



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105308217 B

(45)授权公告日 2018.06.12

(21)申请号 201480034535.9

(22)申请日 2014.06.17

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105308217 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据  
2013-128502 2013.06.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.12.17

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/066005 2014.06.17

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/203886 JA 2014.12.24

(73)专利权人 旭化成株式会社  
地址 日本东京都

(72)发明人 贝原慎一 米泽正昭 小永吉优  
品田知宏

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 李洋

(51)Int.Cl.  
G25B 13/08(2006.01)  
G08F 8/14(2006.01)  
G08F 214/18(2006.01)  
G08J 5/22(2006.01)  
G25B 1/46(2006.01)  
G25B 9/00(2006.01)

(56)对比文件  
CN 1849345 A, 2006.10.18,  
CN 102325926 A, 2012.01.18,  
CN 1849345 A, 2006.10.18,  
JP 2005060516 A, 2005.03.10,  
EP 2272877 A1, 2011.12.01,  
WO 2012157715 A1, 2012.11.22,

审查员 睦乐萍

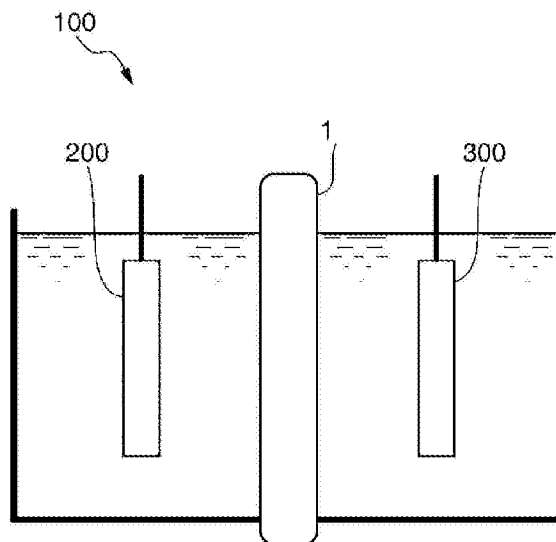
权利要求书2页 说明书22页 附图3页

## (54)发明名称

含氟系聚合物、阳离子交换膜和电解槽

## (57)摘要

本发明涉及一种阳离子交换膜,其为包含含氟系聚合物的阳离子交换膜,所述含氟系聚合物含有四氟乙烯单元和具有羧酸型离子交换基的全氟乙烯单元,其中,对羧酸型离子交换基进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物在270℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数a为3g/10分钟~50g/10分钟,并且,熔融指数a与对羧酸型离子交换基进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物在260℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数b满足下述式(1)所表示的关系。 $(a-b)/(270-260) \leq 0.027 \times a + 0.19(1)$ 。

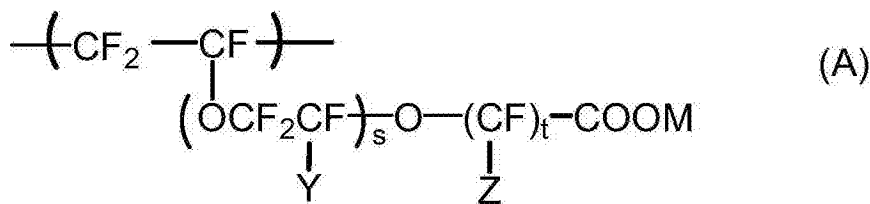


1. 一种阳离子交换膜, 其为包含含氟系聚合物的阳离子交换膜, 所述含氟系聚合物含有四氟乙烯单元和具有羧酸型离子交换基的全氟乙烯单元, 其中,

对所述羧酸型离子交换基进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物在270℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数a为3g/10分钟~50g/10分钟, 并且, 所述熔融指数a与对所述羧酸型离子交换基进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物在260℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数b满足下述式(1)所表示的关系,

$$(a-b) / (270-260) \leq 0.027 \times a + 0.19 \quad (1)。$$

2. 如权利要求1所述的阳离子交换膜, 其中, 所述具有羧酸型离子交换基的全氟乙烯单元为下述式(A)所表示的单元,



式中, s表示0~2的整数, t表示1~12的整数, Y和Z各自独立地表示F或CF<sub>3</sub>, M表示碱金属。

3. 如权利要求1或2所述的阳离子交换膜, 其中, 所述熔融指数a和所述熔融指数b满足下述式(2)所表示的关系,

$$(a-b) / (270-260) \leq 0.027 \times a + 0.14 \quad (2)。$$

4. 如权利要求1或2所述的阳离子交换膜, 其中, 所述熔融指数a和所述熔融指数b满足下述式(3)所表示的关系,

$$(a-b) / (270-260) \leq 0.027 \times a + 0.09 \quad (3)。$$

5. 如权利要求1或2所述的阳离子交换膜, 其中, 所述熔融指数a为4g/10分钟~30g/10分钟。

6. 如权利要求1或2所述的阳离子交换膜, 其中, 所述熔融指数a为5g/10分钟~20g/10分钟。

7. 如权利要求1或2所述的阳离子交换膜, 其中, 对所述羧酸型离子交换基进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物的当量重量为900g/eq.~1400g/eq.。

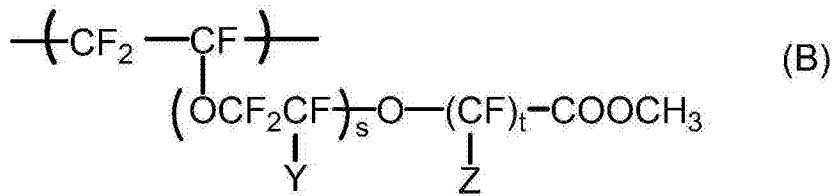
8. 如权利要求1或2所述的阳离子交换膜, 其中, 对所述羧酸型离子交换基进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物的当量重量为1100g/eq.~1300g/eq.。

9. 一种含氟系聚合物, 其为含有四氟乙烯单元和具有甲氧基羰基的全氟乙烯单元的含氟系聚合物, 其中,

在270℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数a为3g/10分钟~50g/10分钟, 并且, 所述熔融指数a与在260℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数b满足下述式(1)所表示的关系,

$$(a-b) / (270-260) \leq 0.027 \times a + 0.19 \quad (1)。$$

10. 如权利要求9所述的含氟系聚合物, 其中, 所述具有甲氧基羰基的全氟乙烯单元为下述式(B)所表示的单元,



式中,s表示0~2的整数,t表示1~12的整数,Y和Z各自独立地表示F或CF<sub>3</sub>。

11.如权利要求9或10所述的含氟系聚合物,其中,所述熔融指数a和所述熔融指数b满足下述式(2)所表示的关系,

$$(a-b) / (270-260) \leq 0.027 \times a + 0.14 \quad (2)。$$

12.如权利要求9或10所述的含氟系聚合物,其中,所述熔融指数a和所述熔融指数b满足下述式(3)所表示的关系,

$$(a-b) / (270-260) \leq 0.027 \times a + 0.09 \quad (3)。$$

13.如权利要求9或10所述的含氟系聚合物,其中,所述熔融指数a为4g/10分钟~30g/10分钟。

14.如权利要求9或10所述的含氟系聚合物,其中,所述熔融指数a为5g/10分钟~20g/10分钟。

15.如权利要求9或10所述的含氟系聚合物,其中,该含氟系聚合物的当量重量为900g/eq.~1400g/eq.。

16.如权利要求9或10所述的含氟系聚合物,其中,该含氟系聚合物的当量重量为1100g/eq.~1300g/eq.。

17.一种阳离子交换膜,其至少包含权利要求9~16中任一项所述的含氟系聚合物的水解物。

18.一种电解槽,其至少具备阳极、阴极、和配置于所述阳极与所述阴极之间的权利要求1~8和17中任一项所述的阳离子交换膜。

## 含氟系聚合物、阳离子交换膜和电解槽

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含氟系聚合物、阳离子交换膜和使用了该阳离子交换膜的电解槽。

### 背景技术

[0002] 含氟离子交换膜的耐热性和耐化学药品性等优异,因此,以用于通过碱金属氯化物的电解而制造氯和碱的电解用阳离子交换膜为首,被用作臭氧产生用隔膜;燃料电池、水电解和盐酸电解等各种电解用隔膜。其中,在碱金属氯化物的电解中具有下述要求:从生产率的方面出发,要求电流效率高;从经济性的方面出发,要求电解电压低;从制品的品质的方面出发,要求苛性钠中的食盐浓度低。

[0003] 在这些要求之中,为了表现出高电流效率,通常使用下述的离子交换膜,该离子交换膜由阴离子排斥性高的以羧酸基作为离子交换基的羧酸层、和低电阻的以磺酸基作为离子交换基的磺酸层的至少两层构成。这些离子交换膜在电解运转时会与80℃~90℃的氯和苛性钠直接接触,因此将化学耐久性非常高的含氟系聚合物用作离子交换膜的材料。但是,在使用由羧酸层和磺酸层的至少2层构成的离子交换膜时,已知电流效率从电解初期起经时地降低。作为其原因,可以举出碱金属氯化物中包含的杂质随着电解而沉积于羧酸层内部,正在尝试通过改良羧酸层来抑制电流效率的降低。

[0004] 例如,专利文献1中公开了下述内容:利用对羧酸层的EW(当量重量)、厚度、水解方法进行了控制的离子交换膜,将包含碘的结晶的沉积位置从羧酸层的表面移动至层内部,能够使电流效率稳定化。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2002-275672号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 此处,对于离子交换膜,要求在零间距电解槽中在90℃、6kA/m<sup>2</sup>的高电流密度运转条件下能够抑制电流效率的经时降低。

[0010] 本发明是鉴于上述情况而进行的,其主要目的在于提供一种含氟系聚合物,其能够制作在零间距电解槽中在90℃、6kA/m<sup>2</sup>的高电流密度运转条件下长时间表现出稳定的电流效率的阳离子交换膜;提供包含该含氟系聚合物的阳离子交换膜;具备该阳离子交换膜的电解槽。

[0011] 用于解决课题的方案

[0012] 为了解决上述课题,本发明人进行了反复深入的研究,结果发现,通过使用含有四氟乙烯单元和具有羧酸型离子交换基的全氟乙烯单元的特定的含氟系聚合物,能够解决上述课题,由此完成了本发明。

[0013] 即,本发明如下所述。

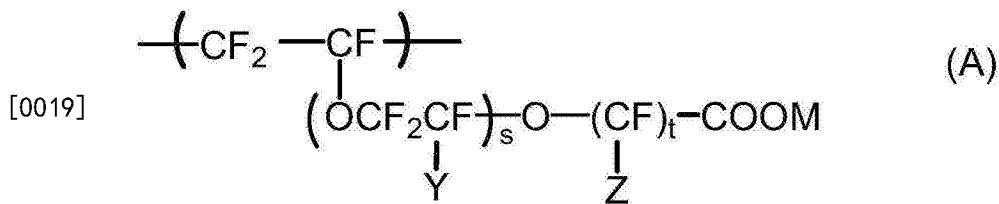
[0014] [1]

[0015] 一种阳离子交换膜,其为包含含氟系聚合物的阳离子交换膜,所述含氟系聚合物含有四氟乙烯单元和具有羧酸型离子交换基的全氟乙烯单元,其中,对所述羧酸型离子交换基进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物在270℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数a为3g/10分钟~50g/10分钟,并且,所述熔融指数a与对所述羧酸型离子交换基进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物在260℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数b满足下述式(1)所表示的关系。

$$[0016] \quad (a-b) / (270-260) \leq 0.027 \times a + 0.19 \quad (1)$$

[0017] [2]

[0018] 如[1]所述的阳离子交换膜,其中,所述具有羧酸型离子交换基的全氟乙烯单元为下述式(A)所表示的单元。



[0020] (式中,s表示0~2的整数,t表示1~12的整数,Y和Z各自独立地表示F或CF<sub>3</sub>,M表示碱金属。)

[0021] [3]

[0022] 如[1]或[2]所述的阳离子交换膜,其中,所述熔融指数a和所述熔融指数b满足下述式(2)所表示的关系。

$$[0023] \quad (a-b) / (270-260) \leq 0.027 \times a + 0.14 \quad (2)$$

[0024] [4]

[0025] 如[1]或[2]所述的阳离子交换膜,其中,所述熔融指数a和所述熔融指数b满足下述式(3)所表示的关系。

$$[0026] \quad (a-b) / (270-260) \leq 0.027 \times a + 0.09 \quad (3)$$

[0027] [5]

[0028] 如[1]~[4]中任一项所述的阳离子交换膜,其中,所述熔融指数a为4g/10分钟~30g/10分钟。

[0029] [6]

[0030] 如[1]~[4]中任一项所述的阳离子交换膜,其中,所述熔融指数a为5g/10分钟~20g/10分钟。

[0031] [7]

[0032] 如[1]~[6]中任一项所述的阳离子交换膜,其中,对所述具有羧酸型离子交换基的含氟系聚合物进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物的当量重量为900g/eq.~1400g/eq.。

[0033] [8]

[0034] 如[1]~[6]中任一项所述的阳离子交换膜,其中,对所述具有羧酸型离子交换基的含氟系聚合物进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物的当量重量为1100g/eq.~1300g/eq.。

eq.。

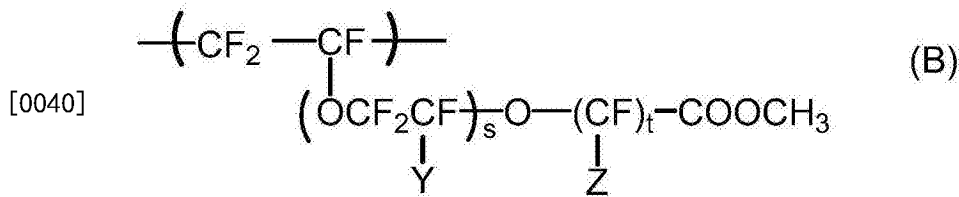
[0035] [9]

[0036] 一种含氟系聚合物,其为含有四氟乙烯单元和具有甲氧基羰基的全氟乙烯单元的含氟系聚合物,其中,在270℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数a为3g/10分钟~50g/10分钟,并且,所述熔融指数a与在260℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数b满足下述式(1)所表示的关系。

$$[0037] \quad (a-b)/(270-260) \leq 0.027 \times a + 0.19 \quad (1)$$

[0038] [10]

[0039] 如[9]所述的含氟系聚合物,其中,所述具有甲氧基羰基的全氟乙烯单元为下述式(B)所表示的单元。



[0041] (式中,s表示0~2的整数,t表示1~12的整数,Y和Z各自独立地表示F或CF<sub>3</sub>。)

[0042] [11]

[0043] 如[9]或[10]所述的含氟系聚合物,其中,所述熔融指数a和所述熔融指数b满足下述式(2)所表示的关系。

$$[0044] \quad (a-b)/(270-260) \leq 0.027 \times a + 0.14 \quad (2)$$

[0045] [12]

[0046] 如[9]或[10]所述的含氟系聚合物,其中,所述熔融指数a和所述熔融指数b满足下述式(3)所表示的关系。

$$[0047] \quad (a-b)/(270-260) \leq 0.027 \times a + 0.09 \quad (3)$$

[0048] [13]

[0049] 如[9]~[12]中任一项所述的含氟系聚合物,其中,所述熔融指数a为4g/10分钟~30g/10分钟。

[0050] [14]

[0051] 如[9]~[12]中任一项所述的含氟系聚合物,其中,所述熔融指数a为5g/10分钟~20g/10分钟。

[0052] [15]

[0053] 如[9]~[14]中任一项所述的含氟系聚合物,其中,该含氟系聚合物的当量重量为900g/eq.~1400g/eq.。

[0054] [16]

[0055] 如[9]~[14]中任一项所述的含氟系聚合物,其中,该含氟系聚合物的当量重量为1100g/eq.~1300g/eq.。

[0056] [17]

[0057] 一种阳离子交换膜,其至少包含[9]~[16]中任一项所述的含氟系聚合物的水解物。

[0058] [18]

[0059] 一种电解槽,其至少具备阳极、阴极、和配置于所述阳极与所述阴极之间的[1]~[8]或[17]中任一项所述的阳离子交换膜。

[0060] 发明的效果

[0061] 根据本发明,能够提供一种含氟系聚合物,其能够制作在零间距电解槽中在90℃、6kA/m<sup>2</sup>的高电流密度运转条件下长时间表现出稳定的电流效率的阳离子交换膜;提供包含该含氟系聚合物的阳离子交换膜;具备该阳离子交换膜的电解槽。

## 附图说明

[0062] 图1是示出电解槽的一个实施方式的截面示意图。

[0063] 图2是对实施例1~16、比较例1~4中的含氟系聚合物的a和(a-b)/(270-260)作图而得到的曲线图。

[0064] 图3是对实施例1~16、比较例1~4的进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物的a和(a-b)/(270-260)作图而得到的曲线图。

## 具体实施方式

[0065] 以下,对本发明的具体实施方式(以下,称为“本实施方式”)进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于以下的本实施方式,可以在其要点的范围内进行各种变形来实施。

[0066] <含氟系聚合物>

[0067] 本实施方式的含氟系聚合物可以通过全氟单体、具有能够转换成羧酸型离子交换基的官能团的全氟乙烯基化合物的聚合而得到。该含氟系聚合物的特征在于,在270℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数a为3g/10分钟~50g/10分钟,并且,熔融指数a和在260℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数b满足下述式(1)所表示的关系。

[0068]  $(a-b)/(270-260) \leq 0.027 \times a + 0.19$  (1)

[0069] 含氟系聚合物是指具有能够通过水解形成羧酸型离子交换基的离子交换基前体的含氟系聚合物,例如可以举出下述聚合物:其主链由氟化烃构成,悬垂侧链具有能够通过水解等转换成离子交换基的官能团,并且其能够熔融加工。

[0070] 作为全氟单体,例如可以举出选自四氯乙烯、六氟丙烯和全氟(烷基乙烯基醚)组成的组中的全氟单体,其中,可以适宜使用四氯乙烯。

[0071] 作为具有能够转换成羧酸基(羧酸型离子交换基)的官能团的全氟乙烯基化合物,例如可以举出 $CF_2=CF(OCF_2CYF)_s-O(CZF)_t-COOR$ 所表示的单体等。此处,s表示0~2的整数,t表示1~12的整数,Y和Z各自独立地表示F或CF<sub>3</sub>,R表示低级烷基。

[0072] 其中,优选 $CF_2=CF(OCF_2CYF)_n-O(CF_2)_m-COOR$ 所表示的化合物。此处,n表示0~2的整数,m表示1~4的整数,Y表示F或CF<sub>3</sub>,R表示CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>或C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>。特别是,在使用本实施方式的阳离子交换膜作为碱性电解用阳离子交换膜的情况下,优选至少使用全氟化合物作为单体,但是酯基的烷基(参照上述R)在水解的时刻从聚合物失去,因此上述烷基(R)也可以不是全部氢原子被氟原子取代的全氟烷基。

[0073] 作为它们的具体例,可以举出以下所示的单体等:

[0074]  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ 、

[0075]  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$ 、

[0076]  $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$ 、

[0077]  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ 、

[0078]  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$ 、

[0079]  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ 。

[0080] 其中,更优选 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$ 。

[0081] 本实施方式的含氟系聚合物可以通过将全氟单体和具有能够转换为羧酸型离子交换基的官能团的甲基酯型的全氟乙烯基化合物聚合而得到。

[0082] 含氟系聚合物可以通过将具有能够转换成磺酸基(磺型离子交换基)的官能团的乙烯基化合物进一步共聚来制造。作为具有能够转换成磺酸基(磺型离子交换基)的官能团的乙烯基化合物,例如优选 $\text{CF}_2=\text{CFO}-\text{X}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ 所表示的单体。此处,X表示全氟基。

[0083] 作为它们的具体例,可以举出以下所示的单体等:

[0084]  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、

[0085]  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、

[0086]  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、

[0087]  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ 、

[0088]  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、

[0089]  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 。

[0090] 其中,更优选 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 。

[0091] 含氟系聚合物可以通过针对氟化乙烯的均聚和共聚所开发的公知、公用聚合方法来制造。例如,可以举出本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法和乳液聚合法,更优选溶液聚合法。

[0092] 作为溶液聚合法中的聚合溶剂,可以使用周知和公知的宽范围的含氟溶剂。作为聚合溶剂,例如可以举出 $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ( $\text{CFCl}_2$ )、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CFHCl}$ ( $\text{HCFC}_225\text{cb}$ )、 $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$ ( $\text{HFC}_43-10\text{mee}$ )、全氟甲基环己烷、全氟二甲基环丁烷、全氟辛烷、全氟苯等非活性的含氟溶剂,更优选氢氟烃系的溶剂。

[0093] 作为聚合引发剂,可以在宽范围使用偶氮二异丁腈等偶氮化合物、过氧化苯甲酰、二(五氟丙酰基)过氧化物等二酰基过氧化物类、过氧化异丁酸叔丁酯等过氧化酯类、过氧化氢二异丙苯等过氧化氢类等油溶性聚合引发剂,更优选二酰基过氧化物类。另外,出于调节含氟系聚合物的分子量的目的,也可以添加戊烷、己烷等链烷类、甲醇、乙醇等烷醇类等周知、公知的链转移剂,该情况下,更优选醇类。

[0094] 可以在聚合压力为 $0.01\text{MPa}\sim 20\text{MPa}$ 的条件下进行聚合反应,更优选 $0.03\text{MPa}\sim 10\text{MPa}$ 。在低于 $0.01\text{MPa}$ 的压力下,聚合速度低,工业上不利,高于 $20\text{MPa}$ 的压力会诱发全氟单体的聚合等,从安全方面出发应当避免。

[0095] 对聚合压力以外的其它条件和操作没有特别限定,可以采用宽范围的反应条件。例如,可以在聚合温度为 $0\sim 200^\circ\text{C}$ 的条件下进行聚合反应,更优选 $10^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 。在低于 $0^\circ\text{C}$ 的温度下,聚合速度低,工业上不利,在高于 $200^\circ\text{C}$ 的温度的情况下,会诱发全氟单体的聚



合,因而安全方面出发应当避免。

[0096] 随着含氟系聚合物的聚合(随着聚合液中的含氟系聚合物浓度增加),聚合液粘度上升,在聚合体系内产生全氟单体的浓度分布,因而所得到的含氟系聚合物的EW分布或分子量分布增大。此处,EW是含氟系聚合物的当量重量[g-共聚物组合物/eq.-官能团](单位:g/eq.)。另外,EW分布是判断形成含氟系聚合物的EW的宽度的指标,EW分布越大则越存在从低EW至高EW的含氟系聚合物,表示为不均匀的含氟系聚合物。因此,优选在聚合液中的含氟系聚合物浓度(质量%)低的阶段(EW分布、分子量分布小的阶段)终止聚合。

[0097] 需要说明的是,聚合终止时的聚合液中的含氟系聚合物浓度可以通过将聚合中生成的含氟系聚合物的重量(取得含氟系聚合物重量)除以聚合液重量(聚合液中的全氟单体重量除外)而求出。聚合终止时的聚合液中的含氟系聚合物浓度可以为15.0质量%以下,优选8.0质量%以下、更优选7.0质量%以下、进一步优选6.0质量%以下。

[0098] 优选聚合中不是通过引发剂量来调整分子量,而是除了引发剂外还添加链转移剂。仅利用引发剂调整分子量的情况下,与合用链转移剂的情况相比,会形成分子量分布和EW分布大的含氟系聚合物。尚不清楚EW分布增大的理由,但推测是:在大量使用引发剂的情况下,聚合反应速度也升高,因而全氟单体的扩散速度与聚合反应速度的平衡被破坏,EW分布增大。

[0099] 添加链转移剂时并不是在初期一次性添加全部量,而优选在至聚合终止为止的期间分次添加。在初期一次性添加的情况下,聚合初期会生成EW低的含氟系聚合物,因而形成EW分布大的含氟系聚合物。分割次数优选2次以上、更优选5次以上,进一步优选连续添加。

[0100] 聚合时的搅拌状态会对全氟单体在聚合液中的溶解产生影响。聚合液与气相部接触的气液界面面积越大,则全氟单体越容易溶解于聚合液中,因而推测,即使聚合粘度上升,全氟单体也能均匀地混合于聚合液中,能够减小含氟系聚合物的EW分布。因此,优选使用气液界面面积增大的搅拌桨。对结构没有特别限定,例如优选锚型的搅拌桨。

[0101] 聚合时的全氟乙烯基化合物和聚合溶剂的投料填充率越低,则聚合液单位体积的气液界面面积越大,推测得到EW分布小的含氟系聚合物,因而优选填充率低。填充率可以为80%以下,但优选70%以下、更优选60%以下。

[0102] 含氟系聚合物的EW优选为500g/eq.~2000g/eq.、更优选为800g/eq.~1700g/eq.、进一步优选为900g/eq.~1400g/eq.、特别优选为1100g/eq.~1300g/eq.。若EW低于500,则无法得到高的电流效率,并且在EW高于2000的情况下,电解电压升高,因而不利。EW可以通过中和滴定等进行测定。

[0103] 对于含氟系聚合物来说,将根据JIS K-7210在270℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数(MI)(单元:g/10分钟)设为a时,优选为3~50、更优选为4~30、进一步优选为5~20。a小于3时,制膜时需要提高温度,因而容易引起含氟系聚合物的劣化;a超过50时,膜强度降低,从该方面考虑应当避免。

[0104] 熔融指数a与含氟系聚合物的分子量相关,因而可以通过聚合时添加的引发剂或链转移剂的量进行调整。

[0105] 本说明书中,熔融指数a并不是仅由上述测定方法确定的值,例如,也可以由在270℃、负荷2.16kg、孔内径1.00mm的条件下所测定的MI(g/10分钟)近似地计算出a(即,在孔内径为2.09mm的条件下所测定的MI(g/10分钟))。

[0106] 在各种条件下测定熔融指数时,含氟系聚合物的一部分发生水解的情况下,事先将水解的含氟系聚合物进行甲基酯化,之后进行测定。甲基酯化可以通过利用原甲酸三甲酯等酯化剂的周知和公知的方法来实现。在未水解(即,存在未转换成离子交换基的官能团,不存在离子交换基本身)的含氟系聚合物的情况下,可以不进行甲基酯化处理而进行测定。

[0107] 此处,将根据JIS K-7210在260℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数(MI)(g/10分钟)设为b。至少包含熔融指数a和熔融指数b满足下述式(1)所表示的关系的含氟系聚合物的水解物的阳离子交换膜能够在零间距电解槽中在90℃、6kA/m<sup>2</sup>的高电流密度运转条件下长时间表现出稳定的电流效率。

$$[0108] \quad (a-b)/(270-260) \leq 0.027 \times a + 0.19 \quad (1)$$

[0109]  $(a-b)/(270-260)$ 与a的值具有依赖性,可以以相对于a的一次函数的直线的形式来表示。通过实验点的最小二乘近似,该直线的斜率为0.027。并且,电流效率的长期稳定性因截距大小而变化,在使用了截距为0.19以下的羧酸型含氟系聚合物的水解物的阳离子交换膜的情况下,能够在90℃、6kA/m<sup>2</sup>的高电流密度运转的条件下长时间表现出稳定的电流效率。

[0110] 本说明书中,熔融指数b并不是仅由上述测定方法确定的值,例如,也可以由在260℃、负荷2.16kg、孔内径1.00mm的条件下所测定的MI(g/10分钟)近似地计算出b(即,在孔内径为2.09mm的条件下所测定的MI(g/10分钟))。

[0111] 使用了上述含氟系聚合物的水解物的阳离子交换膜能够在零间距电解槽中在90℃、6kA/m<sup>2</sup>的高电流密度运转条件下长时间表示出稳定的电流效率的理由尚不清楚,但考虑如下。

[0112] 式(1)中的“ $(a-b)/(270-260)$ ”是指含氟系聚合物在熔融指数测定温度从270℃至260℃之间的熔融指数的变化比例(以下记为“c”)。即,c满足下述式(1a)和(1b)所表示的关系。

$$[0113] \quad c = (a-b)/(270-260) \quad (1a)$$

$$[0114] \quad c \leq 0.027 \times a + 0.19 \quad (1b)$$

[0115] 含氟系聚合物的熔融温度与EW和分子量有关。c越低,则260℃至270℃之间熔融粘度变化越少,作为含氟系聚合物,推测EW分布越小或分子量分布越小。对于EW分布或分子量分布小的羧酸型含氟系聚合物来说,羧酸型含氟系聚合物的水解物的含水率分布也小,因此,在羧酸型含氟系聚合物的水解物中与平均含水率相比为高含水率和低含水率的部分减少。由此,在使用了EW分布或分子量分布小的羧酸型含氟系聚合物的水解物的阳离子交换膜中,杂质在低含水率的部分中沉积时,低含水率部分的离子交换能力丧失,不会发生仅在高含水率部分中钠离子移动、电流效率降低的现象。即,在含氟系聚合物的EW分布、分子量分布小的情况下,在零间距电解槽中在90℃、6kA/m<sup>2</sup>的高电流密度运转条件下难以受到杂质的影响,能够长时间表现出稳定的电流效率。

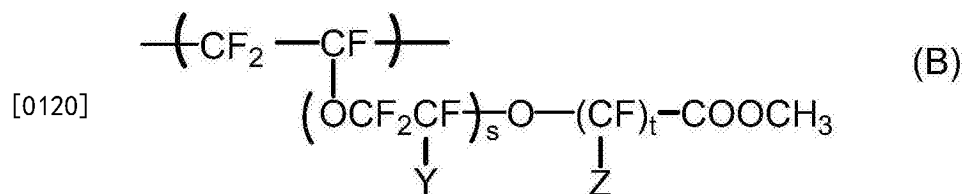
[0116] 由此,c越低则越能够长时间表现出稳定的电流效率。但是,c与a的值具有依赖性,a越高则c也越高。由此,长时间表现出稳定的电流效率的c也根据a的值发生变化。至少使用本实施方式的含氟系聚合物和/或含氟系聚合物的水解物的阳离子交换膜中,对含氟系聚合物的水解物进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物的c优选满足 $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 、更优

选 $c \leq 0.027 \times a + 0.14$ 、进一步优选 $c \leq 0.027 \times a + 0.09$ 。

[0117] 需要说明的是,根据酯化处理环境等的不同,有时会发现含氟系聚合物的熔融指数与对至少包含该含氟系聚合物的水解物的阳离子交换膜中的该水解物进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物的熔融指数不同。但是,各含氟系聚合物的EW分布、分子量分布没有本质性的变化(即, $c$ 的值不发生大幅变化),在满足 $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 的情况下,电流效率能够表示出长期稳定性。

[0118] 本实施方式的含氟系聚合物含有四氟乙烯单元和具有甲氧基羰基的全氟乙烯单元,熔融指数 $a$ 为3g/10分钟~50g/10分钟,并且,熔融指数 $a$ 和熔融指数 $b$ 能够满足上述式(1)所表示的关系。

[0119] 上述具有甲氧基羰基的全氟乙烯单元优选为下述式(B)所表示的单元。



[0121] 式中, $s$ 表示0~2的整数, $t$ 表示1~12的整数, $Y$ 和 $Z$ 各自独立地表示F或 $\text{CF}_3$ 。

[0122] <阳离子交换膜>

[0123] 阳离子交换膜具有选择性地透过阳离子的功能,包含含氟系聚合物。膜主体优选至少具备具有磺酸基作为离子交换基的磺酸层、和具有羧酸基作为离子交换基的羧酸层。通常,阳离子交换膜以磺酸层为电解槽的阳极侧、羧酸层为电解槽的阴极侧的方式使用。磺酸层由电阻低的材料构成,从膜强度的方面出发,优选膜厚度较厚。羧酸层优选即使膜厚度薄也具有高的阴离子排斥性的物质。通过形成这样的羧酸层,能够进一步提高钠离子等阳离子的选择透过性。膜主体只要具有选择性地透过阳离子的功能且包含含氟系聚合物即可,其结构未必限定于上述结构。此处,阴离子排斥性是指阻碍阴离子向阳离子交换膜浸入和透过的性质。

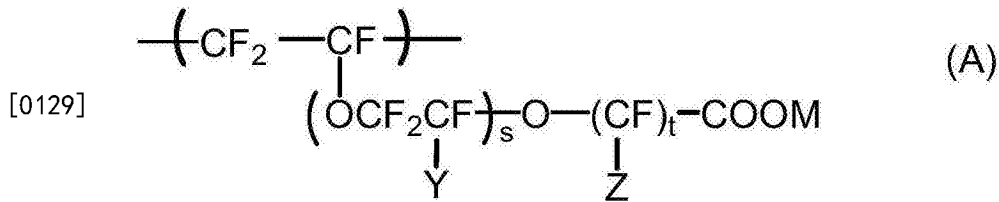
[0124] 本实施方式的阳离子交换膜的特征在于包含上述的含氟系聚合物的水解物。

[0125] 本实施方式的阳离子交换膜的特征在于,其至少包含含氟系聚合物的水解物,该含氟系聚合物是将全氟单体和具有能够转换成羧酸型离子交换基的官能团的全氟乙烯基化合物共聚而得到的,对上述水解物进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物在270℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数 $a$ 为3g/10分钟~50g/10分钟,并且,熔融指数 $a$ 与对上述水解物进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物在260℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数 $b$ 满足下述式(1)所表示的关系。

$$[0126] \quad (a-b) / (270-260) \leq 0.027 \times a + 0.19 \quad (1)$$

[0127] 即,本实施方式的阳离子交换膜的特征在于,其包含含氟系聚合物,该含氟系聚合物含有四氟乙烯单元和具有羧酸型离子交换基的全氟乙烯单元,对羧酸型离子交换基进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物的熔融指数 $a$ 为3g/10分钟~50g/10分钟,并且,熔融指数 $a$ 与对羧酸型离子交换基进行甲基酯化而得到的含氟系聚合物的熔融指数 $b$ 满足上述式(1)所表示的关系。

[0128] 具有羧酸型离子交换基的全氟乙烯单元可以为下述式(A)所表示的单元。



[0130] 式中,s表示0~2的整数,t表示1~12的整数,Y和Z各自独立地表示F或CF<sub>3</sub>,M表示碱金属。M优选为K或Na、更优选为Na。t优选为1~4的整数、更优选为1~3。

[0131] 上述含氟系聚合物为羧酸型含氟系聚合物。阳离子交换膜优选至少包含该羧酸型含氟系聚合物的水解物的层,优选为具有羧酸型含氟系聚合物的水解物的层与磺酸型含氟系聚合物的水解物的层的层积体。

[0132] 阳离子交换膜优选具有配置于膜内部的增强芯材。增强芯材是指增强离子交换膜的强度和尺寸稳定性的部件。通过将增强芯材配置于膜主体的内部,特别能够将离子交换膜的伸缩控制为所期望的范围。该离子交换膜在电解时等不会伸缩为所需以上,能够长时间维持优异的尺寸稳定性。

[0133] 对于阳离子交换膜,将膜浸渍到包含酸或碱的水解溶液中,将膜主体水解,将离子交换基前体转换(水解)为离子交换基后的物质用于电解等中。

[0134] 阳离子交换膜优选在膜内部具有连通孔。连通孔是指能够形成电解时产生的阳离子、电解液的流路的孔。另外,连通孔是指在膜主体内部形成的管状的孔,其是通过牺牲芯材(或牺牲线)因用于含氟系聚合物的水解的酸或碱而溶出所形成的。连通孔的形状和直径等可以通过选择牺牲芯材(牺牲线)的形状和直径来控制。

[0135] 阳离子交换膜优选在阴极侧表面和阳极侧表面具有用于防止气体附着的无机物的涂布层。该涂布层例如可通过下述方法进行涂布:将无机氧化物的微细颗粒分散于粘结剂聚合物溶液中,所得到的液体利用喷雾涂布。

[0136] <电解槽>

[0137] 对于本实施方式的离子交换膜来说,可以使用该离子交换膜制成电解槽来使用。图1是本实施方式的电解槽的一个实施方式的示意图。

[0138] 本实施方式的电解槽100至少具备阳极200、阴极300、和配置于阳极200与阴极300之间的本实施方式的阳离子交换膜1。此处,将具备上述阳离子交换膜1的电解槽100作为一例进行说明,但并不限于此,可以在本实施方式的效果的范围内对构成进行各种变形来实施。

[0139] 电解槽100能够用于各种电解,以下,作为代表例,对用于碱金属氯化物水溶液的电解的情况进行说明。

[0140] 对电解条件没有特别限定,可以在公知的条件下进行。例如,可以向阳极室供给2.5~5.5当量(N)的碱金属氯化物水溶液,向阴极室供给水或稀释的碱金属氢氧化物水溶液,利用直流电流实施电解。

[0141] 对本实施方式的电解槽的构成没有特别限定,例如,可以为单极式也可以为复极式。对构成电解槽100的材料没有特别限定,例如,作为阳极室的材料,优选对碱金属氯化物和氯具有耐性的钛等,作为阴极室的材料,优选对碱金属氢氧化物和氢具有耐性的镍等。关于电极的配置,可以在阳离子交换膜1与阳极200之间设置适当的间隔来进行配置,但即使

以阳极200与阳离子交换膜1接触的方式进行配置,也可以无任何问题地进行使用。并且,阴极通常与阳离子交换膜设置适当的间隔而进行配置,但即使是无该间隔的接触型的电解槽(零间距式电解槽),也可以无任何问题地进行使用。

[0142] 以上,对本发明的优选实施方式进行了说明,但本发明不限于上述实施方式。

[0143] 实施例

[0144] 下面,通过实施例来详细说明本发明。需要说明的是,本发明不限于以下的实施例。需要说明的是,只要没有特别声明,则以下的单位基于质量基准。

[0145] <电解长期评价试验>

[0146] 使用所得到的离子交换膜,在作为电解液供给的5N(当量)的盐水中测定作为阳离子交换膜的性能变化。作为用于电解的电解槽,使用了下述电解槽:其串联排列了4个电解池,该电解池的结构为在阳极与阴极之间配置有离子交换膜,并为强制循环电解液的类型(强制循环型)的电解池。

[0147] 在零间距电解评价中,阴极和阳极均与离子交换膜接触,作为阴极,使用在镍网上涂布了作为催化剂的Ru和Ce而成的电极。作为阳极,使用在钛的金属网上涂布了作为催化剂的钨、铌、钛的电极。

[0148] 在阳极侧一边维持为205g/L的浓度一边供给盐水,在阴极侧一边将苛性钠浓度保持为32质量%一边供给水。另外,将盐水的温度设定为90℃,以6kA/m<sup>2</sup>的电流密度,在电解池的阴极侧的液压比阳极侧的液压高5.3kPa的条件下进行60天电解。之后,由电解第1天的电流效率的值减去电解后第60天的电流效率的值,测定电流效率降低,对电流效率稳定性进行评价。需要说明的是,电流效率是指所生成的苛性钠的量相对于流动的电流的比例,通过所流动的电流,若杂质离子或氢氧化物离子而不是钠离子在阳离子交换膜移动,则电流效率降低。

[0149] 电流效率可以通过将在一定时间生成的苛性钠的摩尔数除以其间流动的电流的电子的摩尔数来求出。苛性钠的摩尔数可以通过将由电解生成的苛性钠回收至塑料罐中并测定其质量来求出。

[0150] 关于电流效率稳定性,将60天的电流效率降低设为 $\Delta CE(\%)$ ,将 $\Delta CE \geq 0.6$ 评价为“C”,将 $0.6 < \Delta CE \leq 0.4$ 评价为“B”,将 $\Delta CE < 0.4$ 评价为“A”。

[0151] [实施例1]

[0152] (含氟系聚合物的制作)

[0153] 为了得到羧酸型含氟系聚合物,进行了溶液聚合。搅拌浆使用了锚型搅拌浆。首先,向不锈钢制20L高压釜中加入 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2COOCH_3$  5160g、HFC-43-10mee 15633g,对容器内充分进行氮气置换后,进一步用 $CF_2=CF_2$ (TFE)进行置换,加热至容器内的温度稳定为35℃,用TFE加压至0.232MPa-G(表压)。接着,加入作为聚合引发剂的 $(CF_3CF_2CF_2COO)_2$ 的5% HFC43-10mee溶液103g、作为链转移剂的甲醇2.04g,开始反应。在35℃一边搅拌一边断续地进料TFE,并且在途中加入甲醇1.86g,使TFE压力从初期的0.232MPa-G降低至终止时的0.206MPa-G,供给完TFE 688g的时刻停止聚合。将未反应TFE排出到体系外后,向所得到的聚合液中加入甲醇,将含氟系聚合物凝集、分离。干燥后,得到羧酸型含氟系聚合物1210g。另外,由所得到的含氟系聚合物量计算聚合液中的含氟系聚合物浓度,结果为5.6质量%。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系

聚合物的EW为1110g/eq.。

[0154] 使用株式会社东洋精机制作所Melt Indexer F-F01测定了上述羧酸型含氟系聚合物的MI。根据JIS K-7210在270℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数a为48.24(g/10分钟),在260℃、负荷2.16kg、孔内径2.09mm的条件下所测定的熔融指数b为33.83(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.44, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0155] (阳离子交换膜的制作)

[0156] 准备了作为 $CF_2=CF_2$ 与 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 的共聚物、且EW为1020g/eq.的磺酸型含氟系聚合物(A1)。使用该磺酸型含氟系聚合物(A1)和上述羧酸型含氟系聚合物,利用共挤出T模法得到羧酸型含氟系聚合物的层的厚度为18 $\mu m$ 、磺酸型含氟系聚合物的厚度为74 $\mu m$ 的双层膜X。并且,另行准备了作为 $CF_2=CF_2$ 与 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 的共聚物、且EW为952g/eq.的磺酸型含氟系聚合物(A2)。对该磺酸型含氟系聚合物进行单层挤出,得到20 $\mu m$ 的膜Y。

[0157] 作为增强芯材,使用对聚四氟乙烯(PTFE)制的100旦尼尔的扁丝以900次/m加捻而成的线状的芯材(以下,称为PTFE线)。作为经线的牺牲线,使用对35旦尼尔、8丝(filament)的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)以200次/m加捻而成的线(以下,称为PET线)。另外,作为纬线的牺牲线,使用对35旦尼尔、8丝的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)以200次/m加捻而成的线。按照PTFE线为24根/英寸、牺牲线在相邻的PTFE线间配置2根的方式进行平织,制作出厚度为100 $\mu m$ 的织布作为增强材料。

[0158] 接着,在内部具有加热源和真空源且其表面具有微细孔的圆筒上依次层积预先进行了压纹加工的脱模纸、膜Y、增强材料和膜X,在圆筒温度为225℃、真空度为0.067MPa的条件下加热减压2分钟后,除去脱模纸,从而得到具有凹凸形状的复合膜。将所得到的复合膜在90℃的含有30质量%二甲基亚砷(DMSO)和15质量%氢氧化钾(KOH)的水溶液中浸渍1小时,从而使其皂化,然后在90℃的0.5N的NaOH中浸渍1小时,将附着于离子交换基的离子置换成Na,接着进行水洗。进而在60℃干燥。

[0159] 另外,将作为 $CF_2=CF_2$ 与 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 的共聚物、且EW为952g/eq.的磺酸型含氟系聚合物(A3)水解后,用盐酸制成为酸型。将该酸型的聚合物(A3)以5质量%的比例溶解于水和乙醇的50/50(质量比)混合液中,向所得到的溶液中加入一次粒径为1.15 $\mu m$ 的氧化锆颗粒,使酸型的聚合物(A3)与氧化锆颗粒的质量比为20/80。之后,用球磨机进行分散,使氧化锆颗粒在悬浮液中的平均粒径达到0.94 $\mu m$ ,得到悬浮液。需要说明的是,作为氧化锆颗粒,使用经原矿粉碎后的物质。

[0160] 将该悬浮液用喷雾法涂布至离子交换膜的两表面并进行干燥,由此得到具有包含酸型的聚合物(A3)和氧化锆颗粒的涂布层的阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为B。

[0161] 所得到的阳离子交换膜的一部分用于羧酸型含氟系聚合物的熔融指数的测定。用刷将位于羧酸型含氟系聚合物的水解物上的涂布层除去大部分,之后用镊子将羧酸型含氟系聚合物的水解物的层剥离。对于该剥离的羧酸型含氟系聚合物的水解物,浸渍于水和乙醇的50/50(体积比)混合液中并进行超声波处理,将残留的涂布层除去。

[0162] 对于完全除去了涂布层的羧酸型含氟系聚合物的水解物,为了使其溶胀,在90℃的水中浸渍8小时。之后,将羧酸型含氟系聚合物的水解物在2当量(N)的硫酸中于35℃浸渍2天,从而使Na型离子交换基(-COONa)转换成H型离子交换基(-COOH),通过XRF(荧光X射线分析)确认到处理后Na量为处理前的13%以下。接着,将上述处理体在硫酸0.4质量%的甲醇溶液中于75℃浸渍2天,之后用甲醇进行清洗,除去硫酸。并且,将上述处理体在75℃的原甲酸三甲酯中浸渍5天,将H型离子交换基(-COOH)和Na型离子交换基(-COONa)转换成甲基酯基(-COOCH<sub>3</sub>),并进行干燥。

[0163] 通过利用FT-IR(傅利叶变换红外分光光度计)的-OH的吸光度的测定对上述处理体中是否残存水解后的离子交换基(-COOH)进行了确认。将连结波数3415cm<sup>-1</sup>下的吸光度和3203cm<sup>-1</sup>下的吸光度而成的直线作为基线,由基线测量位于3325±5cm<sup>-1</sup>的峰位置的吸光度,由此判断-OH的有无,结果确认到:由基线得到的吸光度为0以下,在上述处理体中也同样不存在离子交换基(-COOH),离子交换基(-COOH)转换成了甲基酯基(-COOCH<sub>3</sub>)。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1115g/eq.。

[0164] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为49.51(g/10分钟),熔融指数b为34.75(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.48,  $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0165] [实施例2]

[0166] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物,在实施例1中将初期添加的甲醇量变更为0.22g,将途中添加的甲醇量变更为0.20g,除此以外与实施例1同样地进行聚合,得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1122g/eq.。

[0167] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为4.35(g/10分钟),熔融指数b为1.80(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.26,  $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0168] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为B。

[0169] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1127g/eq.。

[0170] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为4.63(g/10分钟),熔融指数b为2.06(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.26,  $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0171] [实施例3]

[0172] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物,在实施例1中将初期添加的甲醇量变更为1.62g,将途中添加的甲醇量变更为1.47g,除此以外与实施例1同样地进行聚合,得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1119g/eq.。

[0173] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为27.56(g/10分钟),熔融指数b为19.07(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.85, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0174] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为B。

[0175] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1127g/eq.。

[0176] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为29.22(g/10分钟),熔融指数b为20.20(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.90, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0177] [实施例4]

[0178] 为了得到羧酸型含氟系聚合物,进行了溶液聚合。搅拌桨使用了锚型搅拌桨。向不锈钢制20L高压釜中加入 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$ 5160g、HFC-43-10mee 15633g。对容器内充分进行氮气置换后,进一步用 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (TFE)进行置换,加热至容器内的温度稳定为35℃,用TFE加压至0.239MPa-G(表压)。此处,加入作为聚合引发剂的 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O}))_2$ 的5%HFC43-10mee溶液103g、作为链转移剂的甲醇0.54g,开始反应。在35℃一边搅拌一边断续地进料TFE,并且在途中加入甲醇0.53g,使TFE压力从初期的0.239MPa-G降低至终止时的0.209MPa-G,供给完TFE 785g的时刻停止聚合。将未反应TFE排出到体系外后,向所得到的聚合液中加入甲醇,将含氟系聚合物凝集、分离。干燥后,得到羧酸型含氟系聚合物1354g。另外,由所得到的含氟系聚合物量计算聚合液中的含氟系聚合物浓度,结果为6.2质量%。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1142g/eq.。

[0179] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为3.52(g/10分钟),熔融指数b为0.70(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.28, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0180] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为B。

[0181] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1138g/eq.。

[0182] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为3.95(g/10分钟),熔融指数b为0.99(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.30, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0183] [实施例5]



[0184] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物,在实施例4中将初期添加的甲醇量变更为2.52g,将途中添加的甲醇量变更为2.49g,除此以外与实施例4同样地进行聚合,得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1152g/eq.。

[0185] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为47.86(g/10分钟),熔融指数b为33.13(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.47, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0186] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为B。

[0187] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1152g/eq.。

[0188] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为48.93(g/10分钟),熔融指数b为33.85(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.51, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0189] [实施例6]

[0190] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物,在实施例4中将初期添加的甲醇量变更为2.30g,将途中添加的甲醇量变更为2.28g,除此以外与实施例4同样地进行聚合,得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1148g/eq.。

[0191] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为35.65(g/10分钟),熔融指数b为24.24(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.14, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0192] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为B。

[0193] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1146g/eq.。

[0194] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为38.98(g/10分钟),熔融指数b为26.61(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.24, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0195] [实施例7]

[0196] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物,在实施例4中将初期添加的甲醇量变更为2.20g,将途中添加的甲醇量变更为2.18g,除此以外与实施例4同样地进行聚合,得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合

物的EW为1137g/eq.。

[0197] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为31.25 (g/10分钟), 熔融指数b为21.06 (g/10分钟)。另外, 使用a和b计算出c, 结果为1.02,  $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0198] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物, 除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后, 使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价, 结果电流效率稳定性为B。

[0199] 与实施例1同样地, 将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定, 将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离, 进行了甲基酯化处理。另外, 与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外, 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1142g/eq.。

[0200] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为36.25 (g/10分钟), 熔融指数b为24.63 (g/10分钟)。另外, 使用a和b计算出c, 结果为1.16,  $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0201] [实施例8]

[0202] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物, 在实施例4中将初期添加的甲醇量变更为2.14g, 将途中添加的甲醇量变更为2.12g, 除此以外与实施例4同样地进行聚合, 得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物, 用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1152g/eq.。

[0203] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为28.96 (g/10分钟), 熔融指数b为19.73 (g/10分钟)。另外, 使用a和b计算出c, 结果为0.92,  $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0204] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物, 除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后, 使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价, 结果电流效率稳定性为B。

[0205] 与实施例1同样地, 将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定, 将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离, 进行了甲基酯化处理。另外, 与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外, 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1148g/eq.。

[0206] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为29.51 (g/10分钟), 熔融指数b为19.91 (g/10分钟)。另外, 使用a和b计算出c, 结果为0.96,  $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0207] [实施例9]

[0208] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物, 在实施例4中将初期添加的甲醇量变更为1.81g, 将途中添加的甲醇量变更为1.79g, 除此以外与实施例4同样地进行聚合, 得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物, 用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1130g/eq.。

[0209] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为18.96 (g/10分钟), 熔融指数b为12.44 (g/10分钟)。另外, 使用a和b计算出c, 结果为0.65,  $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果

果示于图2。

[0210] 另外,通过最小二乘近似由实施例4~9的6点计算出线性公式,结果为 $c=0.027 \times a+0.164$ 。

[0211] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为B。

[0212] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1130g/eq.。

[0213] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为19.38(g/10分钟),熔融指数b为12.61(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.68, $c \leq 0.027 \times a+0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0214] 另外,通过最小二乘近似由实施例4~9的6点计算出线性公式,结果为 $c=0.027 \times a+0.172$ 。

[0215] [实施例10]

[0216] 为了得到羧酸型含氟系聚合物,进行了溶液聚合。搅拌桨使用了锚型搅拌桨。向不锈钢制20L高压釜中加入 $CF_2=CF_2CF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2COOCH_3$ 4300g、HFC-43-10mee 13086g。对容器内充分进行氮气置换后,进一步用 $CF_2=CF_2$ (TFE)进行置换,加热至容器内的温度稳定为35℃,用TFE加压至0.239MPa-G(表压)。此处,加入作为聚合引发剂的 $(CF_3CF_2CF_2COO)_2$ 的5%HFC43-10mee溶液86g、作为链转移剂的甲醇1.95g,开始反应。在35℃一边搅拌一边断续地进料TFE,并且在途中加入甲醇1.64g,使TFE压力从初期的0.239MPa-G降低至终止时的0.214MPa-G,供给完TFE 554g的时刻停止聚合。将未反应TFE排出到体系外后,向所得到的聚合液中加入甲醇,将含氟系聚合物凝集、分离。干燥后,得到羧酸型含氟系聚合物960g。另外,由所得到的含氟系聚合物量计算聚合液中的含氟系聚合物浓度,结果为5.3质量%。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1145g/eq.。

[0217] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为35.33(g/10分钟),熔融指数b为24.93(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.04, $c \leq 0.027 \times a+0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0218] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为A。

[0219] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1153g/eq.。

[0220] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为39.23(g/10分钟),熔融指数b为27.76(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.15, $c \leq 0.027 \times a+0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0221] [实施例11]

[0222] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物,在实施例10中将初期添加的甲醇量变更为2.06g,将途中添加的甲醇量变更为1.73g,除此以外与实施例10同样地进行聚合,得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1149g/eq.。

[0223] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为42.24(g/10分钟),熔融指数b为29.96(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.23, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0224] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为A。

[0225] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1152g/eq.。

[0226] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为48.53(g/10分钟),熔融指数b为34.54(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.40, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0227] [实施例12]

[0228] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物,在实施例10中将初期添加的甲醇量变更为1.37g,将途中添加的甲醇量变更为1.15g,除此以外与实施例10同样地进行聚合,得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1155g/eq.。

[0229] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为14.13(g/10分钟),熔融指数b为9.47(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.47, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0230] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为A。

[0231] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1158g/eq.。

[0232] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为17.22(g/10分钟),熔融指数b为11.70(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.55, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0233] [实施例13]

[0234] 为了得到羧酸型含氟系聚合物,进行了溶液聚合。搅拌桨使用了锚型搅拌桨。向不锈钢制20L高压釜中加入 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$ 4300g、HFC-43-10mee 13086g。

对容器内充分进行氮气置换后,进一步用 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  (TFE) 进行置换,加热至容器内的温度稳定为 $35^\circ\text{C}$ ,用TFE加压至 $0.260\text{MPa-G}$  (表压)。此处,加入作为聚合引发剂的 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$ 的5% $\text{HFC43-10mee}$ 溶液 $86\text{g}$ 、作为链转移剂的甲醇 $3.13\text{g}$ ,开始反应。在 $35^\circ\text{C}$ 一边搅拌一边断续地进料TFE,并且在途中加入甲醇 $2.28\text{g}$ ,使TFE压力从初期的 $0.260\text{MPa-G}$ 降低至终止时的 $0.237\text{MPa-G}$ ,供给完TFE  $556\text{g}$ 的时刻停止聚合。将未反应TFE排出到体系外后,向所得到的聚合液中加入甲醇,将含氟系聚合物凝集、分离。干燥后,得到羧酸型含氟系聚合物 $912\text{g}$ 。另外,由所得到的含氟系聚合物量计算聚合液中的含氟系聚合物浓度,结果为5.0质量%。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为 $1251\text{g/eq.}$ 。

[0235] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为 $27.49$  (g/10分钟),熔融指数b为 $19.99$  (g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为 $0.75$ ,  $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0236] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为A。

[0237] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为 $1248\text{g/eq.}$ 。

[0238] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为 $29.12$  (g/10分钟),熔融指数b为 $21.17$  (g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为 $0.80$ ,  $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0239] [实施例14]

[0240] 为了得到羧酸型含氟系聚合物,进行了溶液聚合。搅拌桨使用了锚型搅拌桨。向不锈钢制20L高压釜中加入 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_2\text{COOCH}_3$   $3870\text{g}$ 、 $\text{HFC-43-10mee}$   $11812\text{g}$ 。对容器内充分进行氮气置换后,进一步用 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  (TFE) 进行置换,加热至容器内的温度稳定为 $35^\circ\text{C}$ ,用TFE加压至 $0.242\text{MPa-G}$  (表压)。此处,加入作为聚合引发剂的 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$ 的5% $\text{HFC43-10mee}$ 溶液 $77\text{g}$ 、作为链转移剂的甲醇 $0.87\text{g}$ ,开始反应。在 $35^\circ\text{C}$ 一边搅拌一边断续地进料TFE,并且在途中加入甲醇 $0.61\text{g}$ ,使TFE压力从初期的 $0.242\text{MPa-G}$ 降低至终止时的 $0.221\text{MPa-G}$ ,供给完TFE  $423\text{g}$ 的时刻停止聚合。将未反应TFE排出到体系外后,向所得到的聚合液中加入甲醇,将含氟系聚合物凝集、分离。干燥后,得到羧酸型含氟系聚合物 $730\text{g}$ 。另外,由所得到的含氟系聚合物量计算聚合液中的含氟系聚合物浓度,结果为4.5质量%。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为 $1160\text{g/eq.}$ 。

[0241] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为 $5.60$  (g/10分钟),熔融指数b为 $5.07$  (g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为 $0.05$ ,  $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0242] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为A。

[0243] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系

聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1162g/eq.。

[0244] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为6.23(g/10分钟),熔融指数b为5.54(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.07, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0245] [实施例15]

[0246] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物,在实施例14中将初期添加的甲醇量变更为1.79g,将途中添加的甲醇量变更为1.25g,除此以外与实施例14同样地进行聚合,得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1165g/eq.。

[0247] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为28.03(g/10分钟),熔融指数b为21.42(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.66, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0248] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为A。

[0249] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1172g/eq.。

[0250] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为29.98(g/10分钟),熔融指数b为22.86(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.71, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0251] [实施例16]

[0252] 为了得到羧酸型含氟系聚合物,进行了溶液聚合。搅拌桨使用了锚型搅拌桨。向不锈钢制20L高压釜中加入 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$ 3440g、HFC-43-10mee 10538g。对容器内充分进行氮气置换后,进一步用 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (TFE)进行置换,加热至容器内的温度稳定为35℃,用TFE加压至0.250MPa-G(表压)。此处,加入作为聚合引发剂的 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$ 的5%HFC43-10mee溶液69g、作为链转移剂的甲醇2.22g,开始反应。在35℃一边搅拌一边断续地进料TFE,并且在途中加入甲醇1.49g,使TFE压力从初期的0.250MPa-G降低至终止时的0.228MPa-G,供给完TFE 377g的时刻停止聚合。将未反应TFE排出到体系外后,向所得到的聚合液中加入甲醇,将含氟系聚合物凝集、分离。干燥后,得到羧酸型含氟系聚合物641g。另外,由所得到的含氟系聚合物量计算聚合液中的含氟系聚合物浓度,结果为4.4质量%。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1198g/eq.。

[0253] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为45.10(g/10分钟),熔融指数b为36.24(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.89, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0254] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳

离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为A。

[0255] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1192g/eq.。

[0256] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为48.00(g/10分钟),熔融指数b为38.34(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.97, $c \leq 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0257] [比较例1]

[0258] 为了得到羧酸型含氟系聚合物,进行了溶液聚合。搅拌桨使用了叶轮型搅拌桨。向不锈钢制20L高压釜中加入 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$ 6020g、HFC-43-10mee 18180g。对容器内充分进行氮气置换后,进一步用 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ (TFE)进行置换,加热至容器内的温度稳定为35℃,用TFE加压至0.242MPa-G(表压)。此处,加入作为聚合引发剂的 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$ 的5%HFC43-10mee溶液120g、作为链转移剂的甲醇2.75g,开始反应。在35℃一边搅拌一边断续地进料TFE,并且在途中加入甲醇3.07g,使TFE压力从初期的0.242MPa-G降低至终止时的0.208MPa-G,供给完TFE 1065g的时刻停止聚合。将未反应TFE排出到体系外后,向所得到的聚合液中加入甲醇,将含氟系聚合物凝集、分离。干燥后,得到羧酸型含氟系聚合物1813g。另外,由所得到的含氟系聚合物量计算聚合液中的含氟系聚合物浓度,结果为7.1质量%。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1158g/eq.。

[0259] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为27.82(g/10分钟),熔融指数b为17.98(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.98, $c > 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0260] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为C。

[0261] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1158g/eq.。

[0262] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为29.31(g/10分钟),熔融指数b为18.95(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.04, $c > 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0263] [比较例2]

[0264] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物,在比较例1中将初期添加的甲醇量变更为1.10g,将途中添加的甲醇量变更为1.23g,除此以外与比较例1同样地进行聚合,得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1142g/eq.。

[0265] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为4.35(g/10分钟),熔融指数b为0.72(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.36, $c > 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0266] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为C。

[0267] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1140g/eq.。

[0268] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为4.82(g/10分钟),熔融指数b为0.90(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为0.39, $c > 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0269] [比较例3]

[0270] 为了制作熔融指数a不同的含氟系聚合物,在比较例1中将初期添加的甲醇量变更为3.12g,将途中添加的甲醇量变更为3.49g,除此以外与比较例1同样地进行聚合,得到羧酸型含氟系聚合物。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1158g/eq.。

[0271] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为42.31(g/10分钟),熔融指数b为28.17(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.41, $c > 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0272] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为C。

[0273] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1150g/eq.。

[0274] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为47.29(g/10分钟),熔融指数b为31.74(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.56, $c > 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0275] [比较例4]

[0276] 为了得到羧酸型含氟系聚合物,进行了溶液聚合。搅拌桨使用了叶轮型搅拌桨。向不锈钢制20L高压釜中加入 $CF_2=CF_0CF_2CF(CF_3)_0(CF_2)_2COOCH_3$  6020g、HFC-43-10mee 18180g。对容器内充分进行氮气置换后,进一步用 $CF_2=CF_2(TFE)$ 进行置换,加热至容器内的温度稳定为35℃,用TFE加压至0.256MPa-G(表压)。此处,加入作为聚合引发剂的 $(CF_3CF_2CF_2COO)_2$ 的5%HFC43-10mee溶液120g、作为链转移剂的甲醇3.98g,开始反应。在35℃一边搅拌一边断续地进料TFE,并且在途中加入甲醇4.78g,使TFE压力从初期的0.256MPa-G降低至终止时的0.218MPa-G,供给完TFE 1264g的时刻停止聚合。将未反应TFE



排出到体系外后,向所得到的聚合液中加入甲醇,将含氟系聚合物凝集、分离。干燥后,得到羧酸型含氟系聚合物2069g。另外,由所得到的含氟系聚合物量计算聚合液中的含氟系聚合物浓度,结果为8.1质量%。对于所得到的含氟系聚合物,用双螺杆挤出机进行颗粒化。含氟系聚合物的EW为1233g/eq.。

[0277] 羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为24.95(g/10分钟),熔融指数b为14.70(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.03, $c > 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图2。

[0278] 在实施例1中使用上述羧酸型含氟系聚合物,除此以外与实施例1同样地制作了阳离子交换膜。将所得到的阳离子交换膜用2质量%碳酸氢钠润湿后,使用该离子交换膜进行了零间距电解中的长期电解评价,结果电流效率稳定性为C。

[0279] 与实施例1同样地,将阳离子交换膜的一部分用于熔融指数测定,将羧酸型含氟系聚合物的水解物剥离,进行了甲基酯化处理。另外,与实施例1同样地确认到所得到的羧酸型含氟系聚合物中不存在离子交换基。另外,甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的EW为1228g/eq.。

[0280] 甲基酯化后的羧酸型含氟系聚合物的熔融指数a为28.26(g/10分钟),熔融指数b为17.01(g/10分钟)。另外,使用a和b计算出c,结果为1.13, $c > 0.027 \times a + 0.19$ 。以纵轴c、横轴a作图的结果示于图3。

[0281] 图2中,使用实施例4~9的线性近似公式的斜率,并调整截距,由此确定了比较例和实施例的界限。界限的公式为 $c = 0.027 \times a + 0.19$ 。

[0282] 图3中,使用实施例4~9的线性近似公式的斜率,并调整截距,由此确定了比较例和实施例的界限。界限的公式为 $c = 0.027 \times a + 0.19$ 。

[0283] 工业实用性

[0284] 本发明的含氟系聚合物对于碱金属氯化物电解等中使用的阳离子交换膜的制造有用。另外,本发明的阳离子交换膜作为碱金属氯化物电解等中使用的阳离子交换膜有用。

[0285] 符号说明

[0286] 1...阳离子交换膜、100...电解槽、200...阳极、300...阴极。

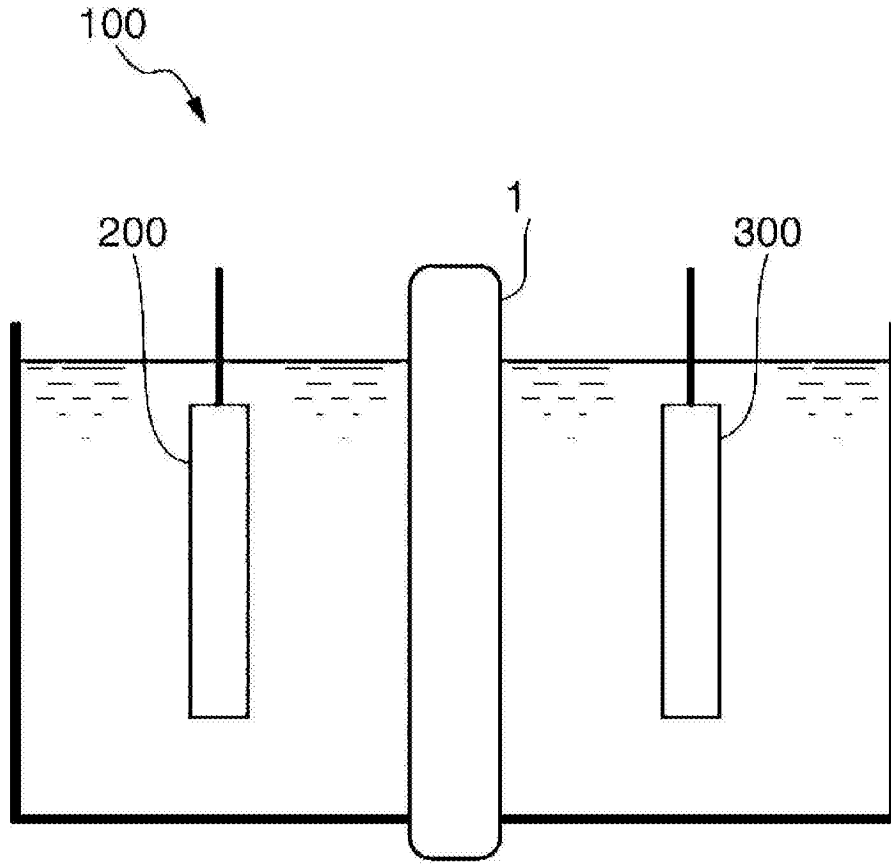


图1

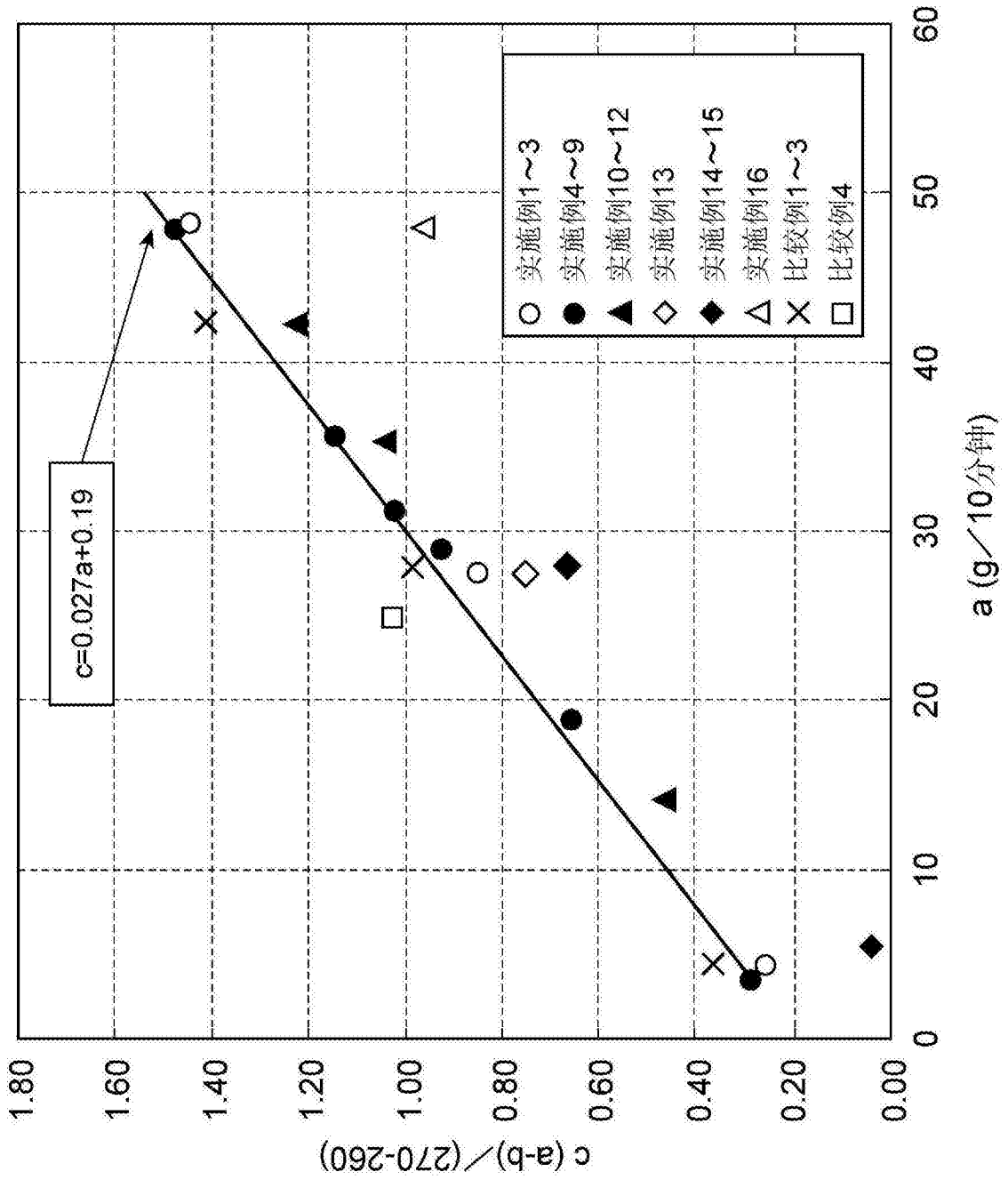


图2

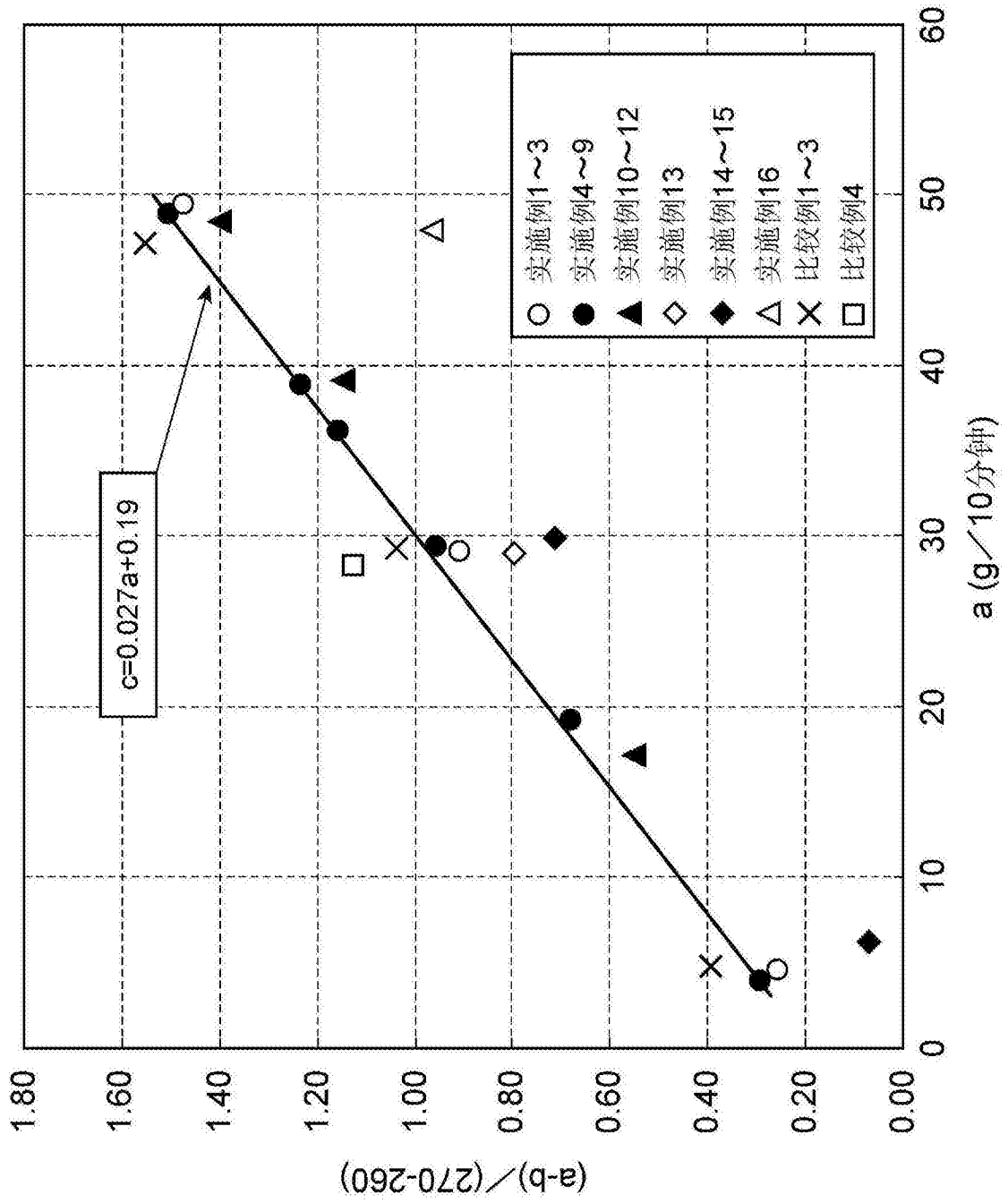


图3