(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4150867号
(P4150867)

(45)発行日　平成20年9月17日(2008.9.17)　(24)登録日　平成20年7月11日(2008.7.11)

(51)Int.Cl.		F I	
H01B 1/06	(2006.01)	H01B 1/06	A
C08F 228/02	(2006.01)	C08F 228/02	
C08F 290/04	(2006.01)	C08F 290/04	
H01M 8/02	(2006.01)	H01M 8/02	P
H01M 8/10	(2006.01)	H01M 8/10	

請求項の数 19　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願平10-130421
(22)出願日　平成10年5月13日(1998.5.13)
(65)公開番号　特開平11-329062
(43)公開日　平成11年11月30日(1999.11.30)
審査請求日　平成16年10月25日(2004.10.25)

(73)特許権者　000002853
ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号
梅田センタービル
(74)代理人　100065215
弁理士　三枝　英二
(74)代理人　100076510
弁理士　掛樋　悠路
(74)代理人　100086427
弁理士　小原　健志
(74)代理人　100099988
弁理士　斎藤　健治
(74)代理人　100105821
弁理士　藤井　淳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】燃料電池に使用するのに適した固体高分子電解質用材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）と、スルホン酸型官能基を有さない含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）を有する含フッ素多元セグメント化ポリマーを含む固体高分子電解質用材料であって、スルホン酸型官能基を有する前記含フッ素ポリマー鎖セグメントＡが、

(a) 式（１）

$CX_2=CX^1-(O)_n-Rf-SO_2Y$　（１）

〔式中、Ｘ及びX^1は同じかまたは異なり、いずれも水素原子またはフッ素原子を示す。Ｙは、Ｆ、ＣｌまたはＯY^1（Y^1は 水素原子、アルカリ金属、炭素数１～５のアルキル基）を示す。Ｒｆは炭素数１～４０の２価の含フッ素アルキレン基または炭素数１～４０のエーテル結合を有する２価の含フッ素アルキレン基を示す。ｎは０または１を示す。〕で表されるスルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体単位と；

(b) 該(a)成分と共重合可能なスルホン酸型官能基を有さない少なくとも１種の含フッ素エチレン性単量体単位

を含む分子量５０００～１０００００００の共重合体であり、且つ、含フッ素ポリマー鎖セグメントＢが少なくとも１種の含フッ素エチレン性単量体単位を含む分子量１０００～１２０００００の含フッ素ポリマー鎖であり、

前記含フッ素ポリマー鎖セグメントＢの結晶融点またはガラス転移点が１００℃以上である固体高分子電解質用材料。

【請求項２】
少なくとも１種のスルホン酸型官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体単位(b)がテトラフルオロエチレンである請求項１に記載の固体高分子電解質用材料。
【請求項３】
含フッ素ポリマー鎖セグメントＢがテトラフルオロエチレン８５～１００モル％と、式（３）：
$CF_2=CF-Rf^a$ （３）
〔式中、Rf^aはCF_3またはORf^b（Rf^bは炭素数１～５のパーフルオロアルキル基を示す。）〕で表されるモノマー１５～０モル％からなるポリマー鎖である請求項１または２に記載の固体高分子電解質用材料。
【請求項４】
前記含フッ素多元セグメント化ポリマーの当量数が、４００～１６００である請求項１～３のいずれかに記載の固体高分子電解質用材料。
【請求項５】
請求項１～４のいずれかに記載の含フッ素多元セグメント化ポリマーを含む固体高分子電解質膜。
【請求項６】
含フッ素多元セグメント化ポリマーに含まれるスルホン酸型官能基がプロトン化されたスルホン酸基（SO_3H）であって、１１０℃以上の温度で弾性率が1×10^8ｄｙｎ／ｃｍ^{2}以上である請求項５に記載の固体高分子電解質膜。
【請求項７】
含フッ素多元セグメント化ポリマー全体に対する当量数が、１６００以下である請求項６に記載の固体高分子電解質膜。
【請求項８】
スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントA^1と、スルホン酸型官能基を有さない含フッ素ポリマー鎖セグメントB^1を含む含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントA^1が、
(e) 式（１）
$CX_2=CX^1-(O)_n-Rf-SO_2Y$ （１）
〔式中、X及びX^1は同じかまたは異なり、いずれも水素原子またはフッ素原子を示す。Ｙは、Ｆ、ＣｌまたはＯY^1（Y^1は 水素原子、アルカリ金属、炭素数１～５のアルキル基）を示す。Ｒｆは炭素数１～４０の２価の含フッ素アルキレン基または炭素数１～４０のエーテル結合を有する２価の含フッ素アルキレン基を示す。ｎは０または１を示す。〕で表される少なくとも１種の構造単位を１～５０モル％と、
(f) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも１種のエチレン性単量体の構造単位を９９～５０モル％
を含む分子量５０００～７５００００の共重合体であり、且つ、含フッ素ポリマー鎖セグメントB^1が少なくとも１種の含フッ素エチレン性単量体単位を含む分子量３０００～１２０００００の含フッ素ポリマー鎖である含フッ素多元セグメント化ポリマー。
【請求項９】
スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントA^1において、構成するスルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(e)が、式（２）
$CF_2=CFO-Rf-SO_2Y$ （２）
〔式中、Ｙ及びＲｆは式（１）と同じ〕で表される請求項８に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。
【請求項１０】
スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントA^1において、構成するスルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(f)が、含フッ素エチレン性単量体を少なくとも１種含有することを特徴とする請求項８または９に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。

【請求項１１】
スルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(f)が、テトラフルオロエチレンである請求項１０に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。
【請求項１２】
含フッ素ポリマー鎖セグメントB[1]がテトラフルオロエチレン８５～１００モル％と、式（３）：
$CF_2=CF-Rf^a$ （３）
〔式中、Rf^aはCF_3またはORf^b（Rf^bは炭素数１～５のパーフルオロアルキル基を示す。）〕で表されるモノマー１５～０モル％からなるポリマー鎖である請求項８～１１のいずれかに記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。
【請求項１３】
少なくとも２種のスルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントC[1]及びD[1]を含有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、含フッ素ポリマー鎖セグメントC[1]が、
(g) 式（１）
$CX_2=CX^1-(O)_n-Rf-SO_2Y$ （１）
〔式中、X及びX[1]は同じかまたは異なり、いずれも水素原子またはフッ素原子を示す。Yは、F、ClまたはOY[1]（Y[1]は 水素原子、アルカリ金属、炭素数１～５のアルキル基）を示す。Rfは炭素数１～４０の２価の含フッ素アルキレン基または炭素数１～４０のエーテル結合を有する２価の含フッ素アルキレン基を示す。nは０または１を示す。〕のスルホン酸型官能基を有する少なくとも１種の含フッ素エチレン性単量体の構造単位を１３～５０モル％と、
(h) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも１種のエチレン性単量体の構造単位を８７～５０モル％含む分子量５０００～７５００００の共重合体であって、含フッ素ポリマー鎖セグメントD[1]が
(i) 式（１）
$CX_2=CX^1-(O)_n-Rf-SO_2Y$ （１）
〔式中、X、X[1]、Y、n及びRfは前記に同じ。〕で表されるスルホン酸型官能基を有する少なくとも１種の含フッ素エチレン性単量体構造単位を０．１モル％以上、１３モル％未満と、
(j) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも１種のエチレン性単量体構造単位を８７モル％を超えて９９．９モル％まで含む分子量３０００～１２０００００の含フッ素ポリマー鎖である含フッ素多元セグメント化ポリマー。
【請求項１４】
スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントC[1]において、構成するスルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(g)が式（２）
$CF_2=CFO-Rf-SO_2Y$ （２）
〔式中、Y及びRfは式（１）と同じ〕で表される請求項１３に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。
【請求項１５】
スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントC[1]において、構成するスルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(h)が、含フッ素エチレン性単量体を少なくとも１種含有することを特徴とする請求項１３または１４に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。
【請求項１６】
スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントC[1]において、構成するスルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(h)が、テトラフルオロエチレンである請求項１５に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。
【請求項１７】
スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントD[1]において、構成するスル

ホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(i)
が式（２）
$CF_2=CFO-Rf-SO_2Y$ （２）
〔式中、Ｙ及びＲｆは式（１）と同じ〕で表される請求項１３～１６のいずれかに記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。
【請求項１８】
スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントD^1において、構成するスルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(j)が、含フッ素エチレン性単量体を少なくとも１種含有することを特徴とする請求項１３～１７のいずれかに記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。
【請求項１９】
スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメントD^1において、構成するスルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(j)が、テトラフルオロエチレンである請求項１８に記載の含フッ素多元セグメント化ポリマー。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、固体高分子電解質に適した含フッ素ポリマー材料に関し、それを用いた固体高分子電解質膜、さらにはこれらの材料を用いて構成された燃料電池に関するものである。
【０００２】
【従来の技術及びその課題】
燃料電池は、電池に供給される燃料の酸化により化学的エネルギーを直接電気的エネルギーに変換する電気化学的装置である。燃料電池は、一般的には電解質に隣接し且つ接触している２個のガス拡散電極から成っている。燃料電池は、燃料を正電極に供給し且つ酸化体（オキシダント）を負電極に供給する手段を包含する。両電極間には固体または液体電解質が配置され、電解質は正および負の電極間にイオン種を輸送する。
【０００３】
燃料電池には、電解質としてプロトン交換ポリマーフィルムを用いる型のものがある。この場合には、電解質はポリマーフィルムのポリマー主鎖に化学的に結合した複数の酸官能基である。これらのプロトン交換ポリマーフィルムは、例えばスルホン化ポリスチレンであってもよく、更に好ましくはデュポン社製のナフィオン(Nafion)イオン交換ポリマーフィルムのような実質的にフッ素化したスルホン酸ポリマーであってもよい。「固体高分子電解質」という用語は、しばしばこれらのイオン交換ポリマーフィルム構造体を記載するのに用いられる。
【０００４】
プロトン交換ポリマーフィルム燃料電池は公知であり、例えば米国特許第３１３４６９７号明細書に記載されている。初期の固体高分子電解質プロトン交換ポリマーフィルム燃料電池は作動可能ではあるが、ポリマーフィルム自体が化学的に不安定であるために、寿命が限定されていた。しかしながら、引き続くデュポン社製のNafionのようなペルフルオロ化したイオン交換活性を有するポリマー材料の開発によって、良好な操作特性と数千時間の寿命を有する上記型の燃料電池が可能となった。
【０００５】
Nafion（ペルフルオロスルホン酸ポリマーフィルム）を用いる固体高分子電解質燃料電池は、一般的には約８０℃の温度で作動する。ポリマーフィルム自体が実質的にガス不透過性であるので、（液体電解質燃料電池を用いる場合に一般的である）ガスの混合を防止するための多孔質支持マトリックスを必要としない。適当な外部支持体を用いれば、実際の操作において燃料ガスと酸化体ガスとの間に１００ｐｓｉ以上の圧差を実現することができる。これらの特徴は極めて望ましいものであり、これらの燃料電池を酸化体として空気とともに操作して、空気の圧を増加させて酸素の分圧を高くして燃料ガスの圧縮の必要をなくすことが可能になる。例えば、水素／空気燃料電池は燃料側で１気圧で操作し、電池

の酸化体側では４気圧以上の空気で操作することができる。
【０００６】
実際には、電極は一般的には加圧／加熱法によって活性プロトン交換ポリマーフィルムに物理的に結合している（例えば米国特許第４２７２３５３号明細書）。
【０００７】
当業界の現状では、米国特許第３２８２８７５号明細書に記載のようなデュポン社製ペルフルオロスルホン酸ポリマーフィルムが、当量数が約1100～1200のフィルムとして用いられる。当量数は、１当量の塩基を中和するポリマーの重量を意味する。ポリマーフィルムのイオン伝導度はポリマーフィルムの当量数に反比例すると考えられる。当業界の現状において用いられているよりも低い当量数を有するNafionイオン交換ポリマーフィルムのポリマーもあるが（欧州特許出願第０１２２０４９号明細書）、当量数が約９５０未満のポリマーフィルムの物理的安定性は、「Dual Cohesive Energy Densitites of Perfluoro-sulphonic Acid (Nafion) Membrane」、Polymer、第２１巻、４３２－４３５頁、４月、１９８０年に記載のように低く、それによって電池ユニットの組立時などのハンドリングが困難となったり、又組み立て時や運転時に膜がクリープし、電圧低下やショートなどを起こし、信頼性を損なってしまう。プロトン交換固体高分子電解質の当量数を減少させて、燃料電池におけるイオン移動の抵抗力損失を減少させるとともに、受容可能な物性を保持することが極めて求められている。
【０００８】
固体高分子電解質膜について、これらの問題を解決する試みが種々なされている。
【０００９】
例えば、特公表昭６２－５００７５９号公報には、前述のポリマー側鎖にスルホン酸基を有するNafionイオン交換ポリマーの構造を改良し、つまり、スルホン酸基を有する側鎖構造をより短鎖のものにし、より低い当量数（１０００未満）において、高温（１１０℃より高い）での貯蔵弾性率を改善したことが記載されている。これは、Nafionイオン交換ポリマーのガラス転移点又は軟化点（約１１０℃）を高くし、高温での機械的特性を改良したものである。しかしながら、Nafionイオン交換ポリマーを含めたこれらのスルホン酸基含有ポリマーは本来、非晶性であるか、結晶部分があっても結晶化度が極端に低いものであり、室温及び高温での機械的物性もまた不充分なものである。
【００１０】
また、さらに上記公報のスルホン酸基を有する側鎖が短鎖のスルホン酸基含有ポリマーの合成は大変困難であり、生産性、コスト面で問題がある。
【００１１】
また、特開平６－２３１７７８号公報には、イオン交換容量の異なる２種以上のスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体のブレンド物を固体高分子電解質型燃料電池に用い、高イオン交換容量重合体で高い機械的強度の発現に寄与することが記載されている。
【００１２】
しかし、これらの組成物は、スルホン酸基含有モノマー単位の多いパーフルオロカーボン重合体とスルホン酸基含有モノマー単位の少ないパーフルオロカーボン重合体との単なるブレンド物であり、ブレンド前のそれぞれの重合体の中間的な機械的強度となること、またさらに機械的強度に寄与する低イオン交換容量（スルホン酸基の少ない）の重合体自体機械的特性がそれほど優れたものではなく、ブレンド物としたときも充分な機械的強度を与えることができない。またさらに、均一なブレンドがなされ難いため、プロトン移動性の低下も招く。
【００１３】
特開平６－２３１７８１号公報には、異なる含水率を有する２種以上のスルホン酸基含有パーフルオロカーボン重合体の積層体からなる固体高分子電解質燃料電池について記載する。つまり、積層体の含水率の低い（スルホン酸基含有モノマー単位の少ない）パーフルオロカーボン重合体で高い機械的強度の発現に寄与することを狙っているが、その含水率

の低い重合体自体の機械的強度が不充分であり、薄膜で積層するため積層体膜への機械的強度を十分改善するには至らない。また、積層体膜中に含水率の高い部分と低い部分が存在し、低い部分でプロトン移動性が低下してしまい、全体としてのプロトン移動性が悪くなる。

【００１４】

本発明は、従来の上記のような問題点に鑑みてなされたものである。

【００１５】

従って、本発明の目的はスルホン酸基を有する含フッ素重合体を用いてなる燃料電池において、それに必要充分な水素イオン伝導性（イオン交換基濃度）と、組立加工時、使用時に必要充分な機械的特性、耐久性を兼ね備えた固体高分子電解質用材料を提供することにある。

【００１６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、イオン伝導性を与え得るスルホン酸型官能基を含有する含フッ素ポリマー鎖セグメントと、機械的特性の向上に寄与できる含フッ素ポリマー鎖セグメントを含む含フッ素セグメント化ポリマーが、イオン伝導性を低下させずに、機械的特性をより効果的に改善できることを見出した。

【００１７】

それによって、上記の含フッ素セグメント化ポリマーが固体高分子電解質用材料、またそれから得られる固体高分子電解質膜として好ましく用いることができ、さらには燃料電池用として適した材料となり得るものである。

【００１８】

本発明の固体高分子電解質用材料は、重合体を構成する単量体組成が異なった２種以上の含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーを含むものであって、その中の少なくとも１つの含フッ素ポリマー鎖セグメントにイオン伝導性機能を付与するスルホン酸型官能基を有するセグメント化ポリマーを含むものである。

【００１９】

【発明の実施の形態】

本発明において、「スルホン酸型官能基」とは、SO_3M（Mは水素原子、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニア、１級アミン、２級アミンまたは３級アミンにプロトンが付加したアンモニウムカチオンを示す）を示す）、
SO_2Cl、SO_2Fを意味する。好ましいスルホン酸型官能基はSO_3H、SO_2Cl、SO_2Fである。

【００２０】

Ｒｆは炭素数１～４０の２価の含フッ素アルキレン基または炭素数１～４０のエーテル結合を有する２価の含フッ素アルキレン基を示し、好ましくはフッ素原子、水素原子、フッ素以外のハロゲン原子のみから構成される２価の含フッ素アルキレン基、エーテル結合を有する２価の含フッ素アルキレン基であり、より好ましくは水素を含まないハロゲン原子のみから構成される２価の含フッ素アルキレン基、エーテル結合を有する２価の含フッ素アルキレン基であり、特にフッ素原子のみから構成されるものが好ましい。

【００２１】

炭素数１～４０の２価の含フッ素アルキレン基としては、$-(CF_2)_m-$；
$-(CF_2CF(CF_3))_{m1}-$；$-(CF(CF_3)CF_2)_{m1}-$；
$-(CF_2CFCl)_{m2}-$；$-(CF_2CH_2)_{m2}-$；
$-(CF_2)_{m3}-(CF_2)_{m4}-$；$-(CF_2CF(CFCl_2))_{m1}-$；
〔式中、ｍは１～４０の整数、ｍ１は１～１３の整数、ｍ２は１～２０の整数、$m3 \geqq 1$、$m4 \geqq 1$　かつ　$1 \leqq m3+m4 \leqq 40$〕
が例示される。

【００２２】

炭素数１～４０のエーテル結合を有する２価の含フッ素アルキレン基としては、

－（CF_2CF_2O）$_{m2}$－；－（$CF_2CF(CF_3)O$）$_{m1}$－；
－（$CF_2CF_2CF_2O$）$_{m1}$－；－（$CF_2CF_2CH_2O$）$_{m1}$－；
－CF_2O（$CF_2CF(CF_3)O$）$_{m1}$－；－CF_2O（CF_2CF_2O）$_{m5}$－
－（$CF_2CF(CFCl_2)O$）$_{m1}$－；
〔式中、ｍ１およびｍ２は前記に同じ。ｍ５は１～１９の整数〕
が例示される。

【００２３】

つまり、本発明の固体高分子電解質に用いられる含フッ素多元セグメント化ポリマーは、イオン伝導性機能を有するスルホン酸型官能基含有する含フッ素ポリマー鎖セグメント（セグメントＡ）と、ポリマー全体に機械的強度、耐久性を与え得る含フッ素ポリマー鎖セグメント（セグメントＢ）を含む含フッ素セグメント化ポリマーであり、ポリマー全体に機械的強度を向上させるためには、含フッ素ポリマー鎖セグメントＢは、結晶性を有するポリマー鎖、または非晶性であってもガラス転移点が高いポリマー鎖が好ましく、具体的には、結晶融点またはガラス転移点が１００℃以上、特に好ましくは２００℃以上の含フッ素ポリマー鎖セグメント（セグメントＢ）を有するものが好ましい。

【００２４】

あるいは、イオン伝導性機能がより高いスルホン酸型官能基の含量の高い（当量数の小さい）含フッ素ポリマー鎖セグメント（セグメントＣ）と、機械的強度、耐久性がより高い含フッ素ポリマー鎖セグメント（セグメントＤ）を含む含フッ素セグメント化ポリマーである。

【００２５】

この場合も、含フッ素ポリマー鎖セグメントＤは結晶性を有するポリマー鎖または非晶性であってもガラス転移点が高いポリマー鎖が好ましく、具体的には、結晶融点またはガラス転移点が１００℃以上、特に好ましくは２００℃以上のポリマー鎖セグメントである。

【００２６】

本発明の固体高分子電解質用材料に用いられる含フッ素多元セグメント化ポリマーとは、１分子中にスルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）と、スルホン酸型官能基を有さない含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）とをブロックやグラフトの形態で結合した含フッ素ポリマー；または、１分子中により高いスルホン酸型官能基含量を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｃ）と、より低いスルホン酸型官能基含量を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｄ）とをブロックやグラフトの形態で結合した含フッ素ポリマーであることが重要である。

【００２７】

本発明において、上記のセグメントＡとセグメントＢ；あるいはセグメントＣとセグメントＤとをブロックやグラフトなどの形態でつなぎ、含フッ素多元セグメント化ポリマーとする方法については、公知の種々の方法が採用できるが、なかでも特公昭５８－４７２８号公報などに示されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法や、特開昭６２－３４３２４号公報に示されたグラフト型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法などが好ましく採用できる。

【００２８】

とりわけ、セグメント化率（ブロック化率）も高く、均質で規則的なセグメント化ポリマーが得られることから、特公昭５８－４７２８号公報、高分子論文集（Ｖｏｌ．４９、Ｎｏ．１０、１９９２）記載のいわゆるヨウ素移動重合法で合成されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーが好ましい。

【００２９】

一方、スルホン酸型官能基を含有する含フッ素ポリマー（Ａセグメントと同等の単独ポリマー）と上記スルホン酸型官能基を含有する含フッ素ポリマーより優れた機械的物性を有する含フッ素ポリマー（Ｂセグメントと同等の単独ポリマー）との単なるブレンド混合物を用いたものは、混合するそれぞれの重合体の種類、混合性、相溶性などによって異なるが、一般に、機械的特性が充分に改善されなかったり、イオン伝導性が低下したりする。

【００３０】
これに対し、本発明のようにスルホン酸型官能基を含有する含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）と含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）をブロック、グラフトなどで結合させ、；あるいはセグメント（Ｃ）とセグメント（Ｄ）をブロック、グラフトなどで結合させ、多元セグメント化ポリマーとすることによって、前述のＡセグメントと同等ポリマーと、Ｂセグメントと同等ポリマーとの単なるブレンド混合物に比べて、機械的特性、高温時の機械的特性、耐熱性などが大幅に向上し、固体高分子電解質用材料として用い、燃料電池としたときも、耐熱性、耐久性、耐クリープ性が効果的に改善され、信頼性が向上する。またさらに、１つの分子中にイオン伝導性のセグメントＡ（またはセグメントＣ）と、機械的特性を与え得るセグメントＢ（またはセグメントＤ）とを有し、より均質組成のポリマー分子からなるため、各セグメントのブレンド物に比べイオン伝導性においても良好なものが得られる。
【００３１】
本発明の固体高分子電解質に用いるのに好ましい含フッ素多元セグメント化ポリマーの第一の形態は、
（セグメントＡ）：スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント
（セグメントＢ）：スルホン酸型官能基を有さないポリマー鎖セグメント
を含むものである。
【００３２】
本発明の固体高分子電解質に用いるのに好ましい含フッ素多元セグメント化ポリマーの第二の形態は、
（セグメントＣ）：スルホン酸型官能基の含量がより高い含フッ素ポリマー鎖セグメント；および
（セグメントＤ）：スルホン酸型官能基の含量がより低いポリマー鎖セグメントを含むものである。
【００３３】
本発明の固体高分子電解質に用いる含フッ素多元セグメント化ポリマー中のセグメントＡは、固体高分子電解質として用いるのに必要なイオン伝導性を付与するためのスルホン酸型官能基を有しており、具体的には、
（ａ）スルホン酸型官能基を有する含フッ素単量体単位；および
（ｂ）該（ａ）成分と共重合可能なスルホン酸型官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも１種の単量体単位
を含む共ポリマー鎖である。
【００３４】
本発明の固体高分子電解質に用いる含フッ素多元セグメント化ポリマー中のセグメントＣ及びＤは、固体高分子電解質として用いるのに必要なイオン伝導性を付与するためのスルホン酸型官能基を有しており、具体的には、
(c)スルホン酸型官能基を有する前記含フッ素エチレン性単量体単位と
(d) 該(c)成分と共重合可能であり、且つ、スルホン酸型の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体のうち少なくとも１種の単量体単位
を含む共ポリマー鎖である。
【００３５】
セグメントＡ、Ｃ及びＤを構成するスルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(a)または(c)は、具体的には式（１）
$CX_2=CX^1-(O)_n-Rf-SO_2Y$　　（１）
〔式中、Ｘ及びX^1は同じかまたは異なり、いずれも水素原子またはフッ素原子を示す。Ｙは、Ｆ、Ｃｌ、OY^1（Y^1は水素原子、アルカリ金属、炭素数１～５のアルキル基）を示す。Ｒｆは炭素数１～４０の２価の含フッ素アルキレン基または炭素数１～４０のエーテル結合を有する２価の含フッ素アルキレン基を示す。ｎは０または１を示す。〕で表される単量体が好ましく、中でも、式（２）

$CF_2=CFO-Rf-SO_2Y$　　（２）
〔式中、Ｙ及びＲｆは式（１）と同じ〕で表される単量体が好ましい。該単量体は、具体的には
$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3H$、
$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3H$、
$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2SO_3H$、
$CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2SO_3H$、
$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_3H$、
$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2SO_3H$
などが好ましい具体例として挙げられる。

【００３６】
セグメントＡ、Ｃ、Ｄを構成する単量体単位（ｂ）または（ｄ）は、（ａ）または（ｃ）以外の単量体単位でよいが、実質的には官能基を含まない含フッ素エチレン性単量体から選ばれるものであり、具体的には、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）、ビニリデンフルオライド（ＶｄＦ）、フッ化ビニル、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）類、ヘキサフルオロイソブテン、
$CH_2=CF-(CF_2)_n-X$、$CH_2=CH-(CF_2)_n-X$
（式中、ＸはＨ、ＣｌまたはＦから選ばれる。ｎはともに１～５の整数を示す。）等が挙げられる。

【００３７】
また、前記含フッ素エチレン性単量体に加えて、耐アルカリ性、耐熱性、耐久性を低下させない範囲でフッ素を有さないエチレン性単量体を共重合してもよい。その場合、フッ素を有さないエチレン性単量体は、耐熱性を低下させないためにも炭素数５以下のエチレン性単量体から選ばれることが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテンなどが挙げられる。

【００３８】
これらの中でもイオン伝導性、耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性、耐久性の面で式（２）で示されるスルホン酸型官能基を有する単量体単位とパーハロオレフィン単位を含む共重合体鎖、特に式（２）で示されるスルホン酸型官能基を有する単量体単位とテトラフルオロオレフィン単位からなる共重合体鎖であることが好ましい。

【００３９】
セグメントＡ中のスルホン酸型官能基の含量、つまりセグメントＡのみのポリマー鎖に対するスルホン酸型官能基含有含フッ素単位の含有量は、固体高分子電解質として目標にするイオン伝導性や機械的物性によって種々選択されるが、通常５モル％～８０モル％、好ましくは７モル％～７０モル％、さらに好ましくは１０～５０モル％である。

【００４０】
セグメントＡおよびセグメントＢを含む本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマー中のセグメントＢは、固体高分子電解質に必要な機械的物性を付与する能力を持つポリマー鎖であれば基本的に限定されず、セグメントＡの種類や目標に応じて選択すればよい。前述のように、結晶性を有するか、非晶質であってもガラス転移点の高いポリマー鎖であることが好ましく、具体的には１００℃以上、特に２００℃以上のポリマー鎖であることが好ましい。

【００４１】
セグメントＢを構成し得る単量体のうち含フッ素単量体としては、例えばＴＦＥ、ＣＴＦＥ、ＰＡＶＥ、ＨＦＰ、$CF_2=CF-(CF_2)_p-X$、
（式中、ｐは１～１０の整数であり、ＸはＦまたはＣｌを示す。）、パーフルオロ－２－ブテンなどのパーハロオレフィン類；ＶｄＦ、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、
$CH_2=CX^1-(CF_2)_q-X^2$
（式中、X^1およびX^2は各々ＨまたはＦを示し、ｑは１～１０の整数を示す）、$CH_2=$

Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$などの部分フッ素化オレフィン類の１種または２種以上が挙げられる。また、これらと共重合可能な単量体、例えばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、ビニルエーテル類、カルボン酸ビニルエステル類、アクリル類の１種または２種以上も共重合成分として使用できる。

【００４２】

これらのうち、耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性、耐久性の点から、主成分に用いる単量体としては含フッ素オレフィン単独または含フッ素オレフィン同士の組合せ、エチレンとＴＦＥの組合わせ、エチレンとＣＴＦＥの組合わせが好ましく、特にパーハロオレフィン同士の組合せが好ましい。

【００４３】

具体的には、

（１）ＶｄＦ／ＴＦＥ（０～１００／１００～０）、特にＶｄＦ／ＴＦＥ（７０～９９／３０～１）、ＰＴＦＥまたはＰＶｄＦ；

（２）エチレン／ＴＦＥ／ＨＦＰ（６～４３／４０～８１／１０～３０）、３，３，３－トリフルオロプロピレン－１，２－トリフルオロメチル－３，３，３－トリフルオロプロピレン－１／ＰＡＶＥ（４０～６０／６０～４０）；

（３）ＴＦＥ／ＣＦ$_2$＝ＣＦ－Ｒｆ（Ｒｆは前記に同じ。ＣＦ$_2$＝ＣＦ－Ｒｆが１５モル％未満）；

（４）ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＣＴＦＥ（５０～９９／３０～０／２０～１）；

（５）ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＣＴＦＥ（５０～９９／３０～０／２０～１）；

（６）エチレン／ＴＦＥ（３０～６０／７０～４０）；

（７）ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）；

（８）エチレン／ＣＴＦＥ（３０～６０／７０～４０）；

等が挙げられる。

【００４４】

なかでも、テトラフルオロエチレン８５モル％～１００モル％と、式（１）：

ＣＦ$_2$＝ＣＦ－Ｒｆ^a　　（３）

〔式中、Ｒｆ^{a}はＣＦ$_3$またはＯＲｆ^b（Ｒｆ^{b}は炭素数１～５のパーフルオロアルキル基を示す。）〕で表されるモノマー１５～０モル％を含むポリマー鎖であるものが特に好ましく、前述のセグメントＡと組み合わせてセグメント化ポリマーとすることによって、イオン伝導性と耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性、耐久性及び機械的物性を兼ね備えた固体高分子電解質に適した材料となり得る。

【００４５】

セグメントＣ及びセグメントＤを含む含フッ素多元セグメント化ポリマーにおいて、セグメントＣ中のスルホン酸型官能基の含量、つまりセグメントＣのみのポリマー鎖に対するスルホン酸型官能基含有含フッ素単位の含有量は、固体高分子電解質として目標にするイオン伝導性や機械的物性によって種々選択されるが、通常１０モル％～６０モル％、好ましくは１３モル％～５０モル％、さらに好ましくは２０～４０モル％である。

【００４６】

セグメントＤ中のスルホン酸型官能基の含量、つまりセグメントＤのみのポリマー鎖に対するスルホン酸型官能基含有含フッ素単位の含有量は、固体高分子電解質として目標にするイオン伝導性や機械的物性によって種々選択されるが、通常０．１モル％～２０モル％、好ましくは１モル％～１３モル％、さらに好ましくは１～１０モル％である。但し、セグメントＤ中のスルホン酸型官能基の含量は、セグメントＣ中のスルホン酸型官能基の含量を超えることがないようにする。

【００４７】

セグメントＡ及びセグメントＢを含む含フッ素セグメント化ポリマー中のスルホン酸型官能基の含量は、１０～６０モル％、好ましくは１３～５０モル％、さらに好ましくは２０～４０モル％である。

【００４８】

含フッ素セグメント化ポリマー中のスルホン酸含有量が少なすぎると、イオン伝導性が不充分となり、多すぎると水による膨潤が過剰になったり機械物性が低下したりする。

【００４９】

これらのセグメントＡとセグメントＢ、あるいはセグメントＣとセグメントＤとを結合させ、セグメント化ポリマーとする方法は、グラフト重合体とするか、ブロック重合体とするかによって種々選択できる。中でもヨウ素移動重合法を利用することによって効率よく且つブロック化率よくＡ－Ｂ、Ｂ－Ａ－Ｂ、Ａ－Ｂ－Ａ；あるいはＣ－Ｄ、Ｄ－Ｃ－Ｄ、Ｃ－Ｄ－Ｃなどのブロックタイプのセグメント化ポリマーとすることができる。

【００５０】

Ｂ－Ａ－Ｂ（Ｄ－Ｃ－Ｄ）のブロックタイプのセグメント化ポリマーの製造例を示す。

【００５１】

（セグメントＡ、Ｃ）

例えば、実質的に無酸素下で、水媒体中でヨウ素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に前記セグメントＡを構成する単量体（(a)及び(b)）を加圧下で撹拌しながらラジカル開始剤の存在下乳化重合を行う方法が挙げられる。

【００５２】

セグメントＡを構成する単量体（(a)及び(b)）に代えて、セグメントＣを構成する単量体（(c)及び(d)）を用いることに、同様にしてセグメントＣを合成することができる。

【００５３】

用いるジヨウ素化合物の代表例としては、例えば１，３－ジヨードパーフルオロプロパン、１，４－ジヨードパーフルオロブタン、１，３－ジヨード－２－クロロパーフルオロプロパン、１，５－ジヨード－２，４－ジクロロパーフルオロペンタン、１，６－ジヨードパーフルオロヘキサン、１，８－ジヨードパーフルオロオクタン、１，１２－ジヨードパーフルオロドデカンおよび１，１６－ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、１，２－ジヨードエタンである。これらの化合物は単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。なかでも１，４－ジヨードパーフルオロブタンが好ましい。ジヨウ素化合物の量は、セグメントＡ、Ｃ全重量に対して０．０１～１重量％である。

【００５４】

本発明におけるセグメントＡ、Ｃの製造で使用するラジカル重合開始剤は、従来からフッ素系エラストマーの重合に使用されているものと同じものであってよい。これらの開始剤には有機及び無機の過酸化物並びにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として、過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）が挙げられる。ＡＰＳは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。

【００５５】

乳化重合に使用される乳化剤としては、広範囲なものが使用可能であるが、重合中に起こる乳化剤分子への連鎖移動反応を抑制する観点から、フルオロカーボン鎖またはフルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が望ましい。乳化剤の使用量は、添加された水の約０．０５～１５重量％が望ましく、特に０．２～１０重量％が望ましい。

【００５６】

このようにして得られるセグメントＡ、Ｃの重合体の末端部分（例えば両末端）はヨウ素原子を有しており、次のセグメントＢ、Ｄのポリマー鎖と重合を行う場合の開始点となる。

【００５７】

（セグメントＢ、Ｄのブロック重合）

セグメントＢ、Ｄのブロック共重合は、上記のセグメントＡ、Ｃの乳化重合に引き続き、単量体をセグメントＢ、Ｄ用に代えて行うことによって達成され、Ｂ－Ａ－Ｂ、Ｄ－Ｃ－Ｄブロック型の各セグメント化ポリマーを得ることができる。

【００５８】

かくして得られるセグメント化ポリマーの分子量は、
セグメントＡで５０００～１０００００００、特に２００００～５０００００のものが好ましく、
セグメントＢ（両末端の合計）で１０００～１２０００００、特に３０００～６０００００のものが好ましく、
セグメントＣで１０００～１０００００００、特に１００００～５０００００のものが好ましく、
セグメントＤ（両末端の合計）で１０００～１２０００００、特に３０００～６０００００のものが好ましく利用できる。低すぎる分子量は機械的特性が不十分となり、高すぎる分子量はフィルムや膜などへの成形性が低下する。

【００５９】
また、本発明のセグメントＡとセグメントＢを有するセグメント化ポリマー中のセグメントＡとセグメントＢ（両末端合計）の存在比率は、固体高分子電解質として目標とするイオン伝導性、機械的物性などにより適宜選択され、また各セグメントの組成によっても異なるが、セグメントＡ：セグメントＢ＝５：９５～９８：２（重量％）の範囲から好ましく選ばれ、なかでも、セグメントＡ：セグメントＢ＝２０：８０～９５：５（重量％）、特に３０：７０～９０：１０（重量％）であることが好ましい。

【００６０】
セグメントＢの比率が小さすぎると機械的特性の改善効果が乏しくなり、大きすぎるとイオン伝導性が不充分となりやすい。

【００６１】
また、本発明のセグメントＣとセグメントＤを有するセグメント化ポリマー中のセグメントＣとセグメントＤ（両末端合計）の存在比率は、固体高分子電解質として目標とするイオン伝導性、機械的物性などにより適宜選択され、また各セグメントの組成によっても異なるが、セグメントＣ：セグメントＤ＝５：９５～９８：２（重量％）の範囲から好ましく選ばれ、なかでも、セグメントＣ：セグメントＤ＝２０：８０～９５：５（重量％）、特に３０：７０～９０：１０（重量％）であることが好ましい。

【００６２】
セグメントＢ、Ｄの比率が小さすぎると機械的特性の改善効果が乏しくなり、大きすぎるとイオン伝導性が不充分となりやすい。

【００６３】
以上のように、種々のスルホン酸型官能基を有する含フッ素セグメント化ポリマーを得ることができるが、燃料電池などに利用する固体高分子電解質として利用するためには、いわゆる公知の中和滴定法で測定される当量数で４００～１６００（セグメント化ポリマー全体に対して）のものから選択される。特に有用なのはセグメント化ポリマー全体に対し５００～１２００の当量数のものであり、なかでも７００～１１００の当量数としたものが特に好ましい。

【００６４】
なかでも、セグメントＣ及びＤを有する含フッ素セグメント化ポリマーにおいて、ポリマー全体に機械的物性を付与するためには、含フッ素ポリマー鎖セグメントＤの当量数は、１０００以上、好ましくは１３００以上、より好ましくは１５００以上である。

【００６５】
大きすぎる当量数は、イオン伝導性が不充分となり、小さすぎる当量数は、セグメント化ポリマーの水和が過剰となり、膨潤も過剰となり、ガス透過性も過剰となる。またさらに機械的物性自体も低下する傾向となる。

【００６６】
本明細書において、セグメントA^1、セグメントB^1、セグメントC^1及びセグメントD^1は、各々セグメントＡ、セグメントＢ、セグメントＣ及びセグメントＤに包含される。

【００６７】
含フッ素ポリマー鎖セグメントA^1と含フッ素ポリマー鎖セグメントB^1を含む含フッ素多

元セグメント化ポリマーは、新規物質であり、含フッ素ポリマー鎖セグメントＡと含フッ素ポリマー鎖セグメントＢを含む前記含フッ素多元セグメント化ポリマーに包含される。

【００６８】

スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント$Ａ^{1}$と、スルホン酸型官能基を含まない含フッ素ポリマー鎖セグメント$Ｂ^{1}$を含む含フッ素多元セグメント化ポリマーにおいて；

セグメント$Ａ^{1}$は、

(e) 式（１）

$$ＣＸ_{2}＝ＣＸ^{1}－（Ｏ）_{n}－Ｒｆ－ＳＯ_{2}Ｙ \qquad （１）$$

〔式中、Ｘ、$Ｘ^{1}$、Ｙ、ｎ及びＲｆは前記に同じ。〕で表される少なくとも１種のの構造単位を１～５０モル％と、

(f) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも１種のエチレン性単量体の構造単位を９９～５０モル％

を含む分子量５０００～７５００００の共重合体である。

【００６９】

セグメント$Ｂ^{1}$は少なくとも１種の含フッ素エチレン性単量体単位を含む分子量３０００～１２０００００の含フッ素ポリマー鎖である。

【００７０】

スルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(e)は、好ましくは式（２）：

$$ＣＦ_{2}＝ＣＦＯ－Ｒｆ－ＳＯ_{2}Ｙ \qquad （２）$$

〔式中、Ｙ及びＲｆは式（１）と同じ〕で表される化合物である。

【００７１】

スルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(f)は、好ましくは含フッ素エチレン性単量体から選ばれるものであり、特に好ましくはテトラフルオロエチレンである。

【００７２】

セグメント$Ｂ^{1}$は、好ましくはテトラフルオロエチレン８５～１００モル％と、式（３）：

$$ＣＦ_{2}＝ＣＦ－Ｒｆ^{a} \qquad （３）$$

〔式中、$Ｒｆ^{a}$は$ＣＦ_{3}$または$ＯＲｆ^{b}$（$Ｒｆ^{b}$は炭素数１～５のパーフルオロアルキル基を示す。）〕で表されるモノマー１５～０モル％からなるポリマー鎖である。

【００７３】

少なくとも２種のスルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー鎖セグメント$Ｃ^{1}$及び$Ｄ^{1}$を含有する含フッ素多元セグメント化ポリマーにおいて、

セグメント$Ｃ^{1}$は、

(g) 式（１）

$$ＣＸ_{2}＝ＣＸ^{1}－（Ｏ）_{n}－Ｒｆ－ＳＯ_{2}Ｙ \qquad （１）$$

〔式中、Ｘ、$Ｘ^{1}$、Ｙ、ｎ及びＲｆは前記に同じ。〕のスルホン酸型官能基を有する少なくとも１種の含フッ素エチレン性単量体の構造単位を１３～５０モル％と、

(h) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも１種のエチレン性単量体の構造単位を８７～５０モル％含む分子量５０００～７５００００の共重合体である。

【００７４】

セグメント$Ｄ^{1}$は、

(i) 式（１）

$$ＣＸ_{2}＝ＣＸ^{1}－（Ｏ）_{n}－Ｒｆ－ＳＯ_{2}Ｙ \qquad （１）$$

〔式中、Ｘ、$Ｘ^{1}$、Ｙ、ｎ及びＲｆは前記に同じ。〕で表されるスルホン酸型官能基を有する少なくとも１種の含フッ素エチレン性単量体構造単位を０．１モル％以上、１３モル％未満と、

(j) スルホン酸型官能基を含まない少なくとも１種のエチレン性単量体構造単位を８７モル％を超えて９９．９モル％まで含む分子量３０００～１２０００００の含フッ素ポリマー鎖である含フッ素多元セグメント化ポリマーである。

【００７５】
スルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(g)は、好ましくは式（２）
$CF_2=CFO-Rf-SO_2Y$ （２）
〔式中、Ｙ及びＲｆは式（１）と同じ〕で表される化合物である。
【００７６】
スルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(h)は、好ましくは含フッ素エチレン性単量体を少なくとも１種含有し、好ましくはテトラフルオロエチレンである。
【００７７】
スルホン酸型官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(i)は、好ましくは式（２）
$CF_2=CFO-Rf-SO_2Y$ （２）
〔式中、Ｙ及びＲｆは式（１）と同じ〕で表される化合物である。
【００７８】
スルホン酸型官能基を含まないエチレン性単量体(j)は、好ましくは含フッ素エチレン性単量体を少なくとも１種を含有し、より好ましくはテトラフルオロエチレンである。
【００７９】
本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマーを用い、常法に従って、固体高分子電解質膜を製造することができる。
【００８０】
固体高分子電解質膜において、含フッ素多元セグメント化ポリマーに含まれるスルホン酸型官能基は、好ましくはプロトン化されたスルホン酸基（SO_3H）であり、１１０℃以上の温度で弾性率が1×10^8ｄｙｎ／ｃｍ^{2}以上であるのが好ましく、１５０℃以上の温度で弾性率が1×10^8ｄｙｎ／ｃｍ^{2}以上であるのがより好ましく、１１０℃以上の温度で弾性率が3×10^8ｄｙｎ／ｃｍ^{2}以上であるのがさらに好ましい。
【００８１】
本発明の固体高分子電解質膜において、含フッ素多元セグメント化ポリマー全体に対する当量数は、１６００以下、好ましくは１１００以下、より好ましくは１０００以下、さらに好ましくは９００以下、特に８００以下である。
【００８２】
固体高分子電解質膜の厚みは、乾燥重量で３０～５００μｍ程度であり、好ましくは４０～４００μｍ、特に好ましくは５０～３００μｍである。
【００８３】
本発明の固体高分子電解質用材料あるいは固体高分子電解質膜を用い、燃料電池を得ることができる。
【００８４】
固体高分子電解質用材料あるいは固体高分子電解質膜以外の燃料電池の構成要素としては、特に限定されず、公知のものが広く使用可能であり、たとえばガス拡散電極には、白金触媒微粒子を担持させた導電性のカーボンブラック粉末をＰＴＦＥ、ＦＥＰなどの疎水性樹脂結着剤で保持させた多孔質体のシートが挙げられる。
【００８５】
【実施例】
以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。
【００８６】
合成例１（セグメントＡまたはＣに相当するスルホン酸フルオライド基を有する含フッ素ポリマー鎖の合成）
撹拌機、温度計、圧力計を備えた５００mlのステンレス製のオートクレーブに純水２２５ｇ、式（４）
$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ （４）
で示される乳化剤２５ｇ、式（５）
$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ （５）

で示されるスルホン酸フルオライド基を有する単量体（ＰＦＳＦと略す）５．０ｇと、ジヨウ素化合物Ｉ－（ＣＦ$_2$）$_4$－Ｉの０．１ｇを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、撹拌しながら６０℃に内温を保ち、テトラフルオロエチレンのガスを内圧が１．５kgｆ／cm^{2}Gとなるように仕込んだ。次いで、過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）の０．１％水溶液５．０mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、１．０kgｆ／cm^{2}Gまで低下した時点で、テトラフルオロエチレンガスで１．５kgｆ／cm^{2}Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。テトラフルオロエチレンガスの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが１．５ｇ消費されるごとに前記スルホン酸フルオライド基を有する単量体（ＰＦＳＦ）の２．５ｇを計９回（計２２．５ｇ）圧入して重合を継続し、テトラフルオロエチレンが１５ｇ消費された時点で供給を止めてオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、固形分濃度１３．６％の水性分散体２９３ｇを得た。

【００８７】

この水性分散体の１ｇを取り、凍結させ凝析を行い解凍後、凝析物を水洗、真空乾燥して白色の重合体を得た。

【００８８】

この乾燥後の白色重合体は、パーフルオロベンゼン、ＨＣＦＣ－２２５などのフッ素系溶剤に完全に溶解した。

【００８９】

^{19}Ｆ－ＮＭＲ分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、ＴＦＥ／ＰＦＳＦ＝７４．５／２５．５モル％であった。

【００９０】

ＤＳＣ分析により、結晶融点は観測されなかった。

【００９１】

実施例１（セグメントＢのブロック共重合（Ｂ－Ａ－Ｂ型））

合成例１で用いたのと同様の５００ｍｌオートクレーブに合成例１で得たスルホン酸フルオライド基を有する含フッ素重合体の水性分散体（１３．６％濃度のもの）１２０ｇと純水１２０ｇを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、撹拌を行いながら６０℃に内温を保った。

【００９２】

あらかじめボンベ中で混合調整したテトラフルオロエチレン／パーフルオロプロピルビニルエーテル（ＰＰＶＥと略す）（９７／３モル％）のモノマー混合ガスを内圧が７．５kgｆ／cm^{2}Gになるように圧入した。次いで、過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）の０．１％水溶液３mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、７．０kgｆ／cm^{2}Gまで低下した時点で、上記のモノマー混合ガスで７．５kgｆ／cm^{2}Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返し、テトラフルオロエチレン／ＰＰＶＥモノマー混合ガスを供給した。重合開始より、モノマー混合ガスが７．０ｇ消費した時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、固形分濃度９．５％の水性分散体２４５ｇを得た。ポリマー得量の増加により計算された重合体全体に対するセグメントＢの比率、すなわち

｛（後重合で得られたポリマー得量）－（仕込んだポリマー量）｝÷

（後重合で得られたポリマー得量）×１００＝３０％であった。

【００９３】

得られた水性分散体を凍結凝析し、析出したポリマーを水洗、乾燥して白色重合体を得た。

【００９４】

得られた重合体は、パーフルオロベンゼン、ＨＣＦＣ－２２５などのフッ素系溶剤に不溶性となった。

【００９５】

^{19}Ｆ－ＮＭＲ分析により、このセグメント化ポリマー全体のモノマー単位組成は、ＴＦＥ

／ＰＦＳＦ／ＰＰＶＥ＝８５．１／１３．９／１．０モル％であった。
【００９６】
ＤＳＣ分析によって、後重合によって付加されたセグメントＢに由来する結晶融点が３０３℃に観測された。
【００９７】
実施例２（セグメントＢのブロック共重合（Ｂ－Ａ－Ｂ型））
実施例１と同様に５００ｍｌオートクレーブに合成例１で得た水性分散体（１３．６％濃度のもの）１２０ｇと水１２０ｇを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、撹拌を行いながら６０℃に内温を保った。
【００９８】
あらかじめボンベ中で混合調整したテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（９７／３モル％）のモノマー混合ガスを内圧が６．０kgｆ／cm^2Gとなるように圧入した。次いで、過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）の０．１％水溶液１．５mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、５．５kgｆ／cm^2Gまで低下した時点で、上記のモノマー混合ガスで６．０kgｆ／cm^2Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返し、テトラフルオロエチレン／ＰＰＶＥモノマー混合ガスを供給した。重合開始より、モノマー混合ガスが３．３ｇ消費した時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、固形分濃度７．９％の水性分散体２４９ｇを得た。ポリマー得量の増加により計算された重合体全体に対するセグメントＢの比率、すなわち
｛（後重合で得られたポリマー得量）－（仕込んだポリマー量）｝÷
（後重合で得られたポリマー得量）×１００＝１７％であった。
【００９９】
得られた水性分散体を凍結凝析し、析出したポリマーを水洗、乾燥して白色重合体を得た。
【０１００】
得られた重合体は、パーフルオロベンゼン、ＨＣＦＣ－２２５などのフッ素系溶剤に不溶性となった。
【０１０１】
^{19}Ｆ－ＮＭＲ分析により、このセグメント化ポリマー全体のモノマー単位組成は、ＴＦＥ／ＰＦＳＦ／ＰＰＶＥ＝８１．８／１７．７／０．５モル％であった。
【０１０２】
ＤＳＣ分析によって、後重合によってセグメントＢに由来する結晶融点が３０１℃に観測された。
【０１０３】
実施例３（当量数、含水率及び動的粘弾性の測定）
実施例１で得たスルホン酸フルオライド基（－SO_2F）を有する含フッ素セグメント化ポリマーを用いて、以下に示す通り加水分解しスルホン酸基（－SO_3H基）に変換した後、当量数、含水率及び動的粘弾性を測定した。結果を表１に示す。
【０１０４】
(1) －SO_2F基の加水分解
実施例１で得た白色固体を２５％ＮａＯＨ水溶液に完全に浸し、９０℃で８時間放置した。次いで固体を６Ｎ－ＨＣｌ水に室温で４時間浸漬させた後、１１０℃で６時間乾燥させた。
【０１０５】
(2) 当量数の測定
当量数は、塩基１当量（例えば水酸化ナトリウム１当量）を完全に中和させるのに必要なポリマーの重量（ｇ）を表している。上記加水分解、乾燥後の含フッ素セグメント化ポリマーの所定量を用い、過剰のＮａＯＨ水溶液でポリマー中のSO_3H基を完全に中和させた後の過剰分のＮａＯＨの量を０．１Ｎ－ＨＣｌ水で滴定し、中和に関与したＮａＯＨの

当量数を算出し（逆滴定）、さらに当量数を算出した。
【０１０６】
さらに、実施例１のポリマーを用いて以下のようにフィルムを作成し、含水率及び得られた含水フィルムの動的粘弾性を測定した。
【０１０７】
(3) フィルムの作成
実施例１で得た－SO_2F基を有する含フッ素セグメント化ポリマーを１００ｍｍφの金型に入れ、３５０℃に設定したプレス機にセットし、予熱２０分間行ったのち、７０kg／cm^2で１分間圧縮成形を行い、厚さ０．２ｍｍのフィルムを得た。得られた－SO_2F基を有するフィルムを前述の（１）と同様の操作を行い加水分解、乾燥を行った。
【０１０８】
(4) 含水率の測定
（３）で得た乾燥フィルムを沸騰した純水中に浸し、３０分間放置した。フィルム表面に付着した水滴を拭い、重量（W_1）を測定した後、１１０℃で１６時間乾燥し、重量（W_2）を測定した。
【０１０９】
含水率を、$\Delta W = 100 \times (W_1 - W_2) / W_2$（％）より算出した。
【０１１０】
(5) 動的粘弾性の測定による引張弾性率の算出
（３）で得たフィルムを（４）と同様な方法で含水させた。含水操作後直ちに、約３５×５ｍｍの短冊状に切断し、レオメトリック社製の粘弾性測定装置ＲＳＡ－２にセットし、周波数１Ｈｚにて各温度で引張弾性率を測定した。結果を表１及び図２に示した。
【０１１１】
実施例４（当量数、含水率の測定）
実施例２で得たスルホン酸フルオライド基（－SO_2F基）を有する含フッ素セグメント化ポリマーを用いた以外は実施例３と同様にして加水分解当量数の測定、フィルム作成、及び含水率の測定を行った。結果を表１に示した。
【０１１２】
比較例１
Nafion（登録商標）１１７メンブラン（デュポン社製）（乾燥状態で７ｍｉｌ：約１７０μｍのフィルム）を用いて、実施例３と同様に当量数、含水率及び動的粘弾性の測定を行った。結果を表１及び図２に示す。
【０１１３】
【表１】

	実施例３	実施例４	比較例１
被験サンプル	実施例１	実施例２	Nafion117
セグメントＢの融点(℃)	３０３	３０１	－
セグメントＢの含有率(wt.%)	３０	１７	－
当量数	１０９０	９９０	－
含水率（%）	２８	３０	３２
引張弾性率(dyn/cm^2)			
２５℃	1.7×10^9	－	2.7×10^9
５０℃	2.4×10^9	－	2.5×10^9
１１０℃	1.0×10^9	－	1.6×10^8
１５０℃	3.9×10^8	－	溶融
２００℃	2.1×10^8	－	溶融

実施例５（セグメントＤのブロック共重合；Ｄ－Ｃ－Ｄ型）

実施例１と同様に５００ｍｌオートクレーブに合成例１で得た水性分散体（１３．６％濃度のもの）１２０ｇと純水１２０ｇを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、撹拌を行いながら６０℃に内温を保った。

【０１１４】

テトラフルオロエチレンガスを内圧１．５kgｆ／cm^{2}Gとなるように圧入した。次いで、過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）の０．１％水溶液１．５mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、１．０kgｆ／cm^{2}Gまで低下した時点で、上記のモノマー混合ガスで１．５kgｆ／cm^{2}Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。テトラフルオロエチレンガスの供給を続けながら、重合開始よりテトラフルオロエチレンガスが１．２ｇ消費されるごとに前記スルホン酸フルオライド基を有する単量体（ＰＦＳＦ）の０．５ｇを計９回（計４．５ｇ）圧入して重合を継続し、テトラフルオロエチレンが１２ｇ消費された時点で供給を止めてオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、固形分濃度１３．０％の水性分散体２５７ｇを得た。

【０１１５】

ポリマー得量の増加により計算された重合体全体に対するセグメントＤの比率、すなわち｛（後重合で得られたポリマー得量）－（仕込んだポリマー量）｝÷（後重合で得られたポリマー得量）×１００＝５１．１％であった。

【０１１６】

得られた水性分散体を実施例１と同様に凍結凝析、水洗、乾燥して白色固体を分離した。

【０１１７】

得られた白色固体は、パーフルオロベンゼン、ＨＣＦＣ－２２５などのフッ素系溶剤に不溶性となった。

【０１１８】

^{19}Ｆ－ＮＭＲ分析により、このセグメント化ポリマー全体のモノマー単位組成は、ＴＦＥ／ＰＦＳＦ＝８５／１５モル％であった。

【０１１９】

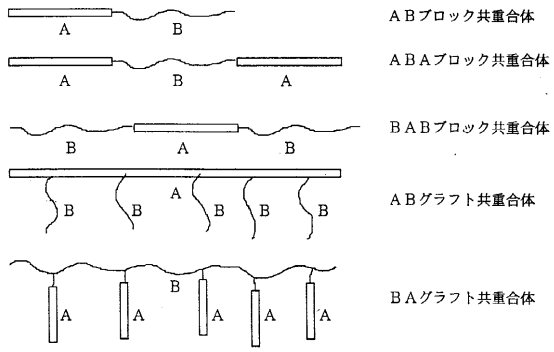
上記ポリマー組成と使用した合成例１のポリマー組成から算出されるセグメントＤのモノマー単位組成は、ＴＦＥ／ＰＦＳＦ＝９２／８モル％であった。

【０１２０】

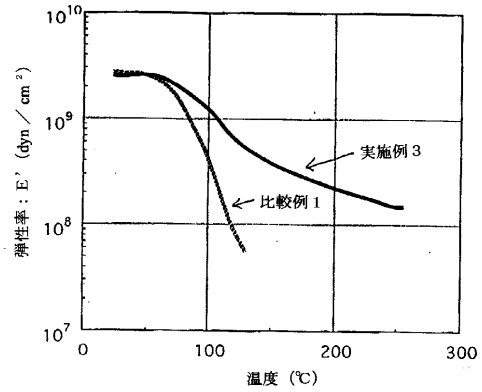
ＤＳＣ分析によって、後重合によってセグメントＤに由来する結晶融点が２８５℃に観測された。

【０１２１】
上記乾燥ポリマーを加水分解したものの当量数は、１０４０であった。
【図面の簡単な説明】
【図１】セグメント化ポリマー鎖Ａとセグメント化ポリマー鎖Ｂを合せ持つポリマーを示す概念図である。
【図２】実施例３及び比較例１のポリマーの温度と弾性率の関係を示すグラフである。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(74)代理人 100099911
弁理士 関 仁士
(74)代理人 100108084
弁理士 中野 睦子
(74)代理人 100109438
弁理士 大月 伸介
(74)代理人 100109427
弁理士 鈴木 活人
(72)発明者 荒木 孝之
大阪府摂津市西一津屋１番１号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者 岡 憲俊
大阪府摂津市西一津屋１番１号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者 田中 義人
大阪府摂津市西一津屋１番１号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者 中村 隆之
大阪府摂津市西一津屋１番１号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者 清水 哲男
大阪府摂津市西一津屋１番１号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特表平０８－５１２３５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０２０７１０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２６０１８４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 8/02
H01B 1/00- 1/24
C08J 5/22