



(10) 授权公告号 CN 115335440 B

(45) 授权公告日 2025. 01. 03

(21) 申请号 202180021608.0

(22) 申请日 2021.03.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115335440 A

(43) 申请公布日 2022.11.11

(30) 优先权数据
2020-054653 2020.03.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/008905 2021.03.08

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/192951 JA 2021.09.30

(73) 专利权人 株式会社亚斯通

地址 日本东京都港区西新桥二丁目6番2号

(72) 发明人 高品直人 岸野刚之 福田宪二

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270
专利代理师 李雪 姚开丽

(51) Int.Cl.
C08J 5/22 (2006.01)
B01J 39/05 (2006.01)
B01J 39/20 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 109071852 A, 2018.12.21

审查员 郑琼娟

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

阳离子交换膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种阳离子交换膜,该阳离子交换膜使用聚烯烃类基材,可抑制离子交换树脂的溶胀,且电阻小。本发明的阳离子交换膜是包括由聚烯烃类织布构成的基材、和具有磺酸基的阳离子交换树脂的阳离子交换膜,在上述基材以外的部分含有23质量%以上35质量%以下的聚氯乙烯。

1. 一种阳离子交换膜的制造方法, 该阳离子交换膜作为单独的膜而用于电透析, 其特征在于:

所述阳离子交换膜的制造方法包含浸渗工序和共聚工序,

在所述浸渗工序中, 向由聚烯烃类织布构成的基材的空隙中浸渗阳离子交换树脂形成用的聚合性组合, 所述聚合性组合含有单体成分、聚合引发剂以及聚氯乙烯, 所述单体成分包含: 具有能够导入磺酸基的官能团或磺酸基的单体; 交联性单体,

在所述共聚工序中, 在所述浸渗工序之后, 使所述阳离子交换树脂形成用的聚合性组合物中的所述单体成分共聚,

在所述阳离子交换树脂形成用的聚合性组合物中, 相对于所述单体成分100质量份, 含有55质量份以上98质量份以下的所述聚氯乙烯, 并且所述阳离子交换膜的使用0.1 MPa的加压水测量出的渗水量的值为 $300 \text{ ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 以下,

在所述共聚工序中, 在 40°C 以上且低于 80°C 的温度下进行共聚,

所述基材由聚乙烯类织布构成,

所述单体成分中还含有 α -烷基苯乙烯,

相对于全部所述单体成分, α -烷基苯乙烯的量为1质量%以上13质量%以下。

2. 根据权利要求1所述的阳离子交换膜的制造方法, 其特征在于:

所述具有能够导入磺酸基的官能团或磺酸基的单体为具有能够导入磺酸基的官能团或磺酸基的苯乙烯类单体。

阳离子交换膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种阳离子交换膜及其制造方法。

背景技术

[0002] 离子交换膜是将离子交换树脂制成膜状的薄膜,但由于其具有交联结构,因此直接使用的话在力学上是易碎的。因此,为了提高机械强度,使用具有作为增强件的功能的多孔性基材,形成以该基材为芯体设置离子交换树脂层的结构。作为这样的离子交换膜的制造方法,已知有所谓的糊浆法,根据该糊浆法,在具有作为增强件的功能的基材上涂布具有离子交换基或能够导入离子交换基的聚合性单体浆料,然后使单体聚合,接着根据需要导入离子交换基,由此制造离子交换膜(例如,参照专利文献1)。

[0003] 然而,作为具有增强件功能的基材,通常使用聚烯烃类树脂或聚氯乙烯。聚烯烃类树脂在耐碱性、强度以及耐热性方面优于聚氯乙烯。因此,在要求耐碱性、强度、耐热性的领域中使用的离子交换膜中,使用聚烯烃类树脂作为基材。这样的聚烯烃类树脂制基材多以织布、无纺布、多孔片等形态使用。

[0004] 但是,聚烯烃类树脂制基材虽然在耐碱性、强度以及耐热性方面优异,但存在与离子交换树脂之间的紧贴性差的缺点,上述离子交换树脂是通过使聚合性单体聚合、并根据需要导入离子交换基而得到的。因此,无法抑制离子交换树脂的溶胀或变形,例如由于反复弯曲,基材和离子交换树脂容易被剥离,从而不能发挥作为离子交换膜的功能。

[0005] 因此,如专利文献2所公开的那样,发现了通过在110℃以上使聚合性单体聚合来提高紧贴性,从而提高离子交换膜的挠性的技术。

[0006] 专利文献1:日本公开专利公报特开平6-329815号公报

[0007] 专利文献2:日本公开专利公报特公昭57-34017号公报

[0008] 专利文献3:日本公开专利公报特开-号公报

发明内容

[0009] -发明要解决的技术问题-

[0010] 但是,如果在110℃以上进行聚合,则存在聚烯烃类树脂制基材本身受损、从而聚烯烃类树脂制基材的强度降低的问题,如果为了保持强度而加厚基材,则存在作为离子交换膜的膜电阻(电阻)增大的问题。

[0011] 本发明正是为解决上述技术问题而完成的,其目的在于:提供一种阳离子交换膜,该阳离子交换膜使用聚烯烃类基材,可抑制离子交换树脂的溶胀,且电阻小。

[0012] -用以解决技术方案-

[0013] 本发明的阳离子交换膜是包括由聚烯烃类织布构成的基材、和具有磺酸基的阳离子交换树脂的阳离子交换膜,上述阳离子交换膜在上述基材以外的部分含有23质量%以上35质量%以下的聚氯乙烯。

[0014] 也可以构成为如下:在25℃下使用0.5M的食盐水测量出的电阻为 $1.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上

3.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下, 破裂强度为 0.5MPa 以上 1.2MPa 以下, 上述基材的厚度为 90 μm 以上 160 μm 以下, 上述基材的开口率为 35% 以上 50% 以下。

[0015] 也可以是: 上述基材由单丝的聚乙烯类织布构成。

[0016] 也可以是: 上述阳离子交换树脂是聚苯乙烯类阳离子交换树脂。

[0017] 也可以是: 上述阳离子交换树脂中含有来自 α -烷基苯乙烯的成分。

[0018] 本发明的阳离子交换膜的制造方法构成为如下: 包含浸渍工序和共聚工序, 在上述浸渍工序中, 向由聚烯烃类织布构成的基材浸渍阳离子交换树脂形成用的聚合性组合物, 上述聚合性组合物含有单体成分、聚合引发剂以及聚氯乙烯, 上述单体成分包含具有能够导入磺酸基的官能团或磺酸基的单体和交联性单体, 在上述共聚工序中, 在上述浸渍工序之后, 使上述阳离子交换树脂形成用的聚合性组合物中的上述单体成分共聚; 在上述阳离子交换树脂形成用的聚合性组合物中, 相对于上述单体成分 100 质量份, 含有 55 质量份以上 98 质量份以下的上述聚氯乙烯。

[0019] 在上述共聚工序中, 优选在 40 $^{\circ}\text{C}$ 以上且低于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下的条件下进行共聚。

[0020] 也可以是: 上述基材由单丝的聚乙烯类织布构成。

[0021] 也可以是: 上述具有能够导入磺酸基的官能团或磺酸基的单体为具有能够导入磺酸基的官能团或磺酸基的苯乙烯类单体。

[0022] 也可以是: 上述单体成分中含有 α -烷基苯乙烯, 相对于全部上述单体成分, α -烷基苯乙烯的量为 1 质量% 以上 13 质量% 以下。

[0023] -发明的效果-

[0024] 本发明的阳离子交换膜使用由聚烯烃类织布构成的基材, 且在该基材以外的部分含有 23 质量% 以上 35 质量% 以下的聚氯乙烯, 因此能够兼顾对离子交换树脂溶胀的抑制和低电阻。

具体实施方式

[0025] 下面, 对本发明的实施方式详细地进行说明。以下优选实施方式是从本质上说明本发明的示例而已, 并没有对本发明、本发明的应用对象或其用途加以限制的意图。

[0026] (第一实施方式)

[0027] 如背景技术部分所说明的那样, 作为阳离子交换膜的基材, 使用聚烯烃类树脂或聚氯乙烯。而且, 在作为阳离子交换膜需要耐碱性、强度以及耐热性的情况下, 使用聚烯烃类树脂, 在这样的情况下, 通常不选择聚氯乙烯。但是, 如果使用聚烯烃类树脂的基材, 则与阳离子交换树脂的紧贴性差, 因此存在阳离子交换树脂吸水溶胀后从基材剥离的问题。本申请发明人为了解决该问题进行了各种研究, 想到了使用聚烯烃类织布的基材和聚氯乙烯的本申请发明。

[0028] 第一实施方式所涉及的阳离子交换膜是包括由聚烯烃类织布构成的基材、和具有作为阳离子交换基的磺酸基的阳离子交换树脂的阳离子交换膜, 在基材以外的部分含有 23 质量% 以上 35 质量% 以下的聚氯乙烯。

[0029] <聚烯烃类织布>

[0030] 作为聚烯烃, 能例举出乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃的均聚物或者它们的无规或嵌段共聚物。具体而言, 能例举出低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚1-

丁烯、聚4-甲基-1-戊烯。其中,优选低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯,从获得的容易性、耐药性方面考虑,最优选低密度聚乙烯或高密度聚乙烯等聚乙烯类聚合物。

[0031] 聚烯烃制基材可以具有织布、无纺布、多孔膜等任意形态,但从强度的观点出发,优选织布。织布的开口率优选为35%以上50%以下。作为织布的单纱,能够使用复丝和单丝中的任一种,但从减小与离子交换树脂的接触面积、即减小离子交换树脂与基材之间的间隙的观点出发,优选单丝。从使强度和膜电阻平衡的观点出发,聚烯烃类织布的厚度优选为90 μm 以上160 μm 以下,单纱的线径优选为1~70旦尼尔(10~100 μm),但根据用途适当选择即可。

[0032] <阳离子交换树脂>

[0033] 形成阳离子交换膜的、具有磺酸基的阳离子交换树脂其本身是已被公知的物质,例如,是在形成骨架的树脂中导入了磺酸基的物质。作为形成骨架的树脂,例如能例举出将乙烯类、苯乙烯类、丙烯酸类等具有乙烯类不饱和双键的单体聚合而得到的聚合物及其共聚聚合物、以及聚砜、聚苯硫醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚醚砜、聚苯并咪唑等主链中含有芳香环的聚合物等烃类树脂。其中,作为形成骨架的树脂,优选以苯乙烯类单体为主的苯乙烯类阳离子交换树脂。

[0034] 阳离子交换基被特定为磺酸基。磺酸基是强酸性基,在水溶液中带强负电荷,呈现较强的阳离子交换性,因此具有磺酸基的阳离子交换膜能够尤其有利地用于需要阳离子交换性的各种用途中。相反,与聚烯烃类树脂制基材的亲合性变低、紧贴性差的问题变得更为显著。该紧贴性差的问题能通过在于阳离子交换树脂中配合特定量的聚氯乙烯而得到良好的改善,因此本发明的效果得以尤其显著地发挥,所以优选。

[0035] <聚氯乙烯>

[0036] 作为聚氯乙烯,能够没有任何限制地使用公知的聚氯乙烯。例如,只要不损害作为聚氯乙烯的特性或本实施方式的目的,不仅能够使用氯乙烯的均聚物,也能够使用其他单体共聚而成的共聚物。作为可共聚的单体,通常能例举出乙烯、丙烯等 α -烯烃类、乙酸乙烯酯等乙烯基酯类等。当然,这些聚氯乙烯也可以单独使用,也能够将两种以上并用。

[0037] 聚氯乙烯的氯含有率优选为30~80质量%,尤其优选为55~70质量%的范围。氯含有率在该范围内时,对苯乙烯的亲合性高,因此在上述粘接机构中有利地发挥作用。

[0038] 从耐热性的观点出发,软化点高的、例如克拉什-伯格(Clash-Berg)柔软温度(JIS K6734)为60 $^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选为65 $^{\circ}\text{C}$ 以上的物质是合适的。这是因为,符合上述范围的物质即使在高温下也能够保持高粘接性,因此即使在高温条件下进行电渗析时,也不会发生膜剥离,能够稳定地进行电渗析。克拉什-伯格柔软温度通常为70 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0039] 聚氯乙烯的平均聚合度没有特别限制,通常优选为500~3000,尤其优选在800~2000的范围内。聚氯乙烯的分子链越长,与阳离子交换树脂等分子的缠结程度越大,从而能够得到高粘接性,但如果分子链过长,则在溶剂中的溶解性就会降低。平均聚合度符合上述范围的聚氯乙烯能够得到高粘接性,能够得到不发生泄漏的阳离子交换膜。

[0040] 聚氯乙烯可以以粉末状、颗粒状等公知的形态供给使用,优选粉末状的聚氯乙烯,更优选通过激光衍射散射法测量时具有0.1 μm ~30 μm 的平均粒径的粉末状的聚氯乙烯。这是因为粉末状的聚氯乙烯与形成后述的骨架的树脂的亲合性良好,容易均匀分散。这样的聚氯乙烯粉末能够通过公知的悬浮聚合法得到。

[0041] 聚氯乙烯对苯乙烯等单体或二乙烯基苯等交联剂成分的亲和性极高,因此作为阳离子交换树脂,尤其优选使用将苯乙烯-二乙烯基苯共聚物磺化而成的阳离子交换树脂。这是因为,聚氯乙烯在与具有磺酸基的单体或者具有能够导入磺酸基的反应基的单体或交联性单体相容的状态下进行聚合,因此聚氯乙烯与阳离子交换树脂的分子链缠结的状态存在,从而能够有效地防止聚氯乙烯的脱离,利用聚氯乙烯有效地抑制离子交换树脂的溶胀。

[0042] 需要在阳离子交换膜(相对于干燥质量)中基材以外的部分含有23质量%以上35质量%以下的聚氯乙烯。优选为24质量%以上32质量%以下,更优选为25质量%以上29质量%以下的量。如果聚氯乙烯的量过少,则阳离子交换膜的溶胀变大而容易剥离,如果聚氯乙烯的量过多,则有可能产生膜的电阻增大等不良情况。

[0043] 尤其是,从有效的电渗析等观点出发,阳离子交换膜的电阻为 $1.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $3.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下,优选为 $1.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $3.2\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下,更优选为 $1.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $3.0\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下。

[0044] 树脂的剥离还会引起渗水量的增加,使电渗析中的电流效率等降低。使用0.1MPa的加压水测量出的渗水量的值为 $600\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 以下,优选为 $500\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 以下,更优选为 $300\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 以下。

[0045] <阳离子交换膜的制造>

[0046] 如下制造本实施方式所涉及的阳离子交换膜。

[0047] 将具有磺酸基的单体、交联性单体、聚合引发剂等阳离子交换树脂形成用聚合固化性成分与聚氯乙烯混合,制备聚合性组合物。将作为基材的聚烯烃制织布浸渍到该聚合性组合物中并使该聚合性组合物填充到该织布的空隙中后,使聚合性组合物聚合固化,生成阳离子交换树脂。这样一来,就能够得到目标阳离子交换膜。

[0048] 为了抑制聚烯烃类织布的热老化,将聚合固化温度优选设定为远低于该聚烯烃类织布的熔点的温度。虽然也取决于聚烯烃、聚合固化性成分的种类、聚合固化时间,但将聚合固化温度的上限优选设定为比构成基材的聚烯烃的熔点低 40°C 的温度。具体而言,聚合固化温度优选为 40°C 以上且低于 80°C ,更优选为 50°C 以上且低于 80°C 。如果在过低的温度下进行聚合,则单体的聚合不能充分进行,未聚合的部分增加、溶出,因而产生空隙,有可能导致电流效率降低。另一方面,如果过度高温,则温度超过聚烯烃的熔点,聚烯烃类树脂类基材的强度就有可能降低。

[0049] 聚合固化性成分中的具有磺酸基的单体可以是为了制造阳离子交换树脂而一直以来使用的单体。例如能例举出 α -卤代乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸等磺酸类单体、它们的盐类以及酯类等。相对于全部单体成分,具有磺酸基的单体的量优选为30质量%以上98质量%以下,更优选为40质量%以上90质量%以下。需要说明的是,作为单体的一部分,优选含有 α -烷基苯乙烯,相对于全部单体成分, α -烷基苯乙烯的量优选为1质量%以上13质量%以下。通过含有 α -烷基苯乙烯,能够抑制聚合急速地进行,从而能够防止聚合固化温度突然上升到目标温度以上。

[0050] 交联性单体是为了使阳离子交换树脂致密化、提高溶胀抑制性、膜强度等而使用的,没有特别限制,例如能例举出二乙烯基苯、二乙烯基砷、丁二烯、氯丁二烯、二乙烯基联苯、三乙烯基苯类、二乙烯基萘、二烯丙基胺、二乙烯基吡啶等二乙烯基化合物。通常,相对于全部单体成分,这样的交联性单体优选配合0.1~50质量%,进一步优选配合1~40质

量%。

[0051] 而且,除了上述具有磺酸基的单体和交联性单体以外,还可以根据需要添加能够与这些单体共聚的其他单体。作为其他单体,例如能使用苯乙烯、氯甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、丙烯醛、甲基乙烯基酮、乙烯基联苯等。其他单体的配合量根据添加的目的的不同而不同,通常,相对于全部单体成分,其他单体优选配合0~50质量%的其他单体,尤其是在赋予挠性的情况下,优选配合5~40质量%的其他单体。

[0052] 作为聚合引发剂,能够使用以往公知的聚合引发剂,对此没有特别限制,优选的是10小时半衰期温度低于80℃的聚合引发剂。具体而言,能够使用过氧化二异丁基(diisobutyl peroxide)、过氧化二(3,5,5-三甲基己酰)、过氧化二月桂酰(dilauroyl peroxide)、过氧化二琥珀酸(disuccinic acid peroxide)、过氧化苯甲酰等有机过氧化物。相对于单体成分100质量份,优选配合0.1~20质量份的聚合引发剂,更优选配合0.5~10质量份的聚合引发剂。

[0053] 以使最终得到的阳离子交换膜具有上述组成的方式将聚氯乙烯配合到以上的聚合固化性成分中,制备聚合性组合物。具体而言,相对于单体成分100质量份,优选配合55质量份以上且98质量份以下的聚氯乙烯(优选粉末形状)。更优选为57质量份以上86质量份以下,尤其优选为60质量份以上75质量份以下。聚氯乙烯的配合方法没有特别限制,可以将聚氯乙烯与聚合固化性成分在室温下搅拌直至成为均匀的聚合性组合物,或者也可以将温度加热至聚合固化性成分不进行聚合的程度的温度、具体而言加热至40℃以下的温度后进行搅拌混合。

[0054] 在上述聚合性组合物中,根据需要还可以含有氯化聚烯烃、增粘剂、公知的添加剂等。

[0055] 作为增粘剂,能例举出平均粒径为10μm以下的聚烯烃粉末、乙烯-丙烯共聚物、聚丁烯等饱和脂肪族烃类聚合物、苯乙烯-丁二烯共聚物等苯乙烯类聚合物。通过使用这样的增粘剂,在能有效防止成膜作业时的流挂的范围内能够进行粘度调整。

[0056] 而且,作为添加剂,能例举出邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、或者脂肪酸或芳香族酸的醇酯等增塑剂、氧化苯乙烯、乙二醇二缩水甘油醚等盐酸清除剂等。添加剂的配合量根据添加目的的不同而不同,相对于单体成分100质量份,优选配合0.1~50质量份,尤其优选配合0.5~30质量份。

[0057] 该聚合性组合物的向作为聚烯烃类织布的基材的空隙中的浸渗方法没有特别限制。例如,能够通过将聚烯烃制基材浸渍到填充有上述聚合性组合物的槽内来进行。当然,也能够通过喷涂、使用刮刀的涂布等方法来代替浸渍而进行聚合性组合物的浸渗。

[0058] 如上所述,浸渗到聚烯烃类织布中的聚合性组合物在加热烘箱等聚合装置内被加热共聚而固化。

[0059] 在该聚合工序中,一般采用如下方法:将填充有聚合性组合物的聚烯烃类织布夹在聚酯等薄膜之间,在加压的情况下从常温升温。加压通常是在0.1~1.0MPa左右的压力下,通过利用氮气等惰性气体或辊等进行加压来进行的。通过进行该加压,存在于聚烯烃类织布的外侧界面的剩余的聚合性组合物在被压入到聚烯烃类织布的空隙内的状态下进行聚合,从而能够有效地防止树脂滞留的发生等。

[0060] 其他聚合条件取决于聚合固化性成分的种类等,从公知的条件中适当选择确定即

可。如上所述,将聚合温度设定为比聚烯烃类织布的熔点低很多的温度(具体而言为40℃以上且低于80℃),此外,聚合时间根据聚合温度等的不同而不同,但通常为3~20小时左右。聚合固化结束后,得到支撑在聚烯烃类织布上的阳离子交换膜。

[0061] 在本实施方式中,也能够使用具有能够导入磺酸基的反应基的阳离子交换树脂前体树脂形成用聚合固化性成分来代替阳离子交换树脂形成用聚合固化性成分,来形成阳离子交换膜。具体而言,代替上述具有磺酸基的单体,将具有能够导入磺酸基的反应基的单体配合到聚合性组合物中,制造阳离子交换膜前体。该情况下,除了追加后述的磺酸基导入工序这一点以外,与配合具有磺酸基的单体的情况同样地制作阳离子交换膜前体即可。

[0062] 为了制造阳离子交换树脂,作为具有能够导入磺酸基的反应基的单体,可以使用一直以来使用的单体。例如能例举出苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙基乙烯基苯、 α -烷基苯乙烯(具体而言,是 α -甲基苯乙烯)、乙烯基萘、 α -卤代苯乙烯类等。需要说明的是,作为单体的一部分,优选含有 α -烷基苯乙烯,相对于全部单体成分, α -烷基苯乙烯的量优选为1质量%以上13质量%以下。

[0063] 除了具有能够导入磺酸基的反应基的单体和交联性单体以外,还能够根据需要使用其他单体。作为其他单体,能例举出氯甲基苯乙烯、丙烯腈、丙烯醛、甲基乙烯基酮等。

[0064] 磺酸基导入工序是在将聚合性组合物聚合固化而得到阳离子交换树脂前体树脂的膜之后进行的。在该工序中,为了进行磺化、氯磺化等,使浓硫酸、氯磺酸作为磺酸基导入剂作用于所得到的前体树脂,或者实施水解等处理,由此导入磺酸基。这样一来,就能够得到目标阳离子交换膜。

[0065] 在本实施方式中,优选使用阳离子交换树脂前体树脂形成用的聚合固化性成分。这是因为,在本实施方式中,由在聚合固化性成分中添加了聚氯乙烯的聚合性组合物制作阳离子交换膜这一点具有重要的特征,然而与导入了磺酸基的聚合固化性成分相比,在未导入磺酸基的聚合固化性成分的情况下,聚氯乙烯显示出更高的溶解性。

[0066] 按照如上所述的方式制造的阳离子交换膜的厚度优选在100~300 μm 的范围内。如果该厚度过薄,则阳离子交换膜的强度有可能大幅降低。如果厚度过厚,则有可能产生电阻上升等不良情况。

[0067] 阳离子交换膜的破裂强度还取决于厚度,但能够调整聚烯烃类织布的长丝直径、厚度或聚合固化性成分中的交联性单体的配合量等,以使阳离子交换膜的破裂强度为0.5MPa以上1.2MPa以下。

[0068] 在本实施方式的阳离子交换膜中,以聚烯烃类织布作为基材,并在基材以外部分含有23质量%以上35质量%以下的聚氯乙烯。像这样,由于含有大量的聚氯乙烯,因此作为阳离子交换树脂的原料的单体进入聚氯乙烯的粉末等的内部,然后进行共聚,由此能够抑制阳离子交换膜吸水溶胀的程度,防止基材与阳离子交换树脂剥离。因此,即使不增大基材的厚度也能够提高阳离子交换膜整体的强度。由于阳离子交换树脂和聚氯乙烯如上述那样一体化,因此聚氯乙烯不会堵塞基材的开口部分,能够抑制阳离子交换膜的电阻增大。

[0069] 具有这样的性质的本发明的阳离子交换膜能够很好地应用于许多领域中:作为在制盐、食品领域中的脱盐工序等中所利用的电透析用膜、燃料电池的电解质膜,以及在从钢铁业等中产生的含有金属离子的酸中回收酸时使用的扩散透析用膜等。

[0070] 实施例

[0071] 通过下面的例子说明本发明的优异效果。需要说明的是,在实施例、比较例中,通过如下所述的测量求出了离子交换膜的特性。

[0072] 1) 阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率

[0073] 将离子交换膜在60℃下减压干燥5小时,测量了干燥时的重量(Dg)。

[0074] 接着,将相同的离子交换膜在0.5mol/l的FeCl₂水溶液中浸渍1小时以上,用离子交换水进行了充分水洗。然后,在10质量%的双氧水中浸渍6小时以上,用过滤器回收了所得到的固体成分。

[0075] 接着,通过用丙酮洗涤上述固体成分来回收基材,在60℃下干燥3小时,测量了基材的干燥时的重量(Bg)。

[0076] 接着,使用蒸发器从上述丙酮洗涤液中蒸馏除去丙酮,通过红外光谱法分析所得到的固体成分,确认了其是聚氯乙烯。然后,测量了所得到的聚氯乙烯的干燥时的重量(Yg)。根据上述测量值,通过下式求出了离子交换膜的树脂中的聚氯乙烯含有率。

[0077] 聚氯乙烯含有率 = $100 \times Y / (D - B)$ [%]

[0078] 2) 离子交换膜的渗水量

[0079] 将离子交换膜夹在圆筒状的电池中,在上部加入50ml的水,进而在离子交换膜的上方以0.1MPa施加压力时,测量1小时内透过离子交换膜的水量W_{pw},按照下述式计算出渗水量。此时,膜的有效面积为12.6cm²。

[0080] 渗水量 (ml/m² × hr) = $W_{pw} / (S \times t)$

[0081] 式中,S:膜的有效面积(m²),t:试验时间(小时)。

[0082] 3) 离子交换膜的离子交换容量和含水率

[0083] 将离子交换膜在1mol/l的HCl水溶液中浸渍10小时以上。

[0084] 然后,用1mol/l的NaCl水溶液将离子交换基的抗衡离子从氢离子置换为钠离子,使用氢氧化钠水溶液用电位差滴定装置(AT-710、京都电子工业株式会社制)对游离的氢离子进行了定量(Amol)。

[0085] 接着,将相同的离子交换膜在1mol/l的NaCl水溶液中浸渍4小时以上,用离子交换水进行了充分水洗。然后用薄纸(tissue paper)擦去表面的水分,测量了湿润时的膜的质量(Wg)。进而,在60℃下减压干燥5小时,测量了干燥时的重量(Dg)。根据上述测量值,通过下式求出了离子交换膜的离子交换容量和含水率。

[0086] 离子交换容量 = $A \times 1000 / D$ [meq/g-干燥质量]

[0087] 含水率 = $100 \times (W - D) / D$ [%]

[0088] 4) 离子交换膜的厚度

[0089] 将离子交换膜在0.5mol/l的NaCl水溶液中浸渍4小时以上后,用薄纸擦去膜表面的水分,使用测微计(MDE-25MX、Mitsutoyo制)进行了测量。

[0090] 5) 离子交换膜的电阻

[0091] 将离子交换膜夹在具有铂黑电极的双室电池中,在离子交换膜的两侧填充0.5mol/l的NaCl水溶液,利用交流电桥(频率1000循环/秒)测量25℃下的电极间的电阻,通过该电极电阻与未设置离子交换膜时的电极间电阻之差求出了膜电阻(Ω · cm²)。需要说明的是,作为上述测量中使用的离子交换膜,使用的是预先在0.5mol/l的NaCl水溶液中平衡后的离子交换膜。

[0092] 6) 离子交换膜的电流效率

[0093] 使用了双室电池,该双室电池夹住离子交换膜。电池结构为阳极(Pt板)(0.5mol/l的NaOH水溶液)/离子交换膜/(3.0mol/l的NaOH水溶液)阴极(Pr板),在溶液温度25℃下以电流密度10A/dm²通电1小时后,回收了阳极侧的溶液。使用硫酸水溶液,利用电位差滴定装置(AT-710、京都电子工业株式会社制)对回收液和初始液中的氢氧化钠浓度进行了定量,利用下述式计算出了电流效率。

[0094] 电流效率 = $(CB-CS)/(I \times t/F) \times 100[\%]$

[0095] 上述式中,CB表示初始液的浓度,CS表示通电后回收液的浓度,I表示电流值(A),t表示通电时间(sec),F表示法拉第常数(96500C/mol)。

[0096] 7) 离子交换膜的破裂强度

[0097] 将离子交换膜在0.5mol/l的NaCl水溶液中浸渍4小时以上,用离子交换水进行了充分水洗。接着,在不使膜干燥的情况下,依据JIS-P8112,利用Mullen破裂试验机(东洋精机制)测量了破裂强度。

[0098] <实施例1>

[0099] 制备了下述配方的单体混合物。

[0100] 苯乙烯(St) 58.1质量%

[0101] 氯甲基苯乙烯(CMS) 17.6质量%

[0102] 二乙烯基苯(DVB:纯度57%,其余为乙基乙烯基苯) 8.2质量%

[0103] 丙烯腈(AN) 13.1质量%

[0104] α -甲基苯乙烯(α -MeSt) 3.0质量%

[0105] 向该单体混合物100质量份混合以下物质:

[0106] 乙二醇二缩水甘油醚 0.8质量份

[0107] 乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC) 17.4质量份

[0108] 过氧化月桂酰(NOF CORPORATION制Peroyl L) 2.0质量份

[0109] 进一步添加:

[0110] 氯乙烯粉末(SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制ZEST P22) 65.3质量份

[0111] 然后搅拌2小时,得到了均匀的聚合性组合物。

[0112] 接着,准备了下述的高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 120/120)。

[0113] 高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 120/120);

[0114] 网目数:120

[0115] 纤维直径:76 μ m(33旦尼尔)

[0116] 厚度:132 μ m

[0117] 开口率:41%

[0118] 破裂强度:1.0MPa

[0119] 在上述高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 120/120)上涂布按上述方式得到的聚合性组合物,将聚酯膜作为剥离剂覆盖到上述高密度聚乙烯单丝织布的两面后,在45℃下预加热1小时后,在70℃下聚合了3小时。

[0120] 将得到的膜状高分子体在40℃下用氯磺酸磺化45分钟,由此得到了阳离子交换膜。所得到的阳离子交换膜的特性如下。

- [0121] 阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率:26.1 %
- [0122] 膜厚:220 μm
- [0123] 离子交换容量:2.0meq./g-干燥重量
- [0124] 含水率:47 %
- [0125] 电阻:1.9 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- [0126] 渗水量:30ml/($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)
- [0127] 电流效率:74 %
- [0128] 破裂强度:0.9MPa
- [0129] <实施例2>
- [0130] 制备了下述配方的单体混合物。
- [0131] 苯乙烯(St) 57.9质量 %
- [0132] 氯甲基苯乙烯(CMS) 19.5质量 %
- [0133] 二乙烯基苯(DVB:纯度57 %,其余为乙基乙烯基苯) 9.1质量 %
- [0134] 丙烯腈(AN) 10.5质量 %
- [0135] α -甲基苯乙烯(α -MeSt) 3.0质量 %
- [0136] 向该单体混合物100质量份混合以下物质:
- [0137] 乙二醇二缩水甘油醚 0.8质量份
- [0138] 乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC) 13.9质量份
- [0139] 过氧化月桂酰(NOF CORPORATION制Peroyl L) 2.0质量份
- [0140] 进一步添加:
- [0141] 氯乙烯粉末(SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制ZEST P22) 63.4质量份
- [0142] 然后搅拌2小时,得到了均匀的聚合性组合物。
- [0143] 接着,准备了下述的高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 120/120)。
- [0144] 高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 120/120);
- [0145] 网目数:120
- [0146] 纤维直径:76 μm (33旦尼尔)
- [0147] 厚度:132 μm
- [0148] 开口率:41 %
- [0149] 破裂强度:1.0MPa
- [0150] 除了将聚合性组合物变更为上述的组合物以外,按照与实施例1同样的步骤制作了阳离子交换膜。
- [0151] 所得到的阳离子交换膜的特性如下。
- [0152] 阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率:25.5 %
- [0153] 膜厚:206 μm
- [0154] 离子交换容量:2.1meq./g-干燥重量
- [0155] 含水率:38 %
- [0156] 电阻:2.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- [0157] 渗水量:88ml/($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)
- [0158] 电流效率:83 %

- [0159] 破裂强度:0.9MPa
- [0160] <实施例3>
- [0161] 制备了下述配方的单体混合物。
- [0162] 苯乙烯(St) 45.4质量%
- [0163] 氯甲基苯乙烯(CMS) 19.6质量%
- [0164] 二乙烯基苯(DVB:纯度57%,其余为乙基乙烯基苯) 9.1质量%
- [0165] 丙烯腈(AN) 22.9质量%
- [0166] α -甲基苯乙烯(α -MeSt) 3.0质量%
- [0167] 向该单体混合物100质量份混合以下物质:
- [0168] 乙二醇二缩水甘油醚 0.8质量份
- [0169] 乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC) 17.4质量份
- [0170] 丙烯腈·丁二烯橡胶(NBR) 1.0质量份
- [0171] 过氧化月桂酰(NOF CORPORATION制Peroyl L) 2.0质量份
- [0172] 进一步添加:
- [0173] 氯乙烯粉末(SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制ZEST PQ135) 72.0质量份
- [0174] 然后搅拌2小时,得到了均匀的聚合性组合物。
- [0175] 接着,准备了下述的高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 120/120)。
- [0176] 高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 120/120);
- [0177] 网目数:120
- [0178] 纤维直径:76 μ m(33旦尼尔)
- [0179] 厚度:132 μ m
- [0180] 开口率:41%
- [0181] 破裂强度:1.0MPa
- [0182] 除了将聚合性组合物变更为上述的组合物以外,按照与实施例1同样的步骤制作了阳离子交换膜。
- [0183] 所得到的阳离子交换膜的特性如下。
- [0184] 阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率:28.7%
- [0185] 膜厚:219 μ m
- [0186] 离子交换容量:1.7meq./g-干燥重量
- [0187] 含水率:43%
- [0188] 电阻:2.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- [0189] 渗水量:183ml/($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)
- [0190] 电流效率:79%
- [0191] 破裂强度:0.9MPa
- [0192] <实施例4>
- [0193] 制备了下述配方的单体混合物。
- [0194] 苯乙烯(St) 58.3质量%
- [0195] 氯甲基苯乙烯(CMS) 19.5质量%
- [0196] 二乙烯基苯(DVB:纯度57%,其余为乙基乙烯基苯) 9.1质量%

- [0197] 丙烯腈(AN) 13.1质量%
- [0198] 向该单体混合物100质量份混合以下物质:
- [0199] 乙二醇二缩水甘油醚 0.8质量份
- [0200] 乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC) 17.4质量份
- [0201] 过氧化月桂酰(NOF CORPORATION制Peroyl L) 2.0质量份
- [0202] 进一步添加:
- [0203] 氯乙烯粉末(SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制ZEST P22) 55.0质量份
- [0204] 然后搅拌2小时,得到了均匀的聚合性组合物。
- [0205] 接着,准备了下述的高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 100/100)。
- [0206] 高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 100/100);
- [0207] 网眼数:100
- [0208] 纤维直径:76 μm (33旦尼尔)
- [0209] 厚度:132 μm
- [0210] 开口率:49%
- [0211] 破裂强度:0.9MPa
- [0212] 除了将聚合性组合物变更为上述的组合物以外,按照与实施例1同样的步骤制作了阳离子交换膜。
- [0213] 所得到的阳离子交换膜的特性如下。
- [0214] 阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率:23.6%
- [0215] 膜厚:185 μm
- [0216] 离子交换容量:2.3meq./g-干燥重量
- [0217] 含水率:48%
- [0218] 电阻:1.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- [0219] 渗水量:541ml/($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)
- [0220] 电流效率:72%
- [0221] 破裂强度:0.8MPa
- [0222] <实施例5>
- [0223] 除了将添加到单体混合物中的氯乙烯粉末(SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制ZEST P22)的量变更为58.0质量份以外,按照与实施例4同样的步骤制作了阳离子交换膜。
- [0224] 所得到的阳离子交换膜的特性如下。
- [0225] 阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率:24.6%
- [0226] 膜厚:182 μm
- [0227] 离子交换容量:2.3meq./g-干燥重量
- [0228] 含水率:47%
- [0229] 电阻:1.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- [0230] 渗水量:413ml/($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)
- [0231] 电流效率:73%
- [0232] 破裂强度:0.8MPa
- [0233] <实施例6>

[0234] 除了将添加到单体混合物中的氯乙烯粉末 (SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制 ZEST P22) 的量变更为80.0质量份以外,按照与实施例2同样的步骤制作了阳离子交换膜。

[0235] 所得到的阳离子交换膜的特性如下。

[0236] 阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率:30.9%

[0237] 膜厚:197 μm

[0238] 离子交换容量:2.1meq./g-干燥重量

[0239] 含水率:32%

[0240] 电阻:3.1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

[0241] 渗水量:25ml/($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

[0242] 电流效率:86%

[0243] 破裂强度:0.9MPa

[0244] <实施例7>

[0245] 除了将添加到单体混合物中的氯乙烯粉末 (SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制 ZEST P22) 的量变更为90.0质量份以外,按照与实施例2同样的步骤制作了阳离子交换膜。

[0246] 所得到的阳离子交换膜的特性如下。

[0247] 阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率:33.5%

[0248] 膜厚:195 μm

[0249] 离子交换容量:2.1meq./g-干燥重量

[0250] 含水率:30%

[0251] 电阻:3.3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

[0252] 渗水量:29ml/($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

[0253] 电流效率:87%

[0254] 破裂强度:1.0MPa

[0255] <实施例8>

[0256] 制备了下述配方的单体混合物。

[0257] 苯乙烯(St) 58.1质量%

[0258] 氯甲基苯乙烯(CMS) 17.6质量%

[0259] 二乙烯基苯(DVB:纯度57%,其余为乙基乙烯基苯) 8.2质量%

[0260] 丙烯腈(AN) 13.1质量%

[0261] α -甲基苯乙烯(α -MeSt) 3.0质量%

[0262] 向该单体混合物100质量份混合以下物质:

[0263] 乙二醇二缩水甘油醚 0.8质量份

[0264] 乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC) 17.4质量份

[0265] 过氧化月桂酰(NOF CORPORATION制Peroyl L) 2.0质量份

[0266] 进一步添加:

[0267] 氯乙烯粉末(SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制ZEST P22) 65.3质量份

[0268] 然后搅拌2小时,得到了均匀的聚合性组合物。

[0269] 接着,准备了下述的高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 130/130)。

[0270] 高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 130/130);

[0271] 网眼数:130

[0272] 纤维直径:76 μm (33旦尼尔)

[0273] 厚度:132 μm

[0274] 开口率:37%

[0275] 破裂强度:1.1MPa

[0276] 在上述高密度聚乙烯单丝织布(PE33D 130/130)上涂布按上述方式得到的聚合性组合物,将聚酯膜作为剥离剂覆盖到上述高密度聚乙烯单丝织布的两面后,在45℃下预加热1小时后,在70℃下聚合了3小时。

[0277] 将得到的膜状高分子体在40℃下用氯磺酸磺化45分钟,由此得到了阳离子交换膜。所得到的阳离子交换膜的特性如下。

[0278] 阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率:26.0%

[0279] 膜厚:214 μm

[0280] 离子交换容量:2.0meq./g-干燥重量

[0281] 含水率:41%

[0282] 电阻:2.3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

[0283] 渗水量:32ml/($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

[0284] 电流效率:78%

[0285] 破裂强度:1.1MPa

[0286] 如上所述,在实施例1~8中得到的各阳离子交换膜显示出低电阻,且因离子交换树脂的溶胀得到抑制而渗水量也少,呈现出优异的性质。

[0287] <比较例1>

[0288] 除了将添加到单体混合物中的氯乙烯粉末(SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制ZEST P22)的量变更为45.0质量份以外,按照与实施例4同样的步骤制作了阳离子交换膜。

[0289] 所得到的阳离子交换膜的特性如下。

[0290] 阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率:20.2%

[0291] 膜厚:185 μm

[0292] 离子交换容量:2.4meq./g-干燥重量

[0293] 含水率:51%

[0294] 电阻:1.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

[0295] 渗水量:2102ml/($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

[0296] 电流效率:67%

[0297] 破裂强度:0.8MPa

[0298] 像这样,在比较例1中得到的阳离子交换膜由于阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率过小,因此无法充分抑制离子交换树脂的溶胀,其结果是,与实施例4的膜相比渗水量变大。

[0299] <比较例2>

[0300] 除了将添加到单体混合物中的氯乙烯粉末(SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制ZEST P22)的量变更为100.0质量份以外,按照与实施例2同样的步骤制作了阳离子交换膜。

[0301] 所得到的阳离子交换膜的特性如下。

[0302] 阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率:35.9%

[0303] 膜厚:190 μm

[0304] 离子交换容量:2.0meq./g-干燥重量

[0305] 含水率:28%

[0306] 电阻:3.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

[0307] 渗水量:18ml/($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

[0308] 电流效率:87%

[0309] 破裂强度:1.0MPa

[0310] 像这样,在比较例2中得到的阳离子交换膜由于阳离子交换树脂中的聚氯乙烯含有率过大,因此与实施例2的膜(电阻:2.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)相比,膜的电阻显著增大。

[0311] [表1]

[0312]

实施例	聚合性组合物的成分(质量份)											
	交换基导入用芳香族单体		交联性单体		其他单体		聚氯乙烯粉末		其他配合剂		聚合引发剂	
	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%
1	St	58.1	DVB	8.2	AN CMS α -MeSt	13.1 17.6 3.0	PCV1	65.3	ATBC 40E	17.4 0.8	PL	2.0
2	St	57.9	DVB	9.1	AN CMS α -MeSt	10.5 19.5 3.0	PCV1	63.4	ATBC 40E	13.9 0.8	PL	2.0
3	St	45.4	DVB	9.1	AN CMS α -MeSt	22.9 19.6 3.0	PCV2	72.0	ATBC 40E NBR	17.4 0.8 1.0	PL	2.0
4	St	58.3	DVB	9.1	AN CMS	13.1 19.5	PCV1	55.0	ATBC 40E	17.4 0.8	PL	2.0
5	St	58.3	DVB	9.1	AN CMS	13.1 19.5	PCV1	58.0	ATBC 40E	17.4 0.8	PL	2.0
6	St	57.9	DVB	9.1	AN CMS α -MeSt	10.5 19.5 3.0	PCV1	80.0	ATBC 40E	13.9 0.8	PL	2.0
7	St	57.9	DVB	9.1	AN CMS α -MeSt	10.5 19.5 3.0	PCV1	90.0	ATBC 40E	13.9 0.8	PL	2.0
8	St	58.1	DVB	8.2	AN CMS α -MeSt	13.1 17.6 3.0	PCV1	65.3	ATBC 40E	17.4 0.8	PL	2.0
比较例1	St	58.3	DVB	9.1	AN CMS	13.1 19.5	PCV1	45.0	ATBC 40E	17.4 0.8	PL	2.0
比较例2	St	57.9	DVB	9.1	AN CMS α -MeSt	10.5 19.5 3.0	PCV1	100.0	ATBC 40E	13.9 0.8	PL	2.0

[0313] St:苯乙烯

[0314] DVB:二乙烯基苯(纯度57%,其余为乙基乙烯基苯)

[0315] AN:丙烯腈

[0316] CMS:p-氯甲基苯乙烯

[0317] α -MeSt: α -甲基苯乙烯

[0318] PVC1:聚氯乙烯粉末(商品名:ZEST P22 平均聚合度1050/SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制)

[0319] PVC2:聚氯乙烯粉末(商品名:ZEST PQ135 平均聚合度1350/SHINDAI-ICHI VINYL CORPORATION制)

[0320] ATBC:乙酰柠檬酸三丁酯

[0321] 40E:乙二醇二缩水甘油醚(商品名:Epolite 40E/日本共荣社化学制)

[0322] PL:过氧化月桂酰(商品名:Peroyl L/NOF CORPORATION制)

[0323] [表2]

[0324]

实施例	聚烯烃类 长丝基材	聚合温度 [°C]	离子交换膜特性							
			膜厚 [μm]	电阻 [Ω·cm ²]	离子交换容量 [meq/g—干燥质量]	含水率 [%]	渗水性 [ml/m ² ×hr]	电流效率 [%]	破裂强度 [MPa]	PVC含有率 [%]
1	PE33d 120/120	70	220	1.9	2.0	47	30	74	0.9	26.1
2	PE33d 120/120	70	206	2.6	2.1	38	88	83	0.9	25.5
3	PE33d 120/120	70	219	2.5	1.7	43	183	79	0.9	28.7
4	PE33d 100/100	70	185	1.7	2.3	48	541	72	0.8	23.6
5	PE33d 100/100	70	182	1.8	2.3	47	413	73	0.8	24.6
6	PE33d 120/120	70	197	3.1	2.1	32	25	86	0.9	30.9
7	PE33d 120/120	70	195	3.3	2.1	30	29	87	1.0	33.5
8	PE33d 130/130	70	214	2.3	2.0	41	32	78	1.1	26.0
比较例1	PE33d 100/100	70	185	1.5	2.4	51	2102	67	0.8	20.2
比较例2	PE33d 120/120	70	190	3.6	2.0	28	18	87	1.0	35.9

[0325] PE33d 120/120:高密度聚乙烯单丝织布(厚度:132μm、网目数(纵/横):120/120、纤维直径:76/76μm、开口率:41%、熔点:130℃)

[0326] PE33d 100/100:高密度聚乙烯单丝织布(厚度:132μm、网目数(纵/横):100/100、纤维直径:76/76μm、开口率:49%、熔点:130℃)

[0327] PE33d 130/130:高密度聚乙烯单丝织布(厚度:132μm、网目数(纵/横):130/130、纤维直径:76/76μm、开口率:37%、熔点:130℃)

[0328] (其他实施方式)

[0329] 上述的实施方式是本申请发明的示例,本申请发明不限于这些例子,也可以在这些例子中组合周知技术、惯用技术、公知技术,或者置换一部分。另外,本领域技术人员容易想到的改良发明也包含在本申请发明中。