분리막에 대해서 상기 (14) 및 (15)의 조건에 기초하여 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.

[0246] [실시예 6]

[0247] 다공성 지지체 1을 대신하여 다공성 지지체 6을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 수법으로 기체 분리막을 얻었다. 얻어진 기체 분리막은, 100℃에서의 열수축률이 세로 2.0%?가로 2.0%, 100℃에서의 찌름 강도가 3.0 N을 나타내었다. 또한, 얻어진 기체 분리막에 대해서 상기 (14) 및 (15)의 조건에 기초하여 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.

[0248] [실시예 7]

[0249] 다공성 지지체 1을 대신하여 다공성 지지체 7을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 수법으로 기체 분리막을 얻었다. 얻어진 기체 분리막은, 100℃에서의 열수축률이 세로 5.0%?가로 5.0%, 100℃에서의 찌름 강도가 3.0 N을 나타내었다. 또한, 얻어진 기체 분리막에 대해서 상기 (14) 및 (15)의 조건에 기초하여 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.

[0250] [비교예 1]

[0251] 다공성 지지체 1을 대신하여 다공성 지지체 8을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 수법으로 기체 분리막을 얻었다. 얻어진 기체 분리막은, 100℃에서의 열수축률이 세로 8.0%?가로 3.0%, 100℃에서의 찌름 강도가 2.4 N을 나타내었다. 또한, 얻어진 기체 분리막에 대해서 상기 (14) 및 (15)의 조건에 기초하여 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

구분	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1
기체 분리막의 산소 투과 속도	GPU	2000	2100	2500	2000	2550	1960	2300	1950
기체 분리막의 산소 투과 속도(100℃가열처리후)PU		1600	1700	2000	1600	2030	1355	1900	1350
기체 분리막의 분리 계수 α'		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	1.9	2.3	1.7
기체 분리막의 분리 계수 α' (100℃가열처리후)		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	1.6
기체 분리막의 찌름 강도(실온)	N	5.0	5.0	3.5	4.5	3.5	4.0	3.0	3.5
기체 분리막의 찌름 강도(100℃)	N	3.5	4.0	2.7	4.0	3.5	3.0	3.0	2.4
기체 분리막의 열수축률(100℃) MD/TD	%	1.5/1.0	5.0/5.0	5.0/0	5.0/3.0	5.0/0	2.0/2.0	5.0/0	8.0/3.0
기체 분리막의 열수축률(120℃) MD/TD	%	5.0/2.7	13/15	12/0	10/5.0				12/10
기체 분리막의 평균 막두께	μm	20	16	25	20	25	20	25	22
모드 직경(D_m)	nm	0.074	0.0898	0.0958	0.0799	0.0686	0.250	0.080	0.5704
D_a	nm	40.4	43.1	65.5	40.3	42.0	54.5	47.3	72.4
D_b	nm	184.1	180.4	119.7	184.7	93.0	530.1	163.3	1127.5
구멍 직경 분포 지수($D_{avg}=D_b/D_a$)		4.56	4.20	1.83	4.58	2.21	9.73	3.45	15.6
다공성 지지체의 두께	μm	20	16	25	20	25	20	25	22
다공성 지지체의 기공률	%	40	39	45	43	45	50	50	48
다공성 지지체의 투기도	초	300	400	450	350	450	150	300	80
다공성 지지체의 찌름 강도(실온)	N	5.0	5.0	3.5	4.5	3.5	4.0	4.0	3.5
다공성 지지체의 찌름 강도(100℃)	N	3.5	4.0	2.7	4.0	3.5	3.0	3.0	2.8
면 거칠기 Ra	nm	324	158	55		33			236

[0252]

[0253] 표 1의 결과로부터 명백하듯이, 다공성 지지체 상에 동일한 기체 분리성 수지층을 형성한 기체 분리막에 있어서, 수은 포로시미터에 의한 모드 직경이 0.3 μm 보다 크고, 수은 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수가 15보다도 큰 다공성 지지체를 이용한 비교예 1에 비하여, 모드 직경이 0.005 μm ~0.3 μm 의 범위에 있고, 또한 구멍 직경 분포 지수가 1~15의 범위에 있는 다공성 지지체를 이용하여 얻어진 실시예 1~실시예 7의 기체 분리막은, 보다 우수한 산소 투과 속도 및 분리 계수 α 를 나타내는 것이었다. 그리고, 건식법에 의해 제조한 다공성 지지체를 이용하여 기체 분리막으로 한 실시예 3에서는, 보다 우수한 산소 투과 속도를 갖는 기체 분리막이 얻어지는 것이었다.

[0254] 또한, 실시예 1~실시예 7의 기체 분리막은, 100℃에서의 가열 처리 후에 있어서도 분리 계수 α 의 값이 변동하지 않고, 비교예 1의 기체 분리막보다도 양호하였다.

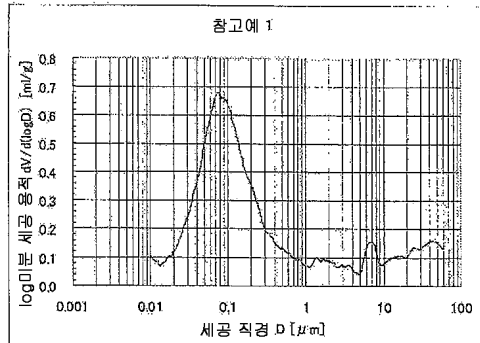
[0255] 또한, 도 7에 도시하는 바와 같이, 수은 포로시미터에 의한 구멍 직경 분포 지수가 4의 전후에서, 기체 분리막의 산소 투과 속도가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0256] [산업상이용가능성]

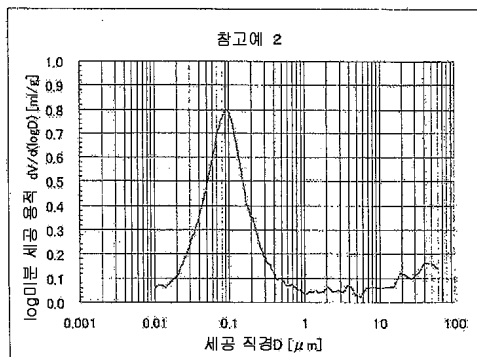
[0257] 본 발명에 따른 기체 분리막은, 내연 기관, 화학 프로세스, 공기 조절, 연소로 등의 기체 분리막으로서 이용할 수 있다.

도면

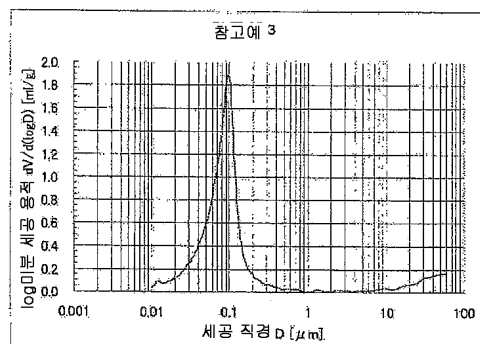
도면1



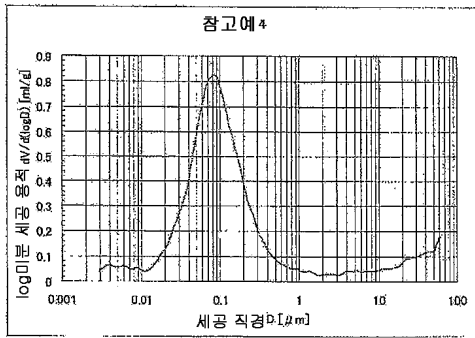
도면2



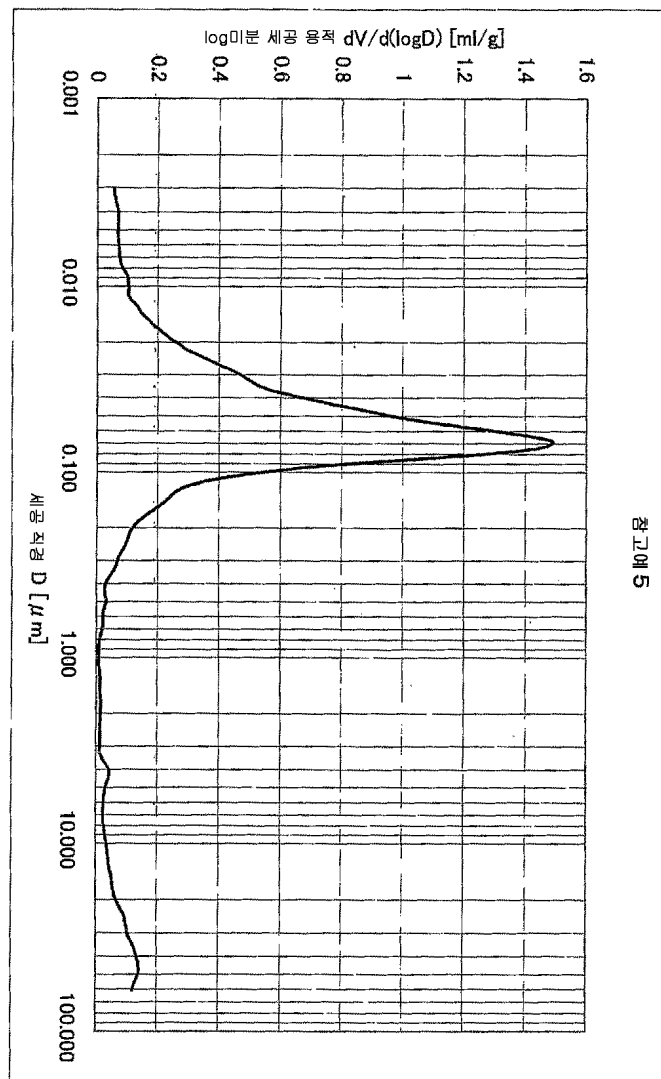
도면3



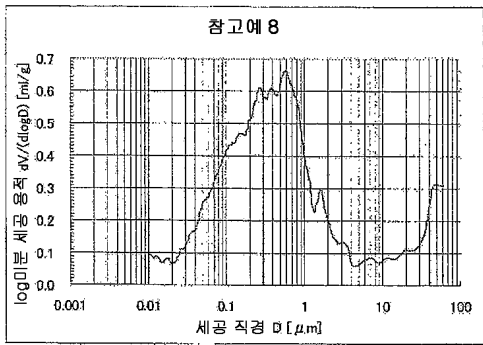
도면4



도면5



도면6



도면7

