

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7697372号  
(P7697372)

(45)発行日 令和7年6月24日(2025.6.24)

(24)登録日 令和7年6月16日(2025.6.16)

|                       |                             |          |                    |
|-----------------------|-----------------------------|----------|--------------------|
| (51)国際特許分類            |                             | F I      |                    |
| D 0 1 F               | 9/22 (2006.01)              | D 0 1 F  | 9/22               |
| B 0 1 D               | 53/22 (2006.01)             | B 0 1 D  | 53/22              |
| B 0 1 D               | 63/02 (2006.01)             | B 0 1 D  | 63/02              |
| B 0 1 D               | 69/08 (2006.01)             | B 0 1 D  | 69/08              |
| B 0 1 D               | 69/12 (2006.01)             | B 0 1 D  | 69/12              |
| 請求項の数 8 (全19頁) 最終頁に続く |                             |          |                    |
| (21)出願番号              | 特願2021-561935(P2021-561935) | (73)特許権者 | 000003159          |
| (86)(22)出願日           | 令和3年9月22日(2021.9.22)        |          | 東レ株式会社             |
| (86)国際出願番号            | PCT/JP2021/034757           |          | 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 |
| (87)国際公開番号            | WO2022/071052               | (72)発明者  | 近藤 大               |
| (87)国際公開日             | 令和4年4月7日(2022.4.7)          |          | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株 |
| 審査請求日                 | 令和6年7月2日(2024.7.2)          |          | 式会社 滋賀事業場内         |
| (31)優先権主張番号           | 特願2020-163368(P2020-163368) | (72)発明者  | 三原 崇晃              |
| (32)優先日               | 令和2年9月29日(2020.9.29)        |          | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関     | 日本国(JP)                     |          | 式会社 滋賀事業場内         |
|                       |                             | 審査官      | 木村 立人              |
|                       |                             | 最終頁に続く   |                    |

(54)【発明の名称】 多孔質炭素繊維、ガス分離用複合膜およびガス分離膜用モジュール

(57)【特許請求の範囲】

- 【請求項1】  
繊維直径が長手方向に変動しており、繊維直径の変動から計算されるCV%が1%以上10%以下であり、前記繊維直径が、長手方向に周期変動することを特徴とする、多孔質炭素繊維。
- 【請求項2】  
前記繊維直径の平均値が20μm以上5000μm以下である、請求項1に記載の多孔質炭素繊維。
- 【請求項3】  
少なくとも一部に連続構造を有する、請求項1又は2に記載の多孔質炭素繊維。
- 【請求項4】  
前記連続構造の構造周期が0.002μm以上20μm以下である、請求項3に記載の多孔質炭素繊維。
- 【請求項5】  
前記繊維直径が、長手方向0.1mの区間において3%以上10%以下変動する、請求項1～4のいずれかに記載の多孔質炭素繊維。
- 【請求項6】  
前記周期変動の周期が20mm以上10000mm以下である、請求項1～5のいずれかに記載の多孔質炭素繊維。
- 【請求項7】

請求項 1～6 のいずれかに記載の多孔質炭素繊維、及び、分離機能層を有することを特徴とする、ガス分離用複合膜。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のガス分離用複合膜が収容されてなるガス分離膜用モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質炭素繊維、及びそれを用いたガス分離用複合膜に関するものである。

【背景技術】

【0002】

多孔質炭素材料は古くから、吸着材や、触媒を担持した反応場として利用されてきた。さらに、近年では連通孔を有する多孔質炭素繊維が報告されており、連通孔を利用した流体分離膜（炭素膜）、または多孔質炭素繊維に分離機能層を形成したガス分離用複合膜への活用が期待されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

分離膜による流体分離は圧力差、濃度差、質量差を駆動力とするため、ランニングコストや設備費が安く、所要体積も小さいことから、他の分離法と比較して省エネルギー、コンパクト化が可能な手法として注目されている。実使用においては、単位体積あたりの膜面積を大きくする目的で、複数本の分離膜を束化し、ベッセルに収納した後、モジュールとして使用するのが一般的である。この際、分離膜同士が過度に密着すると、流体が分離機能層と接触する面積が限定されることで、膜効率が低下する課題があった。さらに、モジュール化の際に分離膜の束間へ毛管現象によるポッティング剤の吸い上げが発生し、有効膜面積が低下するといった課題があった。

【0004】

そこで分離膜間に適度な間隔を作る手段として、分離膜の外周に繊維状物を巻き付ける方法、繊維直径が長手方向に周期的に変化する分離膜の作製方法が提案されている（例えば、特許文献 2，3 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第 2019/021963 号

【文献】特開 2001-334131 号公報

【文献】特開平 6-200407 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 2 には外周表面に繊維状物が螺旋状に巻き付けられた中空糸膜の例が開示されているものの、このような形態をとるには、分離膜に繊維状物を巻き付ける工程が増え、コストアップする課題があった。さらに、表面凹凸が小さい分離膜では、繊維状物が滑り一定ピッチの巻き付けが困難であることに加え、モジュール化の際に繊維状物のずれが発生することから、分離膜同士の密着を抑制する手段として効果をなさない場合があった。

【0007】

また、特許文献 3 には紡糸条件を制御し、繊維直径が長手方向に周期的に変化する分離膜の例が開示されているが、分離対象が気体の場合、分離膜はオングストロームオーダーの細孔を形成し、かつ精密制御が求められるため、この手法ではガス分離膜に斑が生じやすく、膜性能が失活する課題があった。またガス分離膜の種類によっては適応が困難であり、様々なガス分離膜に展開できない課題もあった。

【0008】

そこで本発明では、分離膜同士の密着を抑制でき、様々なガス分離膜の支持体に適応可能な多孔質炭素繊維を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述の課題を解決する本発明は、以下である。

【0010】

繊維直径が長手方向に変動しており、繊維直径の変動から計算されるCV%が1%以上10%以下であり、前記繊維直径が、長手方向に周期変動することを特徴とする、多孔質炭素繊維。

【発明の効果】

【0011】

本発明の多孔質炭素繊維によれば、分離膜同士の密着を抑制でき、様々なガス分離膜の支持体に適応可能な多孔質炭素繊維を提供することを可能とする。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の多孔質炭素繊維は、繊維直径が長手方向に変動しており、繊維直径の変動から計算されるCV%が1%以上10%以下であることを特徴とする。以下、このような多孔質炭素繊維について説明する。

【0013】

〔長手方向の繊維直径変動〕

本発明の多孔質炭素繊維は、繊維直径が長手方向に変動しており、繊維直径の変動から計算されるCV%が1%以上10%以下であることが重要である。ここで繊維直径とは、任意の多孔質炭素繊維に対して繊維軸と直交する断面について、その断面積を求め、これを円と換算した場合の円の直径をいう。このとき、中空断面など断面内に空隙を含む場合は、その空隙を含む断面の外周を基準に算出した断面積とする。

【0014】

またCV%は、繊維直径の標準偏差を平均繊維直径で除法し、百分率で表した値を指す。繊維直径の標準偏差、平均繊維直径の値は、多孔質炭素繊維のうち、任意の300点以上の多孔質炭素繊維の断面を決め、各断面において繊維直径を求めて、繊維直径の合計値を測定点で割り返したものを平均繊維直径とし、各測定点における繊維直径と求めた平均繊維直径から計算される分散の非負の平方根を、繊維直径の標準偏差と定義する。

【0015】

本発明の多孔質炭素繊維は、そのまま利用しても良いが、少なくとも一部にガスを分離する機能を持つ分離機能層を形成した状態で分離膜とすることが好ましい。

【0016】

本発明のガス分離用複合膜において、ガスを分離する機能を持つ分離機能層を構成する物質は、従来公知のものを、分離対象となるガスの性質に合わせて適宜選択することが好ましい。このとき分離対象となる物質のうち、分離膜を透過する成分の溶解度パラメータと、分離機能層を構成する物質の溶解度パラメータの差の絶対値が小さいほど、分離膜を透過する成分がスムーズに透過されるため、効率よく分離が可能となるデバイスが得られるため好ましい。溶解度パラメータの差の絶対値は2.0以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。

【0017】

本発明の多孔質炭素繊維のCV%は大きいほど、多孔質炭素繊維の繊維直径変化が大きいため、分離膜が束化された際に、分離膜同士の間隔が生じるため、ガスの流路が確保されるとともに、圧損による圧力低下が緩和されるため、効率的な膜分離を可能とする。さらに、モジュール化の際、ポッティング剤の毛管現象による吸い上げが抑制されることから、ポッティング剤による分離膜表面の閉塞が防止され、有効膜面積の低下を抑制できる。

【0018】

一方で、多孔質炭素繊維のCV%が小さいほど、繊維の断面積変化が小さく均一となるため、応力集中による破断を抑制できることから多孔質炭素繊維の機械強度が高く、取り扱い性が向上する特徴がある。また、多孔質炭素繊維にガス分離機能層を形成しガス分離

10

20

30

40

50

用複合膜とした際に、ガス分離機能層の厚みを均一に積層できるため、ガス分離機能層の欠陥を抑制できる。

【0019】

上記観点から、多孔質炭素繊維の直径の変動から計算されるCV%が1%未満である場合、多孔質炭素繊維が束化された際に、多孔質炭素繊維同士の間隔が小さく、ガス流路の圧損低下やポッティング剤の吸い上げ抑制効果が十分に得られない。またCV%が10%超過である場合、多孔質炭素繊維の取扱い時に破断が生じやすく、多孔質炭素繊維にガス分離機能層を形成し、ガス分離用複合膜とした際に、ガス分離機能層に欠陥が発生する可能性が高い。よって、多孔質炭素繊維の直径の変動から計算されるCV%は1%以上10%以下であり、1.5%以上7%以下となることが好ましい。

10

【0020】

また本発明の多孔質炭素繊維は、繊維直径が長手方向0.1mの区間において、3%以上10%以下で変動することが好ましい。ここで繊維直径の変動は、長さ0.1mの多孔質炭素繊維を等間隔に10分割し、その分割した11点分の繊維直径を測定し、11点の測定データのうち最小直径を基準として最大直径への変化率を(最大直径-最小直径)/最小直径×100として百分率で求め、同様の操作を30本の多孔質炭素繊維に行い、それぞれ得られた変化率30点の平均値より求められる。

【0021】

繊維直径の変動が大きいほど、単位長さ当たりに束化された分離膜同士の間隔が適度に増加するため、ガスの流路が確保されるとともに、圧損による圧力低下が緩和されるため、多孔質炭素繊維をガス分離膜に適用した場合、効率的な膜分離を可能とする。さらに、モジュール化の際、ポッティング剤の毛管現象による吸い上げが抑制されることから、ポッティング剤による分離膜表面の閉塞が防止され、有効膜面積の低下を抑制できる。その一方、繊維直径の変動が小さいほど、繊維形状の極度な変化が無くなるため、機械強度が高く、取り扱い性が向上する。

20

【0022】

前記観点から、長手方向0.1mの区間における繊維直径の変動は、3%以上7%以下となることがより好ましい。

【0023】

さらに本発明の多孔質炭素繊維は、繊維直径が長手方向に周期変動することが好ましい。繊維直径の変動の周期性は、10mm間隔で長手方向に測定した多孔質炭素繊維の繊維直径からコレログラムを作成し、長手方向にずらしたラグが50mm以上の範囲において自己相関係数0.2以上ある場合、周期性があると判断できる。また周期も、自己相関係数が0.2以上を示すラグの値より判断できる。無秩序な繊維直径変化と比較し、繊維直径が周期的に変化すると、束化された繊維同士の間隔が周期性を持つ繊維直径によって効率的に空けられ、ガスの流路が確保されるとともに、圧損による圧力低下が緩和されるため、多孔質炭素繊維をガス分離膜に適用した場合、効率的な膜分離を可能とするため好ましい。

30

【0024】

繊維直径の長手方向における周期変動の周期は小さいほど、束化された繊維同士が繊維直径の太い部分で平均的な距離が離れることから間隔が増加する特徴がある。その一方、周期が大きいほど、繊維直径の変化が少なく、応力集中による機械強度の低下を防止できるためか、機械強度が高く、取り扱い性が向上する特徴がある。

40

【0025】

本発明の多孔質炭素繊維を分離膜に適用した際に、束化された分離膜同士の間隔を増加し、優れた機械強度を有する分離膜を提供できる観点から、繊維直径の長手方向における周期変動の周期は20mm以上、10000mm以下であることが好ましく、20mm以上、3000mm以下であることがより好ましい。

【0026】

〔多孔質炭素繊維〕

50

本発明の多孔質炭素繊維は、細孔が多く含まれている炭素繊維をいう。当該細孔は外に開孔していてもよいし、開孔せず内部に空間として存在する態様であってもよい。本発明の多孔質炭素繊維は、少なくとも一部に共連続構造を有することが好ましく、共連続構造は多孔質炭素繊維の外表面まで連なることで外表面が開孔してもよいし、あるいは逆に、多孔質炭素繊維の外表面までに共連続構造が途切れることで外表面が閉塞してもよい。共連続構造とは、炭素骨格の枝部と細孔部（空隙部）がそれぞれ連続しつつ三次元的に絡み合った構造であり、具体的には、液体窒素中で十分に冷却した試料をピンセット等により切断した断面を走査型電子顕微鏡で表面観察した際に、炭素骨格の枝部と空隙部がそれぞれ連続しつつ絡み合っている様子が観察されることにより確認できる。また、多孔質炭素繊維が共連続構造を有する、とは、多孔質炭素繊維の任意の断面においてこのような共連続構造が観察されることを意味する。

10

#### 【0027】

多孔質炭素繊維が共連続構造を有すると、炭素骨格が三次元的に連続しているため、炭素骨格が構造体全体を支えあう効果が生じて応力を多孔質炭素繊維全体に分散させることが可能となり、圧縮や曲げなどの外力に対して大きな耐性を有する、すなわち大きな圧縮強度および圧縮比強度を有するようになる。また、空隙も三次元的に連通しているため、空隙をガスの流路として機能させることができる。

#### 【0028】

共連続構造の態様としては、格子状やモノリス状が挙げられ、特に限定されないが、上記の効果を発揮できる点では、モノリス状であると繊維断面方向の圧縮強度が向上する傾向にあるため好ましい。モノリス状とは、共連続構造において炭素骨格が三次元的に様に連続した構造をなす形態をいい、個別の粒子が凝集・連結した構造や、あるいは逆に、凝集・連結した鑄型粒子を除去することにより生じた空隙とその周囲の骨格により形成された構造のような不規則な構造、または生物由来の細胞壁が連続した構造とは区別される。

20

#### 【0029】

多孔質炭素繊維の共連続構造の構造周期は0.002 μm以上20 μm以下が好ましい。多孔質炭素繊維が共連続構造の構造周期を有することは、共連続構造の均一性が高いことを示し、炭素骨格の枝の太さや細孔サイズが均一であることを意味する。それによってガス分離膜の圧縮強度が向上する効果が得られる。共連続構造の構造周期が20 μm以下であると、炭素骨格と細孔が微細な構造となって圧縮強度が向上する。そのため、構造周期は10 μm以下がより好ましく、5 μm以下がさらに好ましい。一方、共連続構造の構造周期が0.002 μm以上であると、空隙部にガスを流す際の圧力損失が減少してガスの透過速度が向上する。また、圧力損失が低下すると、より省エネルギーで分離・精製できる効果を奏する。そのため、構造周期は0.02 μm以上がより好ましく、0.1 μm以上がさらに好ましい。

30

#### 【0030】

共連続構造の構造周期は、多孔質炭素繊維にX線を入射し、小角で散乱して得られた散乱強度のピークトップの位置における散乱角度2θより、下式で算出されるものである。

#### 【0031】

$$L = \lambda / (2 \sin \theta)$$

40

L：構造周期、λ：入射X線の波長

ただし、構造周期が大きくて小角でのX線散乱が観測できない場合がある。その場合はX線コンピュータ断層撮影（X線CT）によって構造周期を得る。具体的には、X線CTによって撮影した三次元画像をフーリエ変換した後に、その二次元スペクトルの円環平均を取り、一次元スペクトルを得る。その一次元スペクトルにおけるピークトップの位置に対応する特性波長を求め、その逆数として構造周期を算出する。このとき、複数のピークが観測されるものは、本願の共連続構造の構造周期算出には適さない。一般に複数のピークが観測される場合は、非常に結晶性が高い構造を持つ場合であり、例えばミクロ相分離、メソポーラスシリカを鑄型にしたものが例示されるが、本願の共連続構造はこれとは明確に異なる。

50

## 【0032】

多孔質炭素繊維の共連続構造を形成する細孔の全体の平均直径は、小さすぎると圧力損失が増加してガスの透過度が低下するため30nm以上が好ましく、100nm以上がより好ましい。また、細孔の全体の平均直径が大きすぎると、炭素の枝部が構造体全体を支えあう効果が低下して圧縮強度が低下するため、5,000nm以下が好ましく、2,500nm以下がより好ましい。

## 【0033】

細孔の全体の平均直径とは、水銀圧入法による細孔径分布測定による測定値である。水銀圧入法においては、共連続構造の細孔に圧力を加えて水銀を浸入させ、圧力と圧入された水銀量から細孔容積と比表面積を求める。そして、細孔を円筒と仮定したときに細孔容積と比表面積の関係から得た細孔直径を算出するものであり、水銀圧入法では5nm~500μmの細孔直径分布曲線を取得できる。

## 【0034】

本発明の多孔質炭素繊維に分離機能層を形成する場合は、多孔質炭素繊維にその外表面、すなわち多孔質炭素繊維の分離機能層との界面が開孔していることが好ましい。細孔部が分離機能層との界面に開孔していると、分離機能層から多孔質炭素繊維またはその逆にガスが透過する際の圧力損失が減少するため、ガス分離膜におけるガスの透過速度を向上させることができる。また、多孔質炭素繊維の外表面に凹凸が生じることとなるため、アンカー効果により分離機能層との接着性が向上し、使用中の剥離を抑制して耐久性に優れたガス分離膜が得られる。

## 【0035】

多孔質炭素繊維は、分離機能層との界面における細孔部の開孔直径が大きいほどガス分離膜のガス透過速度が向上するため、平均開孔直径は2nm以上が好ましく、10nm以上がより好ましく、50nm以上がさらに好ましい。一方、当該開孔直径が大きすぎると、分離機能層を形成させる際に無機材料が多孔質炭素繊維の内部深くにまで浸透して、表面に均一に積層できない場合があるため、平均開孔直径は500nm以下が好ましく、400nm以下がより好ましく、300nm以下がさらに好ましい。

## 【0036】

ここで、分離機能層との界面に細孔部が開孔している、とは、多孔質炭素繊維の任意の断面をイオンミリング装置などにより精密に作製し、電子顕微鏡で観察した際に多孔質炭素繊維にある細孔と界面とが直接接触する部分が観測される状態を言う。平均開孔直径は、多孔質炭素繊維の細孔部である空隙と界面とが直接接触している界面部分の一方の炭素と界面との接触点から他方の接触点までを界面に沿って測定した長さを、任意の10箇所について測定し、その平均値を以って計算される。

## 【0037】

多孔質炭素繊維の繊維直径は、細いほど柔軟で折損に強く、かつ高圧にも耐えられるため好ましく、太いほど、機械的強度に優れ、ガスの圧力損失を低減できることから好ましい。これらの点から、多孔質炭素繊維の繊維直径の平均値は、20μm以上5,000μm以下の範囲であることが好ましい。

## 【0038】

多孔質炭素繊維が中空部を持つ繊維、すなわち中空糸である場合は、その中空率は低いほど耐圧性を高めることができることから好ましく、高いほどガスの圧力損失を低減することが可能になるため好ましい。これらの点から中空率は、1%以上90%以下の範囲であることが好ましく、5%以上60%以下の範囲であることがより好ましい。

## 【0039】

<多孔質炭素繊維、それを用いたガス分離用複合膜、及びガス分離用モジュールの製造方法>

本発明の多孔質炭素繊維は、一例として、炭化可能樹脂と消失樹脂とを相溶させて樹脂混合物とする工程（工程1）と；相溶した状態の前記樹脂混合物を相分離させるとともに、繊維状に成形する工程（工程2

10

20

30

40

50

）と；  
相分離した樹脂混合物から消失樹脂を除去する工程（工程３）と；  
加熱により炭化処理し、多孔質炭素繊維を得る工程（工程４）と；  
を有する製造方法により製造することができる。

【００４０】

本発明のガス分離用複合膜は、一例としてさらに、多孔質炭素繊維に分離機能層を形成しガス分離用複合膜を得る工程（工程５）；  
を有する製造方法により製造することができる。

【００４１】

本発明のガス分離用モジュールは、一例としてさらに、  
ガス分離用複合膜を収納し、ガス分離用モジュールを得る工程（工程６）；  
を有する製造方法により製造することができる。

【００４２】

〔工程１〕炭化可能樹脂と消失樹脂との相溶混合

工程１は、炭化可能樹脂と消失樹脂とを相溶させて樹脂混合物とする工程である。ここで、炭化可能樹脂とは、加熱により炭化し、枝部（炭素骨格）として残存する樹脂であり、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の双方を用いることができる。

【００４３】

熱可塑性樹脂の場合、加熱や高エネルギー線照射などの簡便なプロセスで不融化处理を実施可能な樹脂を選択することが好ましい。また、熱硬化性樹脂の場合、不融化处理が不要の場合が多く、こちらも好適な材料として挙げられる。

【００４４】

熱可塑性樹脂の例としては、ポリフェニレンエーテル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、全芳香族ポリエステル、ポリイミド樹脂、酢酸セルロース、ポリエーテルイミドが挙げられ、熱硬化性樹脂の例としては、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、リグニン樹脂、ウレタン樹脂、ポリフルフリルアルコール樹脂などを列挙することができる。これらは単独で用いても、混合された状態で用いても構わないが、熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂それぞれで混合することも成形加工の容易さから好ましい。

【００４５】

それらの中でも、炭化収率、紡糸性、経済性の観点から、熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、ポリフェニレンエーテル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、全芳香族ポリエステルがより好ましく用いられる。

【００４６】

炭化可能樹脂の分子量は、重量平均分子量で１０，０００以上が好ましい。重量平均分子量が１０，０００以上だと紡糸に成形する過程において糸切れが少なくなる。一方、重量平均分子量の上限は特に限定されないが、紡糸性・成形性や樹脂の押し出しが容易にできる観点から、１，０００，０００以下が好ましい。

【００４７】

また、消失樹脂とは、後述する工程２の相分離構造形成の後のいずれかの段階で除去することのできる樹脂である。

【００４８】

消失樹脂を除去する方法については特に限定されず、薬品を用いて解重合するなどして化学的に除去する方法、消失樹脂を溶解する溶媒を添加して溶解除去する方法、加熱して熱分解によって消失樹脂を低分子量化して除去する方法などが好ましく用いられる。これらの手法は単独で、もしくは組み合わせて実施することができ、組み合わせて実施する場合にはそれぞれを同時に実施しても別々に実施してもよい。

【００４９】

化学的に除去する方法としては、酸またはアルカリを用いて加水分解する方法が経済性や取り扱い性の観点から好ましい。酸またはアルカリによる加水分解を受けやすい樹脂と

10

20

30

40

50

しては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミドなどが挙げられる。

【0050】

消失樹脂を溶解する溶媒を添加して除去する方法としては、混合された炭化可能樹脂と消失樹脂に対して、連続して溶媒を供給して消失樹脂を溶解、除去する方法や、バッチ式で混合して消失樹脂を溶解、除去する方法などが好ましい例として挙げられる。

【0051】

溶媒を添加して除去する方法に適した消失樹脂の具体的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、脂肪族ポリエステル、ポリカーボネートなどが挙げられる。中でも、溶媒への溶解性から非晶性の樹脂であることがより好ましく、その例としてはポリスチレン、メタクリル樹脂、ポリカーボネートが挙げられる。

10

【0052】

熱分解によって消失樹脂を低分子量化して除去する方法としては、混合された炭化可能樹脂と消失樹脂をバッチ式で加熱して熱分解する方法や、混合された炭化可能樹脂と消失樹脂を加熱源中へ連続的に供給しつつ加熱して熱分解する方法が挙げられる。

【0053】

消失樹脂は後述する工程4において、炭化可能樹脂を加熱により炭化する際に熱分解により消失する樹脂であることが好ましく、後述する不融化处理の際に大きな化学変化を起さず、かつ加熱後の炭化収率が10%未満となる熱可塑性樹脂であることが好ましい。

【0054】

このような消失樹脂の具体的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアセタール、ポリビニルピロリドン、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリアミド、ポリカーボネートなどを列挙することができ、これらは単独で用いても混合された状態で用いても構わない。

20

【0055】

工程1においては、炭化可能樹脂と消失樹脂を相溶させ、樹脂混合物（ポリマーアロイ）とする。ここでいう「相溶させ」とは、温度および／または溶媒の条件を適切に選択することにより、光学顕微鏡で炭化可能樹脂と消失樹脂の相分離構造が観察されない状態を作り出すことをいう。

30

【0056】

炭化可能樹脂と消失樹脂は、樹脂同士のための混合により相溶させてもよいし、さらに溶媒を加えることにより相溶させてもよい。

【0057】

複数の樹脂が相溶する系としては、低温では相分離状態にあるが高温では1相となる上限臨界共溶温度（UCST）型の相図を示す系や、逆に、高温では相分離状態にあるが低温では1相となる下限臨界共溶温度（LCST）型の相図を示す系などが挙げられる。

【0058】

また、特に炭化可能樹脂と消失樹脂の少なくとも一方が溶媒に溶解した系である場合には、非溶媒の浸透によって後述する相分離が誘発されるものも好ましい例として挙げられる。

40

【0059】

加えられる溶媒については特に限定されないが、溶解性の指標となる炭化可能樹脂と消失樹脂の溶解度パラメーター（SP値）の平均値からの差の絶対値が、5.0以内が好ましい。

【0060】

SP値の平均値からの差の絶対値は、小さいほど溶解性が高いことが知られているため、差がないことが好ましい。また、SP値の平均値からの差の絶対値は、大きいほど溶解性が低くなり、炭化可能樹脂と消失樹脂との相溶状態を取ることが難しくなる。このことからSP値の平均値からの差の絶対値は、3.0以下が好ましく、2.0以下がさらに好

50

ましい。

【0061】

相溶する系の具体的な炭化可能樹脂と消失樹脂の組み合わせ例としては、溶媒を含まない系であれば、ポリフェニレンエーテル／ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル／スチレン－アクリロニトリル共重合体、全芳香族ポリエステル／ポリエチレンテレフタレート、全芳香族ポリエステル／ポリエチレンナフタレート、全芳香族ポリエステル／ポリカーボネートなどが挙げられ、また重合度や立体規則性の観点で相溶することが難しい場合には、適宜共重合や化学的な改質を行い、両者の組み合わせを相溶させる事も好適である。

【0062】

溶媒を含む系の具体的な組合せ例としては、ポリアクリロニトリル／ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル／ポリビニルフェノール、ポリアクリロニトリル／ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル／ポリ乳酸、ポリビニルアルコール／酢酸ビニル－ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール／ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール／ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール／デンプンなどを挙げられ、また重合度や立体規則性の観点で相溶することが難しい場合には、適宜共重合や化学的な改質を行い、両者の組み合わせを相溶させる事も好適である。

【0063】

炭化可能樹脂と消失樹脂を混合する方法については限定されず、均一に混合できる限りにおいて公知の種々の混合方式を採用できる。具体例としては、攪拌翼を持つロータリー式のミキサーや、スクリュューによる混練押出機などが挙げられる。

【0064】

また、炭化可能樹脂と消失樹脂を混合する際の温度（混合温度）を、炭化可能樹脂と消失樹脂が共に軟化する温度以上とすることも好ましい。ここで、軟化する温度とは、炭化可能樹脂または消失樹脂が結晶性高分子であれば融点、非晶性樹脂であればガラス転移点温度を適宜選択すればよい。

【0065】

混合温度を炭化可能樹脂と消失樹脂が共に軟化する温度以上とすることで、両者の粘性を下げられるため、より効率のよい攪拌、混合が可能になる。混合温度の上限についても特に限定されないが、熱分解による樹脂の劣化を防止し、品質に優れた多孔質炭素繊維を得る観点から、400℃以下が好ましい。

【0066】

また、工程1においては、炭化可能樹脂10～90重量％に対し消失樹脂90～10重量％を混合することが好ましい。炭化可能樹脂が10重量％以上であれば、炭化後における多孔質炭素繊維を保つことが可能になるほか、収率が向上するため好ましい。また、炭化可能樹脂が90重量％以下であれば、消失樹脂が効率よく空隙を形成できるため好ましい。

【0067】

なお、炭化可能樹脂と消失樹脂の混合比については、それぞれの樹脂の相溶性を考慮して、任意に選択することができる。具体的には、一般に樹脂同士の相溶性はその組成比が1対1に近づくにつれて悪化するため、相溶性のあまり高くない系を原料に選択した場合には、炭化可能樹脂の量を増やす、または減らすなどして、いわゆる偏組成に近づけることで相溶性を改善することも好ましい態様として挙げられる。

【0068】

また、炭化可能樹脂と消失樹脂を混合する際に溶媒を添加することも好ましい。溶媒を添加することで炭化可能樹脂と消失樹脂の粘性を下げ、成形を容易にするほか、炭化可能樹脂と消失樹脂を相溶化させやすくなる。

【0069】

ここでいう溶媒も特に限定されず、炭化可能樹脂、消失樹脂のうち少なくともいずれか一方を溶解、膨潤させることが可能な常温で液体であるものであればよく、炭化可能樹脂及び消失樹脂をいずれも溶解するものであれば、両者の相溶性を向上させることが可能と

10

20

30

40

50

なるためより好ましい。

【0070】

溶媒の添加量は、炭化可能樹脂と消失樹脂の相溶性を向上させ、粘性を下げて流動性を改善する観点から、炭化可能樹脂と消失樹脂の合計重量に対して20重量%以上が好ましい。また、一方で溶媒の回収、再利用に伴うコストの観点から、炭化可能樹脂と消失樹脂の合計重量に対して90重量%以下が好ましい。

【0071】

〔工程2〕相分離・成形

工程2は、工程1において相溶させた状態の樹脂混合物を相分離させるとともに、長手方向に繊維直径が変動する多孔質炭素繊維の前駆体繊維を成形する工程である。

【0072】

相溶させた状態の樹脂混合物を繊維状に成形する方法は特に限定されず、後述の相分離法に合わせた紡糸法を適宜選択できる。樹脂混合物が熱可塑性樹脂の組合せであれば、樹脂の軟化温度以上に加熱してから熔融紡糸を行うことができる。また、樹脂混合物に溶媒が含まれる場合には、溶液紡糸として乾式紡糸、乾湿式紡糸や湿式紡糸などを適宜選択することができる。

【0073】

熔融紡糸は、混練押出機などを用いて加熱、熔融（流動状態）させた樹脂混合物を口金から押し出し、冷却しつつ巻取ることによって繊維化する方法であり、工程速度が溶液紡糸よりも速く、生産性に優れる。また、溶媒の揮散が起こらないため、工程中の安全対策にかかる費用を抑えられることから低コストでの製造が可能であるため好ましい。

【0074】

また、溶液紡糸は、予め調製した樹脂混合物と溶媒からなる紡糸ドープを計量、口金から押し出すことによって繊維化する方法であり、相分離状態を緻密に制御することが可能である。

【0075】

特に、凝固浴を用いる乾湿式紡糸、湿式紡糸については、後述する熱誘起相分離、非溶媒誘起相分離などを適宜組み合わせることで前駆体繊維の相分離状態を緻密に制御できることから、更に好ましい態様である。

【0076】

繊維状に成形するとともに炭化可能樹脂と消失樹脂を相分離させる方法は特に限定されず、例えば、温度変化によって相分離を誘発する熱誘起相分離法、非溶媒を添加することによって相分離を誘発する非溶媒誘起相分離法が挙げられる。

【0077】

これら相分離法は、単独で、もしくは組み合わせて適用することができる。組み合わせて適用する場合の具体的な方法は、例えば、凝固浴を通して非溶媒誘起相分離を起こした後、加熱して熱誘起相分離を起こす方法や、凝固浴の温度を制御して非溶媒誘起相分離と熱誘起相分離を同時に起こす方法、口金から吐出された樹脂を冷却して熱誘起相分離を起こした後非溶媒と接触させる方法などが挙げられる。

【0078】

このとき相分離条件は、得られる多孔質炭素繊維の構造周期の大きさから任意に選択可能であるが、温度や相溶させた状態の樹脂混合物組成を適宜選択することが好ましい。後述の相分離構造を固定化する工程とも関連するが、温度や相溶させた状態の樹脂混合物の組成は、相溶状態を達成するための条件に近いほど、より相分離が進みにくい傾向にあり、遠いほど相分離が進みやすい傾向にある。これら条件を適宜選択することで、所望の多孔質炭素繊維を得るための前駆体を製造することができる。

【0079】

さらに、次いで凝固浴中を通過させた後、水洗、乾燥することで相分離構造を形成、固定化し、多孔質炭素繊維の前駆体となる繊維を得ることができる。ここで、凝固液は特に限定されないが、例えば、水、エタノール、塩水溶液、およびそれらと工程1で使用する溶媒との混合溶媒などが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0080】

繊維直径が長手方向に変動し、繊維直径の変動から計算されるCV%が1%以上10%以下である本発明の多孔質炭素繊維を得るための方法は特に限定されないが、繊維直径が長手方向に変動した前駆体繊維を得る方法が好適に用いられる。そして長手方向に繊維直径が変動する前駆体繊維の成形方法は特に限定されておらず、例えば、口金からの吐出量を変化させる方法、工程のロール速度を変化させる方法、熱水で延伸する方法、ドローレゾナンス現象を活用する方法などが挙げられる。これら成型方法は単独でも複数を組み合わせて適用しても良い。特にこれら成型方法について、繊維直径の変動を周期的に発生する条件を整えることが好ましい。

## 【0081】

繊維直径が長手方向に周期変動する本発明の多孔質炭素繊維や、繊維直径の長手方向における周期変動の周期が20mm以上10000mm以下である本発明の多孔質炭素繊維を得るための方法は特に限定されないが、繊維直径が長手方向に周期変動する前駆体繊維や、繊維直径の長手方向における周期変動の周期が20mm以上10000mm以下である前駆体繊維を得る方法が好適に用いられる。前駆体繊維の繊維直径の変動を周期的に発生する条件は特に限定されないが、口金からの吐出量、または工程のロール速度をインバーターモーターや偏心ロールを用いる方法などで周期的に変化させることで、繊維直径が周期的に変動する前駆体繊維を得ることができる。また同様にドローレゾナンス現象を活用する方法では、ドラフト比の調整により周期を制御することができ、繊維直径がある程度周期的に変動する前駆体繊維を得ることができる。

## 【0082】

これらの方法は単独で、もしくは組み合わせて適応することができる。長手方向に繊維直径が変動する前駆体繊維を成形する過程は工程2と記述したが、必ずしも、工程2で行う必要は無く、後述する、不融化処理（工程3）、炭化处理（工程4）と同時に行われてもよい。

## 【0083】

## 〔工程3〕消失樹脂の除去

工程2において得られた多孔質炭素繊維の前駆体繊維は、炭化工程（工程4）に供される前、炭化工程（工程4）と同時、または炭化工程（工程4）の後の少なくとも一の時点で、消失樹脂の除去処理（工程3）に供される。すなわち、説明の便宜上消失樹脂の除去処理を「工程3」と記述したが、実際には工程3は、必ずしも工程2の後工程4の前に行われなくてもよく、工程4と同時に行われても、工程4の後で行われてもよい。また、後述する不融化処理と同時に行われてもよい。

## 【0084】

消失樹脂の除去方法は特に限定されない。具体的には、酸、アルカリ、酵素、酸素を用いて消失樹脂を化学的に分解、低分子量化して除去する方法や、消失樹脂を溶解する溶媒により溶解除去する方法、電子線、ガンマ線、紫外線、赤外線などの放射線や熱を用いて消失樹脂を分解除去する方法などが挙げられる。

## 【0085】

特に、熱分解によって消失樹脂を除去処理することができる場合には、炭化处理（工程4）の前に消失樹脂の80重量%以上が消失する温度で熱処理を行うこともできるし、炭化处理（工程4）もしくは後述の不融化処理において消失樹脂を熱分解、ガス化して除去することもできる。炭化处理（工程4）もしくは後述の不融化処理において熱処理と同時に消失樹脂を熱分解、ガス化して除去すると、生産性が高くなることから好ましい。

## 【0086】

## 〔不融化処理〕

多孔質炭素繊維の前駆体繊維は、相分離（工程2）の後、炭化处理（工程4）に供される前のいずれかの段階で不融化処理を行うことが好ましい。

## 【0087】

不融化処理の方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。具体的な方法

としては、酸素存在下で加熱することで酸化架橋を起こす方法、電子線、ガンマ線などの高エネルギー線を照射して架橋構造を形成する方法、反応性基を持つ物質を含浸、混合して架橋構造を形成する方法などが挙げられ、中でも、酸素存在下で加熱することで酸化架橋を起こす方法は、プロセスが簡便であり製造コストを低く抑えることが可能である点から好ましい。これらの手法は単独もしくは組み合わせて使用してもよく、それぞれを同時に使用してもよい。

【0088】

酸素存在下で加熱することで酸化架橋を起こす方法における加熱温度は、架橋反応を効率よく進める観点から、150℃以上が好ましく、炭化可能樹脂の熱分解、燃焼等による重量ロスからの収率悪化を防ぐ観点から、350℃以下が好ましい。

10

【0089】

また、不融化处理中の酸素濃度については特に限定されないが、18体積%以上の酸素濃度を持つガスを供給することが製造コストを低く抑えることが可能となるため好ましい。ガスの供給方法については特に限定されないが、空気をそのまま加熱装置内に供給する方法や、ボンベ等を用いて純酸素を加熱装置内に供給する方法などが挙げられる。

【0090】

電子線、ガンマ線などの高エネルギー線を照射して架橋構造を形成する方法としては、市販の電子線発生装置やガンマ線発生装置などを用いて、炭化可能樹脂へ電子線やガンマ線などを照射することで、架橋を誘発する方法が挙げられる。

【0091】

照射による架橋構造の効率的な導入の観点から、照射強度の下限は1kGy以上であると好ましく、主鎖の切断による分子量低下から多孔質炭素繊維の前駆体繊維の強度が低下するのを防止する観点から、1,000kGy以下が好ましい。

20

【0092】

反応性基を持つ物質を含浸、混合して架橋構造を形成する方法としては、反応性基を持つ低分子量化合物を樹脂混合物に含浸して、加熱または高エネルギー線を照射して架橋反応を進める方法、予め反応性基を持つ低分子量化合物を混合しておき、加熱または高エネルギー線を照射して架橋反応を進める方法などが挙げられる。

【0093】

〔工程4〕炭化处理

30

工程4は、工程2において得られた多孔質炭素繊維の前駆体繊維あるいは必要に応じて消失樹脂の除去および／または不融化处理に供された前駆体繊維を加熱により炭化处理して多孔質炭素繊維を得る工程である。

【0094】

多孔質炭素繊維の前駆体繊維を炭化させるために、本工程における炭化处理は不活性ガス雰囲気において熱伝導による加熱またはマイクロ波加熱をすることにより行うことが好ましい。

【0095】

ここで、不活性ガスとは、加熱時に化学的に不活性であるものを言い、具体的な例としては、ヘリウム、ネオン、窒素、アルゴン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素などである。中でも、窒素、アルゴンを用いることが、経済的な観点から好ましい。

40

【0096】

不活性ガスの流量は、加熱装置内の酸素濃度を十分に低下させられる量であればよく、加熱装置の大きさ、原料の供給量、加熱温度などによって適宜最適な値を選択することが好ましい。

【0097】

流量の上限についても特に限定されないが、経済性や加熱装置内の温度変化を少なくする観点から、温度分布や加熱装置の設計に合わせて適宜設定することが好ましい。

【0098】

また、炭化時に発生するガスを系外へ充分に排出できると、品質に優れた多孔質炭素繊維

50

維を得ることができるため、より好ましい。このことから系内の発生ガス濃度が 3,000 ppm 以下となるように不活性ガスの流量を決定することが好ましい。

【0099】

熱伝導による加熱を行う場合、加熱温度は、300℃以上が好ましく、400℃以上がより好ましい。また、加熱温度の上限は限定されないが、1,500℃以下であれば設備に特殊な加工が必要ないため経済的な観点からは好ましい。前述の消失樹脂の除去（工程3）を同時に行う場合は、消失樹脂が熱分解する温度を超える温度に加熱することが好ましい。

【0100】

本工程では、多孔質炭素繊維の前駆体繊維を切断し、加熱装置にてバッチ式に加熱を行うこともできるが、前駆体繊維を切断せず連続的に加熱を行うことがより好ましい。連続的に加熱する方法は特に限定されないが、熱伝導による加熱または、マイクロ波加熱などが例示される。これらの加熱方法は、多孔質炭素繊維の前駆体繊維をローラーやコンベヤ等を用いて連続的に加熱装置内へ供給しつつ取り出す方法であることが、生産性を高くすることが可能であるため好ましい。

10

【0101】

加熱装置内にてバッチ式処理を行う場合の昇温速度や降温速度は限定されず、昇温や降温にかかる時間を短縮することで生産性を高めることができるため、1℃/分以上の速度が好ましい。また、昇温速度、降温速度の上限は特に限定されず、クラックなどの欠陥が生じない範囲で適宜設定することができる。

20

【0102】

〔工程5〕ガス分離用複合膜

本発明のガス分離用複合膜は、本発明の多孔質炭素繊維及び分離機能層を有する膜である。そこでガス分離用複合膜を得る工程5は、工程4において得られた多孔質炭素繊維上に分離機能層を形成し、ガス分離用複合膜とする工程である。なお多孔質炭素繊維をガス分離用複合膜としない場合は、工程5は省略できる。

【0103】

分離機能層の種類は特に限定されず、高分子膜、ゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜などが挙げられる。

【0104】

分離機能層の形成方法は公知の方法を採用できる。一般的な形成方法として、高分離膜は樹脂コート、ゼオライト膜は水熱合成、シリカ膜はゾル-ゲル法、対向拡散法、炭素膜は樹脂コート後に不融化、炭素化の熱処理する方法が挙げられる。多孔質炭素繊維へのコート方法の例としては、ディップコート法、ノズルコート法、スプレー法、蒸着法、キャストコート法などが挙げられる。製造方法の容易性から、ディップコート法またはノズルコート法が好ましい。

30

【0105】

〔工程6〕ガス分離用モジュール

本発明のガス分離用モジュールは、本発明のガス分離用複合膜を収容したモジュールである。そこでガス分離用モジュールを得る工程6は、工程5において得られたガス分離用複合膜を束ね、ベッセルに収容する工程である。なおガス分離用複合膜をガス分離用モジュールとしない場合は、工程6は省略できる。

40

【0106】

工程5で得られたガス分離用複合膜を束ね、エレメントケーシング（以下、ケーシング）内に収容し、ポッティング剤で固定するとともにケーシングの両端を封止する。ポッティング方法としては、例えば、遠心力を利用してガス分離用複合膜に浸透させる遠心ポッティング法、流動状態のポッティング材を定量ポンプやヘッドにより送液しガス分離用複合膜に浸透させる静置ポッティング法等が挙げられる。

【0107】

ポッティングしたガス分離用複合膜をポッティング部位において切断し、ガス分離用複

50

合膜の端部を開口させることが好ましい。得られたガス分離用複合膜を備えたケーシングを1つまたは複数、ベッセルに収納しガス分離用モジュールが作製できる。

【実施例】

【0108】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各実施例および比較例における評価は、以下の方法により行った。

【0109】

(繊維直径のCV%)

多孔質炭素繊維のうち、300点の多孔質炭素繊維の断面を決めた後に、電子顕微鏡(S5500形;株式会社日立ハイテクノロジーズ)を用い、各断面において繊維直径を求め、得られたデータの平均繊維直径と標準偏差からCV%を算出した。

【0110】

(繊維直径の変動)

長さ0.1mの多孔質炭素繊維を等間隔に10分割し、その分割した11点分の繊維直径を測定し、11点の測定データのうち最小直径を基準として最大直径への変化率を(最大直径-最小直径)/最小直径×100として百分率で求めた。同様の操作を30本の多孔質炭素繊維に行い、それぞれ得られた変化率30点の平均値より繊維直径の変動を求めた。

【0111】

(繊維直径の周期変動)

また周期性は、多孔質炭素繊維の繊維直径を繊維長10mm間隔で求めたデータよりコレログラムを作成し、データを50mm以上ずらしたラグの中での自己相関係数により評価した。自己相関係数が0.2以上の値がある場合を、長手方向に周期変動「あり」、それ以外を長手方向に周期変動「なし」と判定した。また、自己相関係数が0.2以上示すラグの値より周期を判定した。

【0112】

(共連続構造の構造周期)

多孔質炭素繊維5本を試料プレートに挟み、CuK $\alpha$ 線光源から得られたX線源から散乱角度10度未満の情報が得られるように、光源、試料および二次元検出器の位置を調整した。二次元検出器から得られた画像データ(輝度情報)から、ビームストッパーの影響を受けている中心部分を除外して、ビーム中心から動径を設け、角度1°毎に360°の輝度値を合算して散乱強度分布曲線を得た。得られた曲線においてピークを持つ位置の散乱角度 $\theta$ より、連続構造部分の構造周期を下記の式により算出し、多孔質炭素繊維5本の平均値を共連続構造の構造周期として求めた。

【0113】

また構造周期が1 $\mu$ m以上であり、X線散乱のピークが観測されない場合には、X線顕微鏡で0.3°ステップ、180°以上の範囲で連続回転像を撮影し、CT像を得た。得られたCT像に対してフーリエ変換を実施し、散乱角度 $\theta$ と散乱強度のグラフを得て、前述と同様の方法で下記式により構造周期を得た。

【0114】

$$L = \lambda / (2 \sin \theta)$$

L: 構造周期、 $\lambda$ : 入射X線の波長

(膜性能の評価)

長さ30cmのガス分離用複合膜を20本束ねて外径 $\phi$ 6mm、肉厚1mmのステンレス製のケーシング内に收容し、束ねたガス分離用複合膜の端をエポキシ樹脂系接着剤でケーシング内面に固定するとともにケーシングの両端を封止した。その後、ポッティングしたガス分離用複合膜をポッティング部位において切断し、ガス分離用複合膜の端部を開口させた。20本のガス分離用複合膜を備えたケーシングをステンレス製のベッセルに収納することでモジュールを作製し、ガス透過速度を測定した。測定ガスは二酸化炭素およびメタンを用い、JIS K7126-1(2006)の圧力センサ法に準拠して測定温度

25℃で外圧式にて二酸化炭素およびメタンの単位時間当たりの透過側の圧力変化を測定した。ここで、供給側と透過側の圧力差を0.11MPa(82.5cmHg)に設定した。

【0115】

続いて、透過したガスの透過速度Qを下記式により算出し、各成分のガスの透過速度の比として分離係数 $\alpha$ を算出した。なお、STPは標準条件を意味する。また、膜面積はガスの透過に寄与する領域においてガス分離用複合膜の外径および長さから算出した。

【0116】

$$Q = [\text{ガス透過流量} (\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{STP})] / [\text{膜面積} (\text{cm}^2) \times \text{時間} (\text{s}) \times \text{圧力差} (\text{cmHg})]$$

分離係数 $\alpha$ が1.0よりも大きな値の場合を分離性「あり」、それ以外を分離性「なし」と判定した。

【0117】

(ポッティング材の吸い上げ)

多孔質炭素繊維と分離機能層を有してなるガス分離用複合膜を、それぞれ100本分の束にして吊り下げ、ガス分離用複合膜の束の下端から1cmまでが浸るようにポッティング材(エポキシ樹脂)を注入した。温度50℃の恒温槽内に12時間静置してポッティング材を硬化した後、上端側から束をほどこし、ほどこけなくなった部分(ポッティング材の吸い上げにより全ての分離膜が接着した部分)をポッティング材の到達点とした。ポッティング材の硬化面と到達点との距離を測定し、ポッティング材の吸い上げ高さとした。

【0118】

[実施例1]

ポリアクリロニトリル(MW15万)とポリビニルピロリドン(MW4万)、及び、溶媒としてジメチルスルホキシド(DMSO)をセパラブルフラスコに投入し、ポリアクリロニトリルとポリビニルピロリドンの比率が1:1、ポリマー濃度が20重量%となるよう混合し、攪拌および還流を行いながら均一かつ透明な溶液を調製した。

【0119】

得られたポリマー溶液を、芯鞘型の二重口金の外管から前記ポリマー溶液を吐出し、内管からはDMSO水溶液を同時に吐出した後、水とDMSOの混合浴へ導いた。10s周期で速度変化する混合浴ロールを通過した後、巻き取りを行い、中空糸状のPAN系前駆体繊維を得た。得られたPAN系前駆体繊維は水洗した後、乾燥した。

【0120】

その後、空気雰囲気下で不融化处理を行い、不融化繊維を作製した。

【0121】

続いてPAN系前駆体繊維を到達温度700℃で炭化处理を行うことで多孔質炭素繊維を作製した。

【0122】

得られた多孔質炭素繊維をポリアクリロニトリル/DMSO溶液(ポリマー10重量%)に浸漬した後、引き上げ、水中に浸漬して溶媒を除去し、100℃で24時間乾燥して多孔質炭素繊維上にポリアクリロニトリルの樹脂層を形成した積層体を作製した。その後積層体を空気雰囲気にて不融化处理を行った。続いて不融化糸を炭化处理して中空糸状のガス分離用複合膜を作製した。多孔質炭素繊維とガス分離用複合膜の評価結果を表1に示す。

【0123】

[実施例2]

口金形状、吐出速度、混合浴ロール回転速度の調整により、ドローレゾナンスを発現させ中空糸状のPAN系前駆体繊維を得た以外は実施例1と同様の方法で、多孔質炭素繊維およびガス分離用複合膜を作製した。得られた多孔質炭素繊維とガス分離用複合膜の評価結果を表1に示す。

【0124】

10

20

30

40

50

## 〔比較例 1〕

混合浴ロールが一定速度で回転する条件で中空糸状の P A N 系前駆体繊維を得た以外は実施例 1 と同様の方法で多孔質炭素繊維およびガス分離用複合膜を作製した。得られた多孔質炭素繊維とガス分離用複合膜の評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 2 5 】

## 〔比較例 2〕

1 0 s 周期の速度変化する混合浴ロールの速度の振れ幅を大きくした条件で中空糸状の複合繊維を得た以外は実施例 1 と同様の方法で多孔質炭素繊維およびガス分離用複合膜を作製した。評価結果を表 1 に示す。得られたガス分離用複合膜は分離機能層に欠陥を有していた。

## 【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

【表 1】

|       | 平均<br>繊維直径<br>[μ m] | CV%  | 直径変動<br>[%] | 周期<br>変動 | 周期<br>[mm] | 連続<br>構造 | 構造周期<br>[μ m] | ポッティング<br>剤の吸い上げ<br>[mm] | 分離性 | CO <sub>2</sub> ガス<br>透過速度<br>※ 1 |
|-------|---------------------|------|-------------|----------|------------|----------|---------------|--------------------------|-----|-----------------------------------|
| 実施例 1 | 258                 | 2.5  | 4.2         | あり       | 270        | あり       | 0.16          | 16                       | あり  | 1.1                               |
| 実施例 2 | 298                 | 4.7  | 6.3         | あり       | 780        | あり       | 0.21          | 8                        | あり  | 1.1                               |
| 比較例 1 | 282                 | 0.8  | 2.3         | なし       | —          | あり       | 0.15          | 37                       | あり  | 1.0                               |
| 比較例 2 | 263                 | 12.3 | 22.8        | あり       | 280        | あり       | 0.14          | 5                        | なし  | —                                 |

※ 1 比較例 1 の値を 1.0 とした時の値

【0127】

表において、「平均繊維直径」とは、繊維直径の平均値を意味する。

【0128】

表において「直径変動」とは、繊維直径の長手方向 0.1 m あたりの変動を意味する。

【0129】

表において「周期変動」とは、繊維直径の長手方向の周期変動を意味する。

【0130】

表において、「周期」とは、繊維直径の長手方向の周期変動の周期を意味する。

【0131】

10

20

30

40

50

表において、「構造周期」とは、共連続構造の構造周期を意味する。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

**B 0 1 D 71/02 (2006.01)****F I****B 0 1 D****71/02****5 0 0**

## (56)参考文献

特開 2 0 0 3 - 1 0 5 6 3 7 ( J P , A )

国際公開第 2 0 2 0 / 1 5 8 8 4 5 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 7 / 1 2 6 5 0 1 ( W O , A 1 )

特開 2 0 2 0 - 4 9 4 6 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 3 - 4 9 3 2 8 ( J P , A )

特開昭 5 9 - 1 6 8 1 1 3 ( J P , A )

藤田和宏, “炭素繊維の断面形状の繊維軸方向の分布の測定と材料力学特性への影響”, 炭素, 炭素材料学会, 2017年, 第 2 7 8 号, p. 1 1 1 - 1 1 7

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

**B 0 1 D 5 3 / 2 2****B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2****C 0 2 F 1 / 4 4****D 0 1 F 9 / 0 8 - 9 / 3 2**