

JAERI-M  
5228

放射線重合ポリエチレンを用いた  
イオン交換樹脂の試作

1973年4月

須郷 高信・町 末男・武久 正昭

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

放射線重合ポリエチレンを用いたイオン交換樹脂の試作

日本原子力研究所高崎研究所 第二開発室

須郷 高信・町 末男・武久 正昭

(1973年3月12日受理)

100°C以下での放射線重合によって作られた微粉末状のポリエチレンは非常に大きい比表面積をもっている。

本報告は、この比表面積の大きいポリエチレンを原料としたイオン交換樹脂の試作結果に関するものである。

ポリエチレンにスチレンをグラフト重合して得られたグラフト物をスルホン化することによってイオン交換能を有する樹脂が得られることが明らかになった。このようにして得られた試作イオン交換樹脂の交換容量は市販の交換樹脂と同程度である。またイオン交換速度は市販の一般品より優れており液体クロマトグラフ用交換樹脂と同程度である。

Ion-exchange Resin from the Radiation-polymerized  
Polyethylene

Takanobu SUGO, Sueo MACHI, and Masaaki TAKEHISA  
Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

( Received March 12, 1973 )

Polyethylene produced by  $\gamma$ -radiation below its melting point has extremely large specific surface area. To utilize this property, studies have been made on the production of an ion exchange resin from it.

The process is through two steps, i.e. radiation grafting of styrene onto the polyethylene, and sulfonation of the grafted polyethylene.

The ion-exchange resin obtained has similar exchange capacity to those of normal-grade, commercial ion-exchange resins, and the exchange rate is higher, approaching to that of a liquid chromatograph-grade resin.

## 目 次

1. ま 兎 が き	1
2. イオン交換樹脂の製造方法	1
2.1 製造方法の概要	1
2.2 幹ポリエチレンの特性	1
2.3 放射線照射によるラジカル生成および架橋	2
2.4 ポリエチレンへのスチレンのグラフト共重合	11
2.4.1 重合方法	11
2.4.2 グラフト重合の結果	11
2.4.2.1 気相グラフト重合の結果	11
2.4.2.2 液相グラフト重合の結果	15
2.5 ポリエチレンのスルホン化	15
3. 試作イオン交換樹脂の性能	18
3.1 性能試験方法	18
3.1.1 試料調整	18
3.1.2 イオン交換容量測定	18
3.1.3 耐熱性の測定	18
3.1.4 充填密度測定	18
3.1.5 含水率測定	18
3.1.6 使用可能 pH 範囲の測定	18
3.1.7 流動抵抗測定	18
3.2 性能試験結果および検討	19
4. 試作イオン交換樹脂の実用性	23
4.1 微粉末交換樹脂の用途	23
4.2 製造プロセスと経済性	23
5. 結 言	25

## 1. ま え が き

高崎研究所第二開発室では、エチレンの放射線重合に関する開発研究が進められており、すでに製造技術がほぼ確立され、連続的なポリエチレンの製造が可能となっている。

放射線重合ポリエチレンには従来法のパリエチレンに見られない次のような特徴がある。

- (1) 触媒を全く使用しないため純粋なポリエチレンが得られる。
- (2) 低温で沈殿系（折出系）重合が行なわれるため、ポリマーは微粉末状で得られる。
- (3) 比表面積が著しく大きく、かつ重合条件により、比表面積のコントロール可能である。<sup>1)</sup>
- (4) 多量の微細孔が存在する。
- (5) 常温塑性加工が可能である。<sup>2)</sup>
- (6) 結晶化が重合と同時に進行するためポリマーは特異な結晶形態をしている。<sup>3) 4)</sup>
- (7) 分子鎖中に短鎖分岐は少なく、また若干の長鎖分岐が存在する。<sup>5) 6)</sup>

これらの特徴を生かし放射線重合ポリエチレンの用途を開発することが重要な課題となっている。

本報告は主に(2)から(5)の特徴を利用し、交換速度および、交換容量の大きいイオン交換樹脂を作ることを目的とした研究の結果をまとめ、実用化の可能性等について検討したものである。

## 2. イオン交換樹脂の製造方法

### 2.1 製造方法の概要

今回試みた製造方法はポリエチレンを幹にしてスチレンをグラフト重合するプロセスと、そのグラフト共重合物をスルホン化するプロセスから成る。

まず幹ポリエチレン中にラジカルを生成すると同時に架橋効果による耐薬品性、機械的性質の改善を目的として電子線照射を行なった。照射したポリエチレンに対し気相および液相でスチレンのグラフト重合を行なった。

液相グラフト共重合の場合は副生成物のポリスチレンを分離したのち、気相グラフト重合物はそのまま発煙硫酸によりスルホン化を行なった。これを充分水洗して陽イオン交換樹脂を得た。

### 2.2 幹ポリエチレンの特性

放射線重合ポリエチレンはいくつの特徴をもっているが、イオン交換樹脂製造に効果があると考えられる特徴をまとめた。

- (1) エチレンの放射線重合は生成物の融点以下で行なわれること、触媒を用いないので、触媒断片の除去を必要としないなどの理由から重合結晶化で得られた微粉末そのままで使用できる。電子顕微鏡観察の結果によれば微粉末の粒子は0.1～1 $\mu$ 程度の微粒子の集合体である。(図1)また、沈降法で測定した粒度分布は図2に示すとおりである。粒度分布はほぼ対数正

## 1. ま え が き

高崎研究所第二開発室では、エチレンの放射線重合に関する開発研究が進められており、すでに製造技術がほぼ確立され、連続的なポリエチレンの製造が可能となっている。

放射線重合ポリエチレンには従来法のポリエチレンに見られない次のような特徴がある。

- (1) 触媒を全く使用しないため純粋なポリエチレンが得られる。
- (2) 低温で沈澱系（折出系）重合が行なわれるため、ポリマーは微粉末状で得られる。
- (3) 比表面積が著しく大きく、かつ重合条件により、比表面積のコントロール可能である。<sup>1)</sup>
- (4) 多量の微細孔が存在する。
- (5) 常温塑性加工が可能である。<sup>2)</sup>
- (6) 結晶化が重合と同時に進行するためポリマーは特異な結晶形態をしている。<sup>3) 4)</sup>
- (7) 分子鎖中に短鎖分岐は少なく、また若干の長鎖分岐が存在する。<sup>5) 6)</sup>

これらの特徴を生かし放射線重合ポリエチレンの用途を開発することが重要な課題となっている。

本報告は主に(2)から(5)の特徴を利用し、交換速度および、交換容量の大きいイオン交換樹脂を作ることを目的とした研究の結果をまとめ、実用化の可能性等について検討したものである。

## 2. イオン交換樹脂の製造方法

### 2.1 製造方法の概要

今回試みた製造方法はポリエチレンを幹にしてスチレンをグラフト重合するプロセスと、そのグラフト共重合物をスルホン化するプロセスから成る。

まず幹ポリエチレン中にラジカルを生成すると同時に架橋効果による耐薬品性、機械的性質の改善を目的として電子線照射を行なった。照射したポリエチレンに対し気相および液相でスチレンのグラフト重合を行なった。

液相グラフト共重合の場合は副生成物のポリスチレンを分離したのち、気相グラフト重合物はそのまま発煙硫酸によりスルホン化を行なった。これを充分水洗して陽イオン交換樹脂を得た。

### 2.2 幹ポリエチレンの特性

放射線重合ポリエチレンはいくつの特徴をもっているが、イオン交換樹脂製造に効果があると考えられる特徴をまとめた。

- (1) エチレンの放射線重合は生成物の融点以下で行なわれること、触媒を用いないので、触媒断片の除去を必要としないなどの理由から重合結晶化で得られた微粉末そのままで使用できる。電子顕微鏡観察の結果によれば微粉末の粒子は $0.1 \sim 1 \mu$ 程度の微粒子の集合体である。(図1)また、沈降法で測定した粒度分布は図2に示すとおりである。粒度分布はほぼ対数正

規分布であり、重合温度が高いほど粒径は小さい。

(2) 窒素吸着から求めた比表面積は著しく大きく従来法の市販ポリエチレン ( $0.1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) と比較して10倍から100倍である。図2および図3に示すように粉体特性は重合条件を変えることにより変化し、したがって用途に合わせたものを製造することが可能である。

(3) 沈澱系で生成した放射線重合ポリエチレンは多数の微細孔を有する。放射線重合ポリエチレンおよび市販微粉末ポリエチレンの細孔分布を図4に示す。放射線重合ポリエチレンの細孔径分布は数  $10 \text{ \AA}$  にピークをもち、全細孔量は  $0.4 \text{ cc/g}$  であって市販粉末ポリエチレンの  $0.004 \text{ cc/g}$  に比べ100倍も多孔質である。

(4) 放射線重合ポリエチレンは常温塑性加工が可能である。<sup>2)</sup> この性質を生かすとマット状のイオン交換樹脂を製造できる可能性もある。

### 2.3 放射線照射によるラジカル生成および架橋

放射線グラフト重合に用いられる線源の代表的なものは  $\text{Co-60}$  と電子線加速器がある。以下の理由から今回は電子線加速器を利用した。

- (1) 高線量率であり、短時間照射ですむ。
- (2) 線量率が著しく高いため過酸化物の生成が少ない。<sup>7)</sup>
- (3) 照射が短時間のため捕捉ラジカル濃度の減衰が少ない。<sup>11)</sup>

一方照射の方法には前照射法と同時照射法の二つがある。照射法の選定は目的により異なるが今回は前照射法を採用した。前照射法の主な利点は次のことが考えられる。

(1) 照射温度と重合温度が独立に選定可能である。照射中にはラジカルの生成と減衰が平行しておこるので捕捉ラジカル濃度を高く保つためには照射を低温で行なうほど良い。理想的にはラジカル減衰のほとんど起らないマイナス数10度以下が望ましい。図5に示すように重合温度が一定でも照射温度によりグラフト率が変化する。<sup>8)</sup> 照射温度が高いほどグラフト率は低く、その温度効果は空气中照射ほど大きい。

- (2) 空气中照射が可能である。
- (3) モノマーの単独重合を少くすることができる。

一方、前照射法には次のような欠点がある。

(1) 照射終了から反応開始までの間にラジカルの失活が生ずる。そのため例えば図6に示すように放置時間が長くなるにつれグラフト率が低下する。<sup>9)</sup> (2) 捕捉ラジカル濃度は照射雰囲気により異なる。<sup>8)</sup> 例えば、図7に示したが捕捉ラジカル濃度は真空中照射と空气中照射では著しく異なる。

空气中照射による放射線重合ポリエチレンの捕捉ラジカル濃度を表1に示す。<sup>10)</sup> 放射線重合ポリエチレンの捕捉ラジカル濃度は表面積が大きいほど低い傾向にある。この理由は表面積が捕捉ラジカルの失活速度に大きく影響しているためである。<sup>11)</sup>

同時照射法の大きな利点は捕捉ラジカルの失活が少ないことであり、欠点は一般に単独重合物の生成が多いことである。照射方法の選定には種々の条件を考慮し、目的に合った方法を採用すべきである。

今回は上記の(1)(2)(3)の利点を生かすため前照射方法を採用した。



表1 電子線照射による捕捉ラジカル濃度

ポリエチレン	比表面積 <sup>a)</sup> m <sup>2</sup> /g	結晶化度 <sup>b)</sup> %	ラジカル濃度 <sup>c) 10)</sup> Spin/g
P - 3	116	78	$2.4 \times 10^{17}$
P - 12	47	62	$5.3 \times 10^{17}$
High Dens. P.E	1.4	78	$7.0 \times 10^{17}$

a) BET法から算出

b) X線回折より算出

c) 空气中, 室温, 3 Mrad 照射

イオン交換樹脂は適度の架橋構造を有する必要がある。従来のポリスチレンベースのイオン交換樹脂は溶媒の膨潤効果等を少なくするため充分架橋しなければならないが、ポリエチレンは有機溶媒に対して比較的強いのでわずかな架橋ですむことが予想される。

Charlesby はポリエチレンなどの放射線架橋について詳細に検討している。<sup>12) 13)</sup> Charlesby の理論から求めた架橋の確率およびG値は表2のように報告されている。

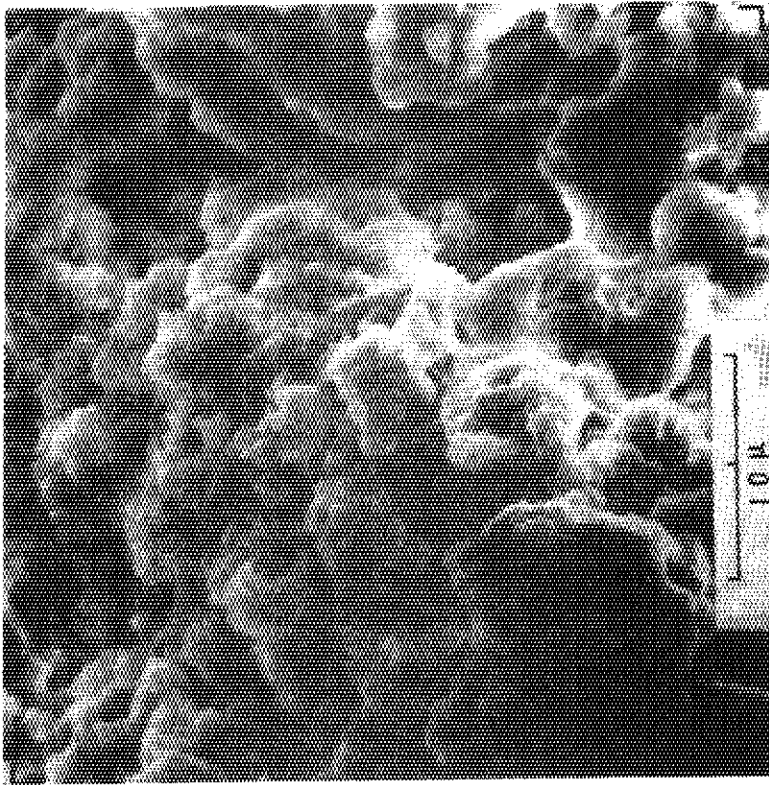
表2 真空中で照射した場合の架橋の確率およびG値<sup>12)</sup>

種類	分子量	架橋の確率 rad <sup>-1</sup>	主鎖切断の確率 rad <sup>-1</sup>	架橋の G 値
直鎖状ポリエチレン	$1.0 \times 10^4$	$1.17 \times 10^{-10}$	$0.35 \times 10^{-10}$	2.05
直鎖状ポリエチレン	$1.7 \times 10^4$	$1.18 \times 10^{-10}$	$0.35 \times 10^{-10}$	2.2
分岐状ポリエチレン	$4.5 \times 10^4$	$0.77 \times 10^{-10}$	$0.23 \times 10^{-10}$	1.5
分岐状ポリエチレン	$5.8 \times 10^4$	$0.80 \times 10^{-10}$	$0.24 \times 10^{-10}$	5.88

図8に示すように照射の温度が高いほど架橋の効率は良いが、一方ラジカルの消失速度が高くなり、グラフト重合の効率が低下するのでこの点を考慮して照射温度を選定する必要がある。<sup>14)</sup> 照射の雰囲気は真空中が最も良いが、窒素等の不活性ガスを添加してもよい。一般に放射線架橋によるゲル化度を50%以上にするには10~20 Mradの照射が必要である。

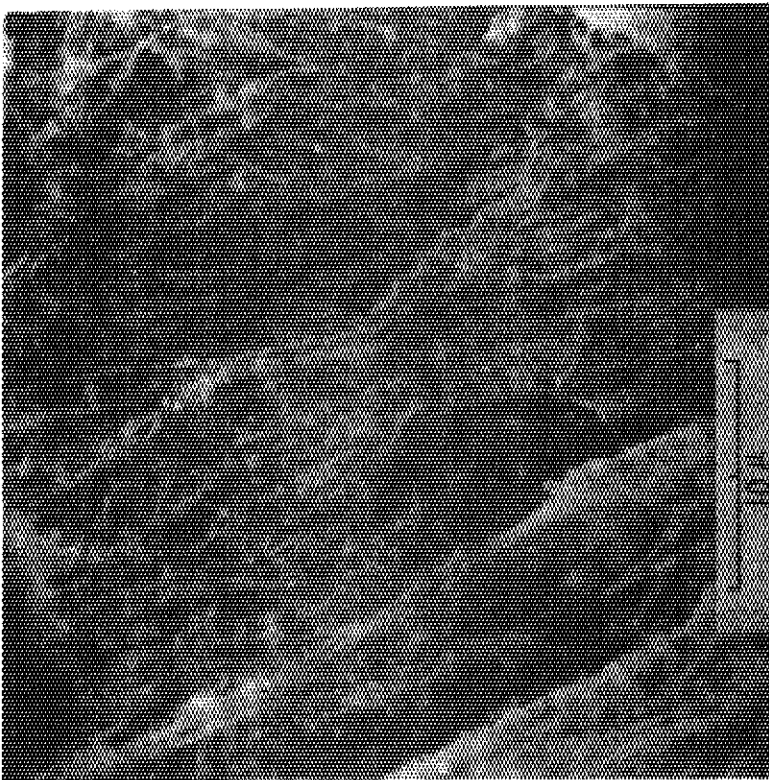
本報におけるイオン交換樹脂原料の試作は下記の照射条件で行なった。

照射方法	空气中前照射
照射温度	室温
線量率	0.1 Mrad/sec
全線量	10~50 Mrad



P-3

30°C バルク重合物



P-31

図1 放射線重合ポリエチレンの走査電子顕微鏡写真

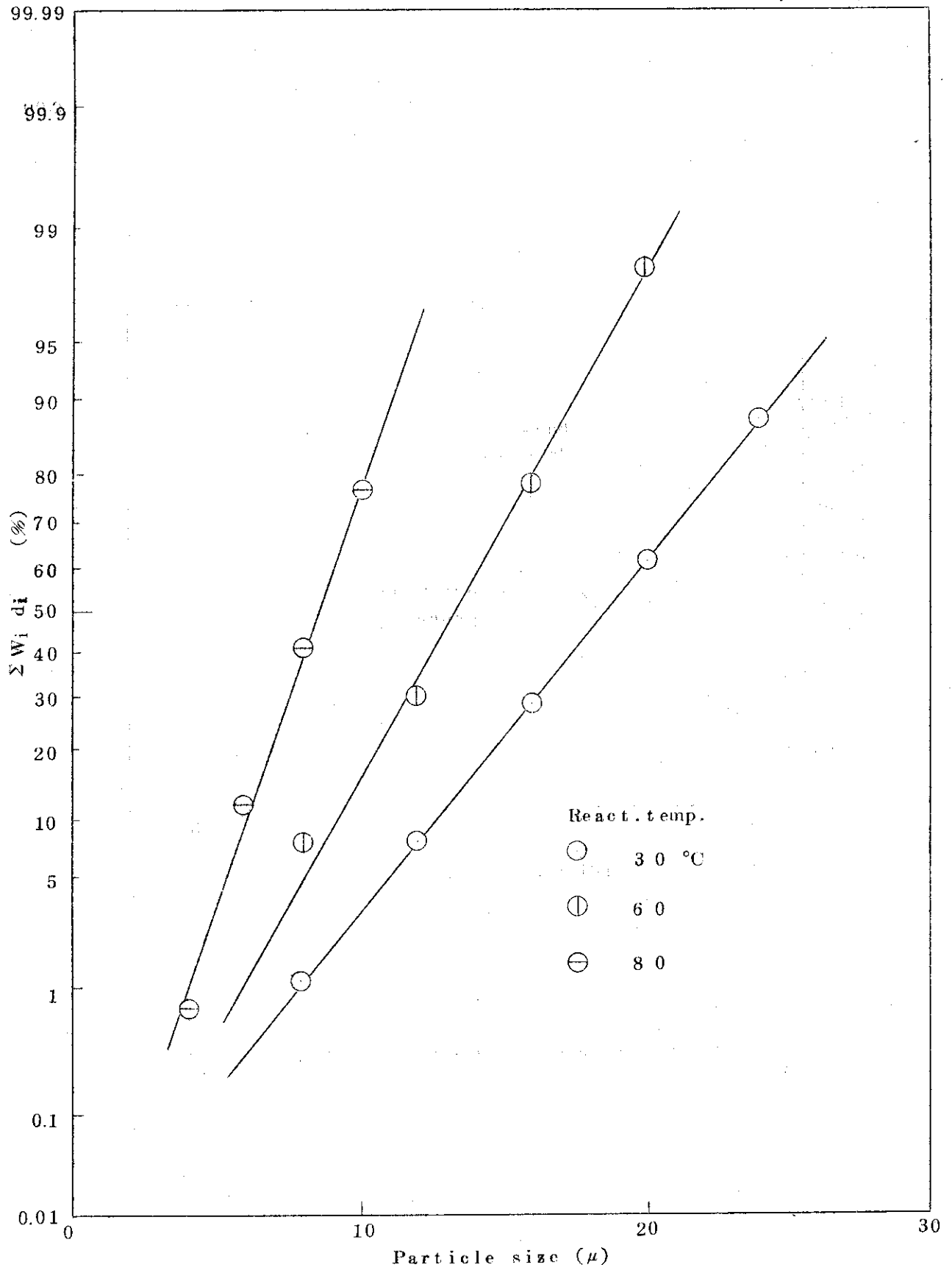


図2 放射線重合ポリエチレンの粒径分布

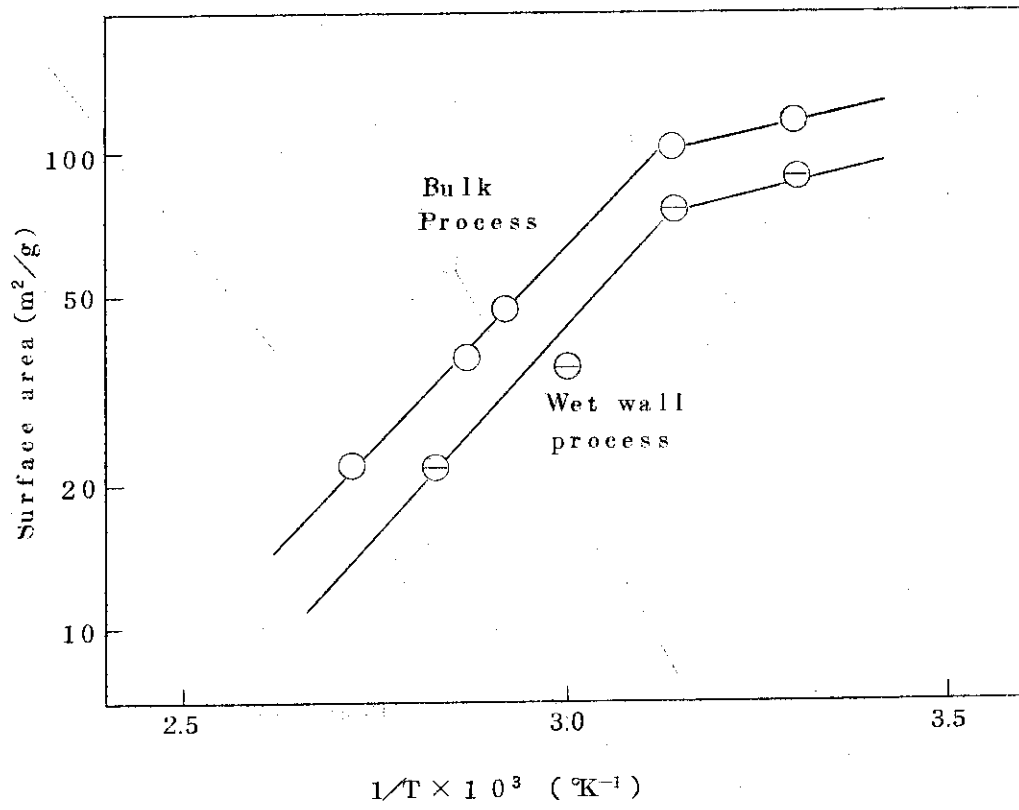


図3 放射線重合ポリエチレンの比表面積と重合温度の関係

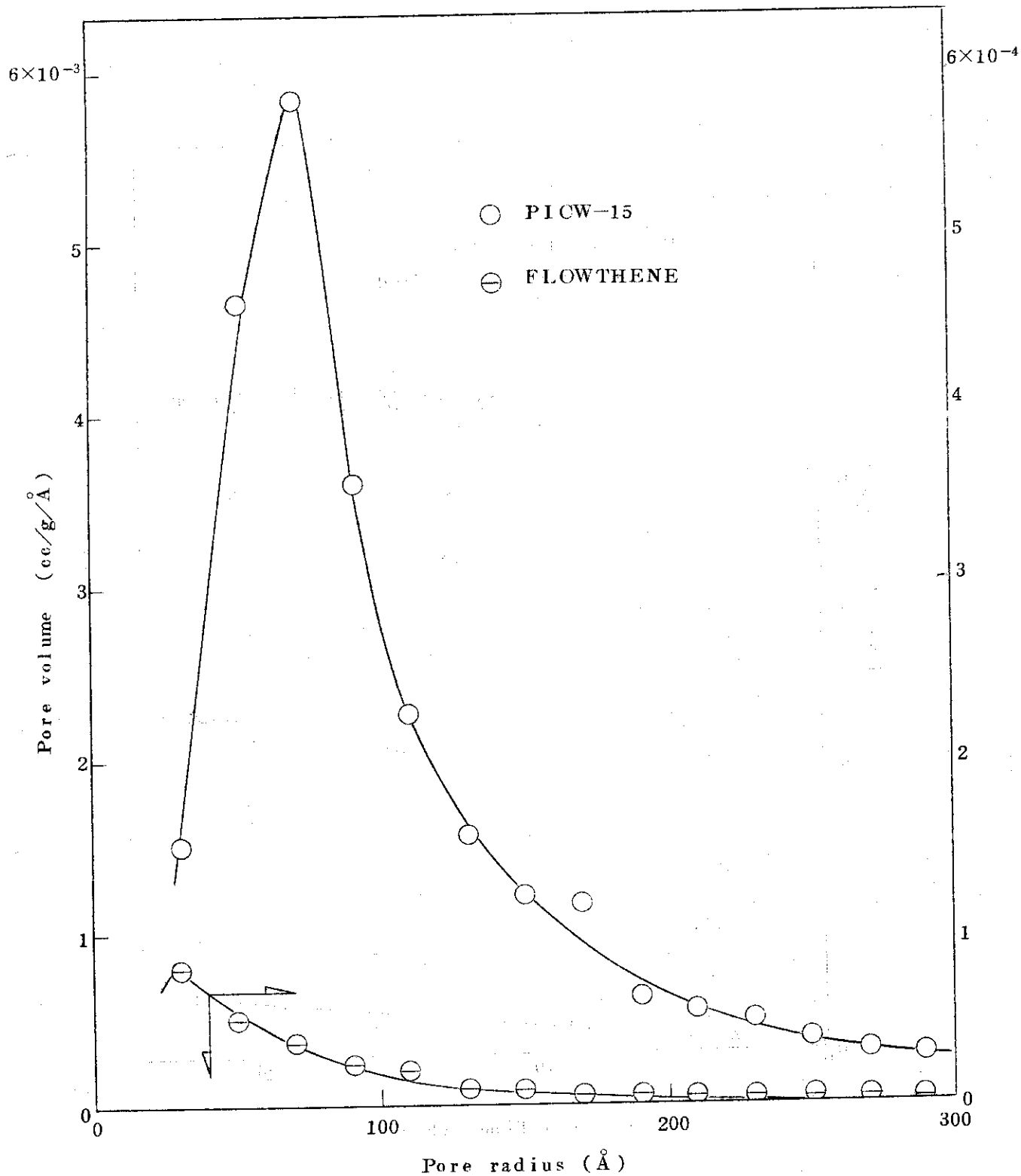


図4 窒素の吸脱着法から測定した細孔分布

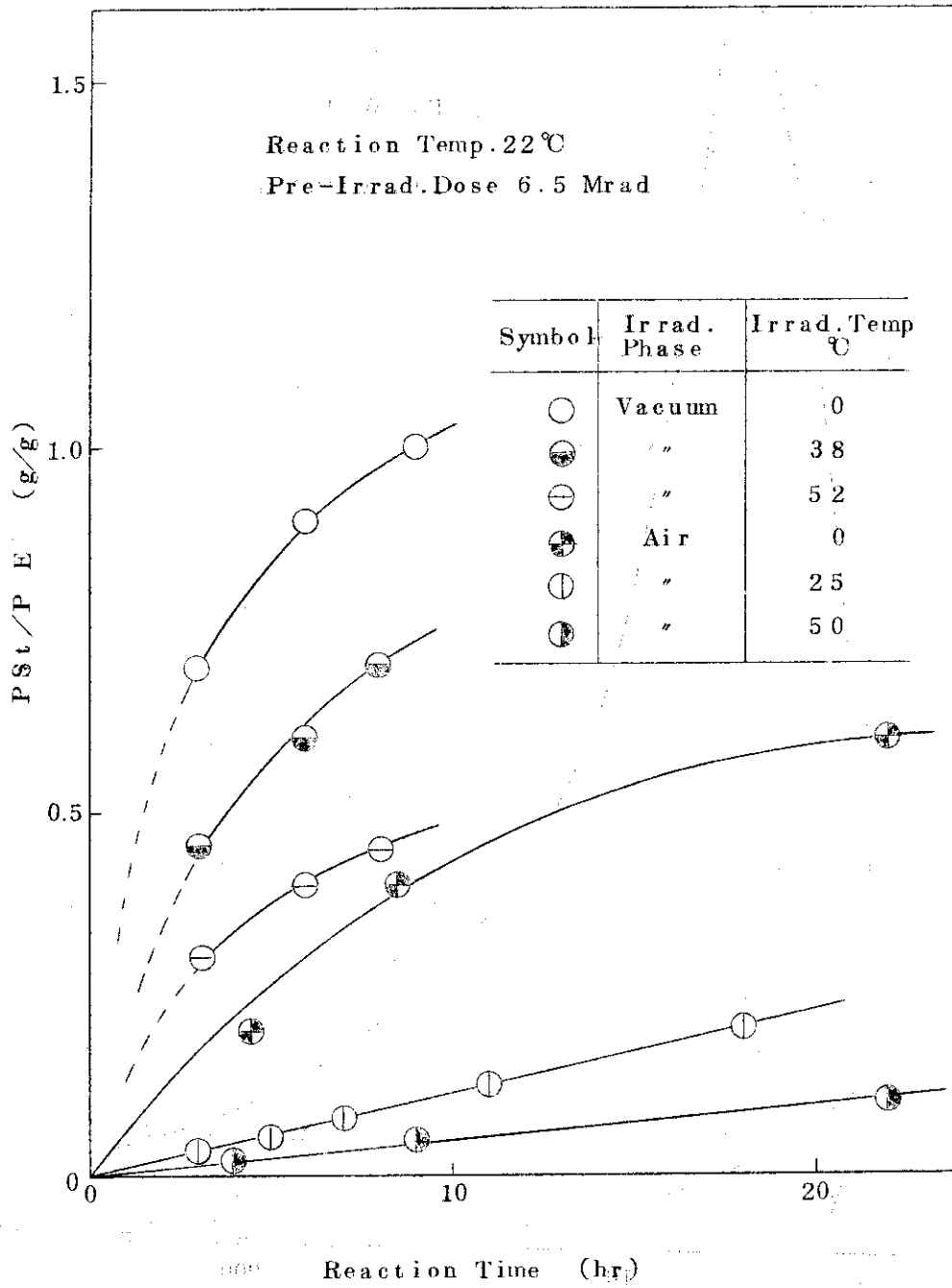


図5 グラフト反応におよぼす前照射温度の影響<sup>8)</sup>

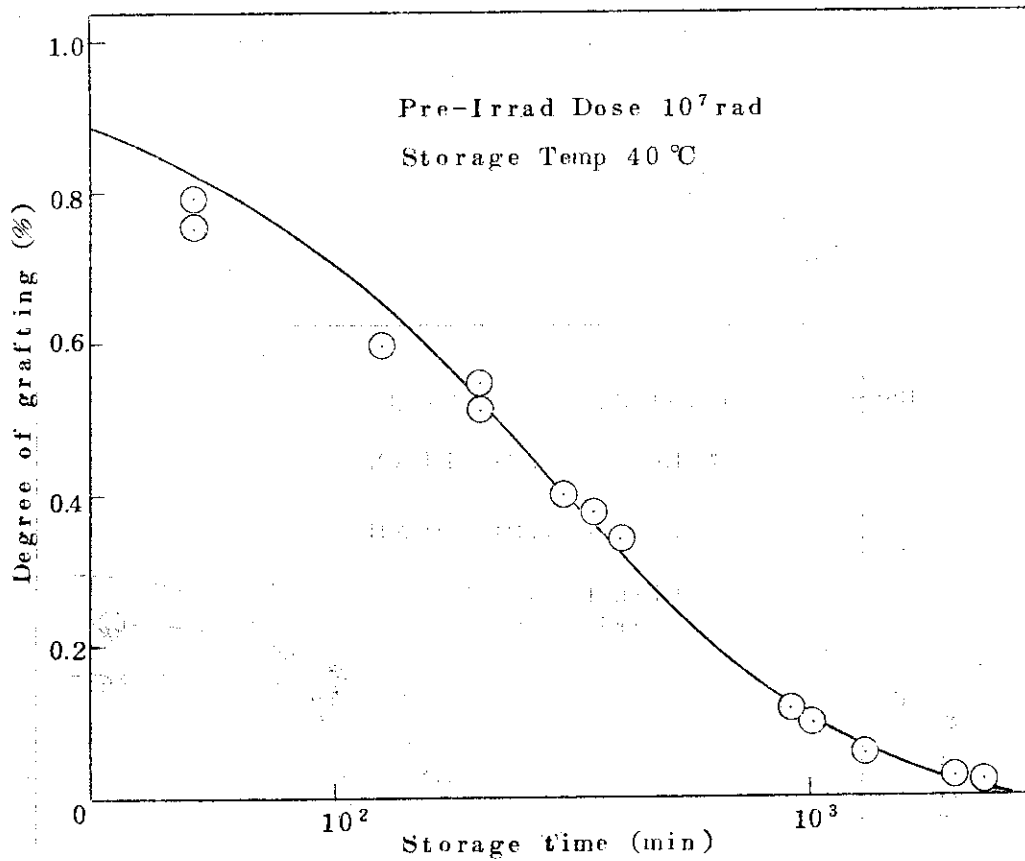


図6 凍結ラジカルの空气中放置による減衰<sup>9)</sup>

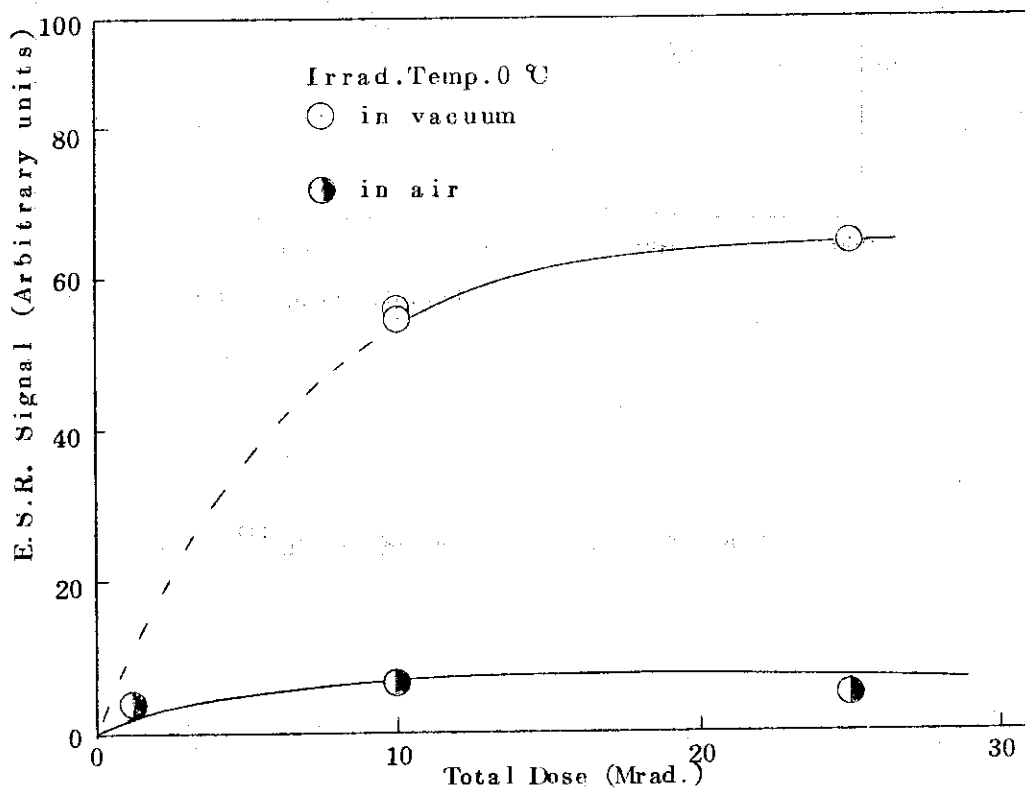


図7 被照射ポリエチレン中の捕捉ラジカル量に  
およぼす照射雰囲気の効果<sup>8)</sup>

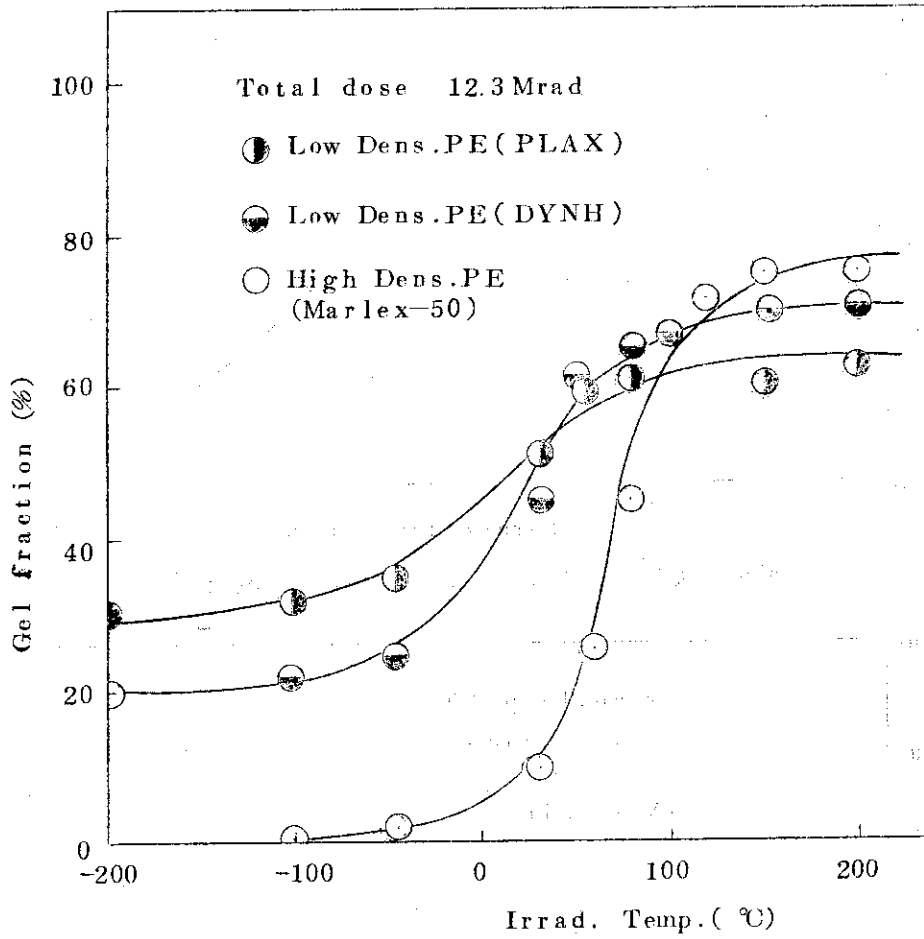


図8 照射温度によるゲル分率の変化<sup>14)</sup>



## 2.4 ポリエチレンへのスチレンのグラフト重合

### 2.4.1 重合方法

気相重合；重合は前照射したポリエチレンとスチレンモノマーを図9に示すようなガラス製セルに入れて行なった。モノマーを $10^{-5}$ mmHgの真空下での凍結、融解法で脱気したのちセルを所定温度に保って反応を開始した。ポリエチレンの前照射から重合開始までの時間は20～25分とした。所定時間反応させた後、モノマーを凍結させ、 $10^{-2}$ mmHg程度まで脱気してポリマーへの吸着モノマーを除去した後空気を導入して重合を停止させた。

典型的な気相グラフト重合の場合、ベンゼンで24時間抽出可能なホモポリマーの生成量は3wt%以下であった。したがって以後ホモポリマーの生成は無視し、グラフト率は重合停止後の重量増加率から算出した。

液相重合；重合用セルは気相重合と同様図9に示すものを使用した。重合開始はモノマーを脱気したのちポリエチレン側に移動させて所定温度にすることによりおこなった。重合停止は空気を導入したのち、ポリマーをベンゼンで洗浄する方法で行なった。グラフト率は単独重合物をベンゼンで抽出した後乾燥し、ポリマーの重量増加率から算出した。

### 2.4.2 グラフト重合の結果

#### 2.4.2.1 気相グラフト重合の結果

各種ポリエチレンに対する気相重合の結果を表3にまとめた。モノマーの蒸気圧を高くするための重合温度は60°Cとした。

図10は表面積の異なるポリエチレンに対するグラフト率の経時変化を示す。放射線重合ポリエチレンの場合は市販の高密度ポリエチレンよりもグラフト速度が大きいことがわかる。

フィルム状ポリエチレンへのグラフト重合についてはBallantine等<sup>8) 15)</sup>の報告がある。前照射法を用いた場合、グラフト率はポリエチレンの密度と相関関係があり、低温重合の場合は低密度ポリエチレンほどグラフト率が高く、50°C以上の重合では逆に高密度ポリエチレンほどグラフト率が高いと報告している。<sup>8)</sup>この原因は主に捕捉ラジカル濃度およびラジカルの拡散効果で説明されている。しかし図10からわかるように粉末ポリエチレンの場合は密度の低い放射線重合ポリエチレンの方がグラフト率が高くなっている。これは放射線重合ポリエチレンの表面積が著しく大きく、したがって反応の場が大きいことによると考えられる。ポリエチレンの表面積とグラフト反応性については著者等がすでに報告した。<sup>11) 16)</sup>

前照射線量とグラフト率の関係を図11に示した。グラフト率は3Mrad付近までは前照射線量とともにほぼ直線的に増加している。

一方Ballantine等は空气中前照射では0.1～2.62Mradまで照射線量の効果はないと報告している。<sup>8)</sup>この原因は空气中照射により生成ラジカルがパーオキサイドになるためを説明している。著者等の結果は線量率が0.1Mrad/secと著しく高いためポリエチレンの内部への酸素の拡散が不十分であり、その結果パーオキサイドの生成が少ない。<sup>7)</sup>したがってグラフト重合はアリルまたはアルキルラジカルから起っており照射線量の影響が大きい。

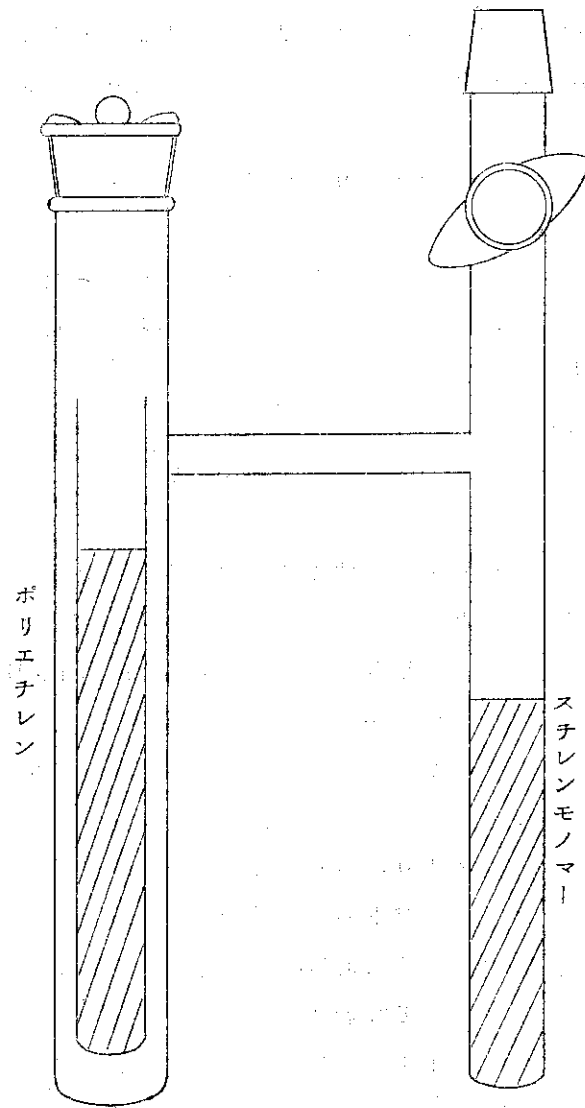


図9 グラフト重合用ガラスセル

表3 ポリエチレンに対するエチレンの放射線気相重合

Run No	Polymer	surface Area m <sup>2</sup> /g	Reaction Temp. °C	Total Dose Mrad	Reaction Time Hr	Degree of Grafting %
111	P-31	9.4	60	3	2	14.4
115	P-31	9.4	60	3	6	31.4
191	P-31	9.4	60	3	7	29.1
135	P-31	9.4	60	1	2.4	6.6
136	P-31	9.4	60	2	2.4	40.7
104	P-31	9.4	60	3	2.4	58.4
101	P-31	9.4	60	5	2.4	93.0
112	P-31	9.4	60	10	2.4	94.0
127	P-2	2.2	60	3	7	14.4
121	P-2	2.2	60	3	1.6	84.7
122	P-2	2.2	60	3	2.4	103.0
132	P-2	2.2	60	2	2.4	68.8
134	P-12	4.7	60	2	2.4	45.7
155	HD-PE	0.5	50	3	2	6.13
116	HD-PE	0.5	60	3	6	21.0
197	HD-PE	0.5	60	3	1.6	33.7
198	HD-PE	0.5	60	3	2.4	40.8
139	HD-PE	0.5	60	1	2.4	6.7
199	HD-PE	0.5	60	5	2.4	62.2
190	HD-PE	0.5	60	10	2.4	63.3

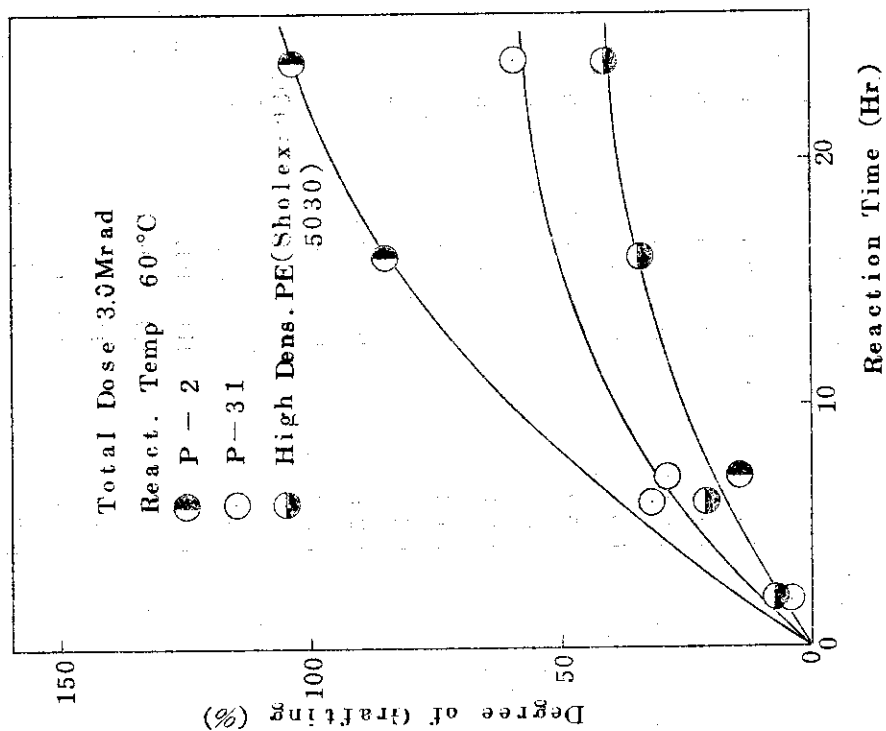
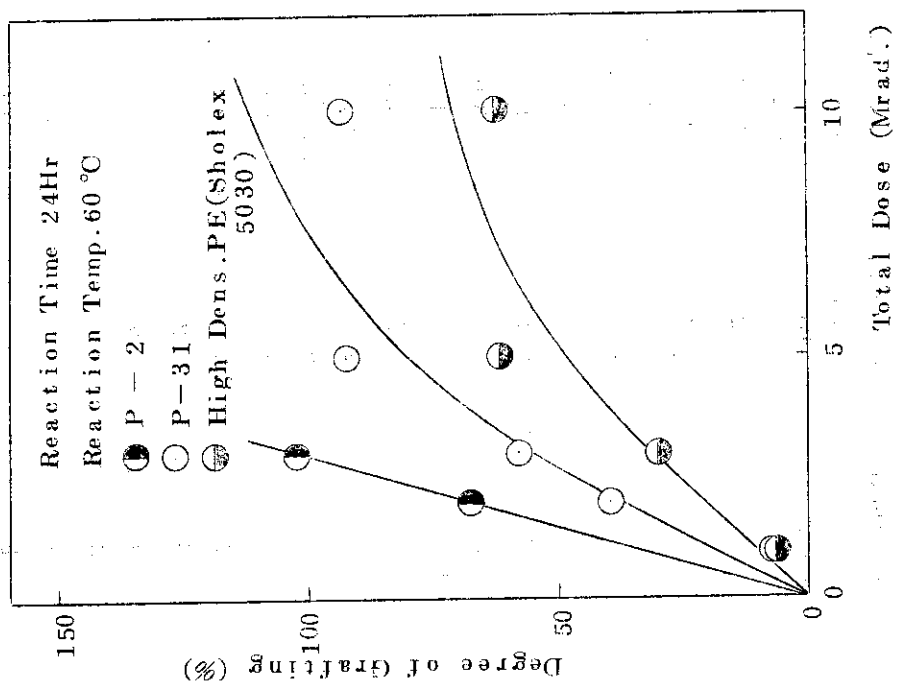


図 1.1 クラフト率に対する照射線量の効果

図 1.0 気相重合におけるクラフト率の経時変化

#### 2.4.2.2. 液相グラフト重合の結果

前照射法による液相重合の結果を表4にまとめた。液相重合の場合は重合時間2時間程度からモノマーの粘度が徐々に高くなり、4～5時間を経過すると流動性がほとんど失われる。このような現象からも連鎖移動によるホモポリマーの生成が明らかである。したがってグラフト率はベンゼンで充分ホモ重合物を除いたのちの重量増加から算出した。

液相グラフト重合における反応時間とグラフト率の関係を図12に示す。グラフト率は3～4時間で100%以上となる。気相重合では10時間でグラフト率は50%以下であり、液相グラフト重合の方が著しくグラフト速度が速い。その理由として次のことが考えられる。

気相重合ではポリマー表面にモノマー蒸気が収着して重合が進行し、ほとんどが表面グラフトである。一方液相重合ではポリマーがモノマーによって膨潤され内部まで均一なグラフト重合が進行する。すなわち気相重合と液相重合とではグラフト重合の場が異なると考えられる。このような現象を利用することにより、ポリマー粒子内のグラフトの場を選ぶことが可能である。

図13に放射線重合ポリエチレンの比表面積とグラフト率の関係を示した。比表面積が小さいほどグラフト率は高い傾向にある。これは、空气中前照射法の場合比表面積が大きいほどラジカルの消失が速く、重合開始時でのラジカル濃度が低いとためと考えられる。<sup>11)</sup>

#### 2.5 ポリエチレンのスルホン化

ポリエチレンをスルホン化する方法としては次のものが考えられる。

- (1) クロルスルホン酸等により直接スルホン化する。
- (2) SO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>およびCl<sub>2</sub>の混合ガスを用い放射線によりスルホン化する。
- (3) ポリエチレンを塩素化してからスルホン化する。
- (4) スチレン等スルホン化しやすいポリマーをグラフトしたものをスルホン化する。

(3)および(4)は濃硫酸か発煙硫酸で簡単にスルホン化することができる。(1)(2)の方法はスルホン化率が高いにもかかわらずイオン交換容量が低かった。この原因はポリマーを溶媒に分散してスルホン化するためマトリックス内へのスルホン化が起り、全体のスルホン基に比べ粒子表面のスルホン基濃度が低いとためと考えられる。しかしグラフト重合等の工程がないためコストダウンの面からも今後の検討の値はある。

本研究におけるスルホン化は(4)の方法によるものとする。スルホン化の手順を次に示す。

まず2ℓの三角フラスコに1.5%発煙硫酸1ℓを取り、グラフトしたポリエチレン50gを入れた。ポリエチレングラフト物は比重が小さいため発煙硫酸と混合しにくいので充分攪拌して分散させポリエチレンが黒色に変化し発煙硫酸にぬれた状態で放置した。発煙硫酸にポリエチレングラフト物を入れると発熱し温度は35℃～40℃となった。ポリエチレングラフト物の変色は数分で起り、60℃に加熱すると一分以内に変色した。ポリマーの変色の均一性は市販粉末ポリエチレンを原料とした場合放射線重合ポリエチレンの方がすぐれていた。市販の高密度ポリエチレンはスチレンのグラフト率が100%以上でも粒子内部に白色の部分があり、一週間発煙硫酸中に放置してもほとんど変らなかった。このことが高密度ポリエチレンの場合グラフト率が高いものを用いても交換容量の低いものしか得られない原因である。

発煙硫酸中に一定時間放置したポリマーをガラスフィルターで濾過し注意して水洗した。充分水洗し濾液が中性になったことを確認したのち交換樹脂試料として試験に供した。

スルホン化度はイオン交換容量で表示した。その結果を第3章で示す。

表4 ポリエチレンに対するスチレンの放射線液相重合

Run No	Polymer	Surface Area m <sup>2</sup> /g	Reaction Temp. °C	Total Dose Mrad	Reaction Time Hr	Degree of Grafting %
204	CW-35	44	20.5	50	1	26.0
207	CW-35	44	20.5	50	2	40.8
203	CW-35	44	20.5	50	3	99.0
206	CW-35	44	20.5	50	4.5	140
210	CW-35	44	20.5	50	7	153
141	P-2	22	0	3	24	194
142	P-12	47	0	3	24	141
144	P-31	94	0	3	24	133
143	P-13	116	0	3	24	121

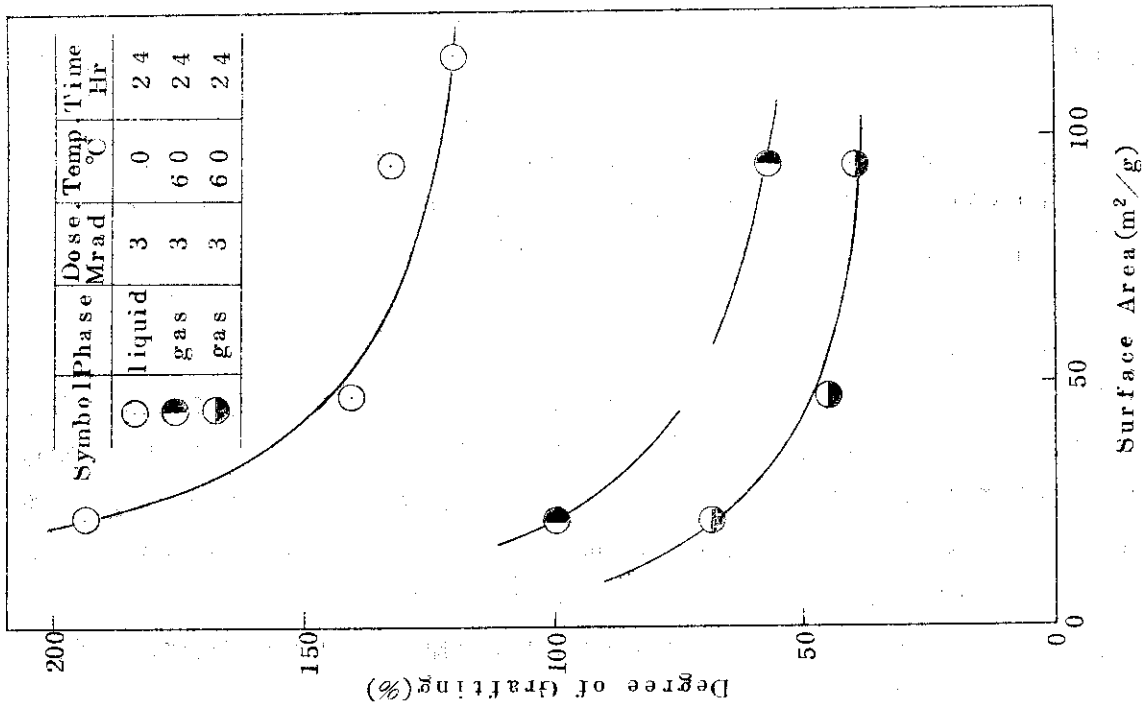


図13 幹ポリエチレンの比表面積とグラフト率の関係

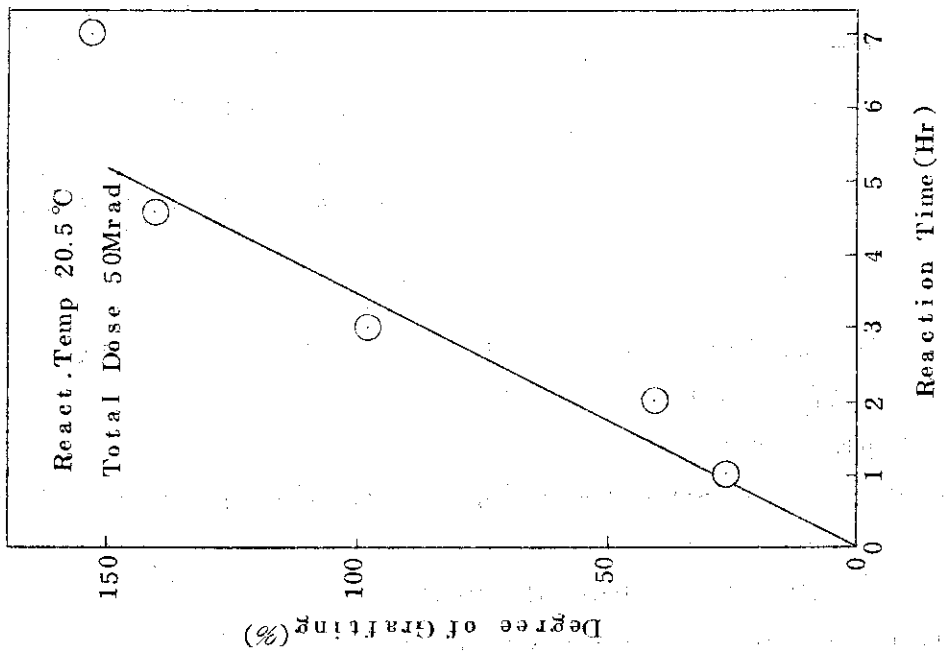


図12 液相重合におけるグラフト率の経時変化

### 3 試作イオン交換樹脂の性能

#### 3.1 性能試験方法

##### 3.1.1 試料調整

試料調整は下記の方法で行なった。試料樹脂 25～50 ml をフィルター付ロートに入れ、これに  $\text{HNO}_3$  (1N) 1 l を流し完全に H 型樹脂とした。次に純水で充分洗滌後  $\text{NaCl}$  (1N) 1 l を流して Na 型樹脂とした。最後に純水で充分洗滌し、 $\text{Cl}^-$  のないことを確認して試料とした。

##### 3.1.2 イオン交換容量測定

3.1.1 により基準型に調整した試料樹脂を 50 ml メスシリンダーに入れ純水に 24 時間浸漬して充分膨潤させた。この膨潤試料を 20 ml 正確に分取しフィルター付ロートに移して  $\text{HNO}_3$  (1N) 1 l を通して再生し、純水を用いて中性になるまで洗滌する。これに  $\text{NaCl}$  (1N) を流し流出液を 1 l 精取した。このうちから、50 ml (V) 正確に分取しフェノールフタレイン指示薬を用いて  $\text{NaOH}$  (規定濃度 F) で中和滴定し、滴定値 (U) を求めた。

次に滴定に用いた樹脂を純水で洗滌し、 $105 \pm 2^\circ\text{C}$  で乾燥した。1.2 時間後秤量し恒量になるまで乾燥した。(W)

次式を用いて総交換容量を算出した。

$$\text{CTV (樹脂容積当りの交換容量)} = \frac{U \times f \times 2}{V} \text{ (meq/ml)}$$

$$\text{CTW (重量当りの交換容量)} = \text{CTV} \times \frac{V}{W} \text{ (meq/g)}$$

##### 3.1.3 耐熱性の測定

各温度における交換容量の変化を求め、その温度限界を測定する。今回は  $50^\circ\text{C}$  における交換容量を測定し、 $10^\circ\text{C}$  の結果と比較した。交換容量の測定法は 3.1.2 項と同様である。

##### 3.1.4 充填密度測定

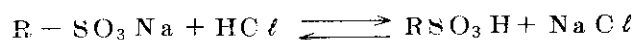
調整試料を 12 時間風乾し、一定量分取して重量を正確に秤量してから樹脂の体積を測定した。

##### 3.1.5 含水率測定

風乾試料を一定量分取し正確に秤量してから  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  で恒量となるまで乾燥した。この重量減少を水分として含水率を求めた。

##### 3.1.6 使用可能 pH 範囲の測定

$\text{R-SO}_3\text{Na}$  型樹脂および  $\text{R-SO}_3\text{H}$  型樹脂を  $\text{pH} = 1.3$ 、 $\text{pH} = 1.0$  においてそれぞれバッチ法により交換容量を測定した。



##### 3.1.7 流動抵抗測定

図 1.4 の装置を用いて流動抵抗測定を行なった。



調整した試料樹脂をガラス製充填塔に入れ樹脂層の高さを測定したのち塔上部より一定流速で通水した。樹脂層の前後 a, b 点間の圧力差 ( $\Delta P - \text{mH}_2\text{O}$ ) をマンメーターで測定した。次に塔中の試料を除いて上記と同じ測定を行ない圧力差 ( $\Delta P_0 - \text{mH}_2\text{O}$ ) を求めた。次式により所定水温, 所定流速における圧力損失を算出した。

$$\text{樹脂層 1 m 当りの圧損失} = \frac{\Delta P - \Delta P_0}{H} \quad (\text{mH}_2\text{O/in})$$

ここでは H は樹脂層の高さ,  $\Delta P$  は樹脂の充填時の a, b 点間のマンメーターの液面差,  $\Delta P_0$  は樹脂のない状態でのマンメーターの液面差であり, 単位はすべてメートルで示す。

### 3.2 性能試験結果と検討

各種ポリエチレンから試作した交換樹脂の交換容量を表 5 にまとめた。比較に用いた市販交換樹脂は微粒子のクロマトグラフ用アンバーライト CG-120 III 型 (400~600 メッシュ 90% 以上) である。市販の交換樹脂の単位重量当りの交換容量 (CTW) は一般に 3~5 meq/g である。これに対し表 5 に示すように放射線重合ポリエチレンからの試作樹脂の CTW は 4~5 meq/g である。このことから放射線重合ポリエチレンを原料とした試作樹脂は交換容量の面からみて充分使用可能であることがわかる。

表 5 試作樹脂の総イオン交換容量

Sample No	Polyethylene	Degree of Grafting St%	Exchange Capacity CTW meq/g	Capacity CTV meq/ml
207	CW-35	40.8	4.34	0.43
206	CW-35	14.0	3.92	0.31
210	CW-35	15.3	5.31	0.33
208	P-29	51.3	3.90	0.45
213	Sholex503OP	10.8	2.64	0.44
212	FlowtheneF	7	1.14	0.19
214	Flowthene UF 20	10	1.3	0.22
CG-120	—	—	4.95	1.82

また市販のポリエチレンを原料として試作した樹脂の交換容量は放射線重合ポリエチレンを原料としたものに比較してはるかに低かった。

市販のポリエチレンから試作した樹脂の交換容量の低い原因としては次のことが考えられる。

(1) 市販高密度ポリエチレン (ショーレックス 5030 粉末) はグラフト率が高いにもかかわらず同一条件でスルホン化しても粒子内部まで均一にスルホン化されない。

(2) 市販低密度ポリエチレン (フローセン微粉末) は同一条件でグラフト重合した場合グラフト率が著しく低かった。

一方CTV（樹脂の単位容積当りの交換容量）は市販の交換樹脂と比較して低い結果となった。これは試作樹脂の充填密度が低いためであり、充填密度の項で説明する。

図15に示すように、スルホン化の条件が一定であれば、グラフト率が高いほど得られたイオン交換樹脂の交換容量は大きい。一方、表5から明らかのようにグラフト率40.8%という低い値でもスルホン化温度を高くすると高い交換容量のものが得られる。すなわち、スルホン化条件が交換容量に大きな影響を与えることがわかる。

試作したイオン交換樹脂の各種性能試験結果を表6にまとめた。

表6 試作イオン交換樹脂の特性

Sample No.		206	208	210	CG-120
耐熱性	meq/g	4.21	3.63	3.62	5.04
	meq/ml	0.33	0.47	0.37	1.85
充填密度	g/ml	0.507	0.584	0.544	0.676
含水率	%	85	76	87	54
使用pH範囲	P <sup>H</sup>	1~13		1~13	1~13

耐熱性は50°Cに加熱した状態での交換容量で示されている。10°Cでの交換容量（表5）に比べて、わざわざ高いことから加熱状態でも充分使用できることが明らかとなった。

使用可能なpH範囲は1~13であり従来市販されている製品とまったく変わらないことがわかった。

充填密度は約0.5~0.6 g/ccであり市販品（CG-120）に比べ、0.1程度低い。これは試作樹脂の吸水率が大きいことに原因している。したがって正確な充填率の比較は含水率を同一にした条件でおこなう必要がある。含水率が市販樹脂より高い原因は比表面積が大きいこと、および細孔容積が大きいことと、さらに架橋度の相異にあると推察される。

流動抵抗の測定結果を図16に示す。管径10mmで樹脂1m当りの圧力損失は水の流速が0.6 m/hrの場合に0.62 mH<sub>2</sub>O、1.1 m/hrの時0.67 mH<sub>2</sub>Oであった。流動抵抗は一般の球状樹脂に比べかなり高い。この事実から試作交換樹脂の充填層による使用方法は問題があると考えられる。多孔性微粒子の特徴を生かした使用法、たとえば攪拌系および分散系による利用を検討する必要がある。

図17に10°Cにおける交換速度を示す。試作樹脂の交換速度は代表的な市販樹脂IR-120Bに比べてかなり大きく、特殊なクロマトグラフグレード（CG-120）と同程度である。

以上、放射線重合ポリエチレンを幹にした交換樹脂はすぐれた交換容量および交換速度を有し、充分使用に耐えられることが明らかになった。

このように本試作樹脂はその特徴を生かしてクロマトグラフ用あるいは反応触媒等の用途に用いられることが期待される。

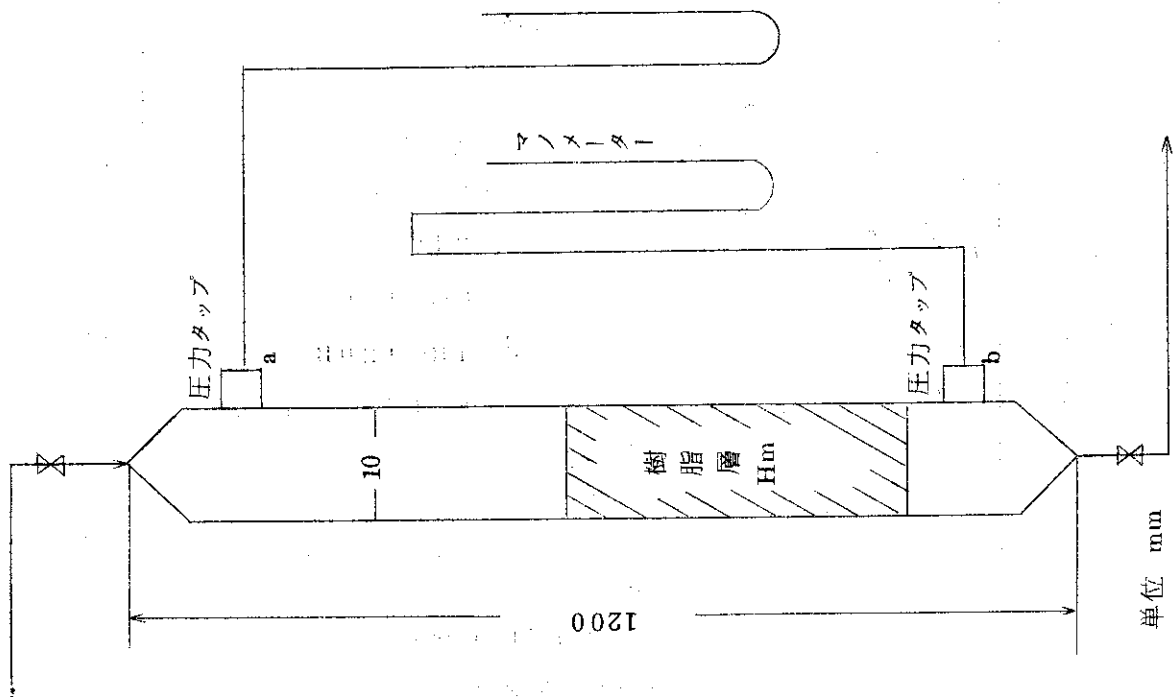


図 1 4 流動抵抗測定装置

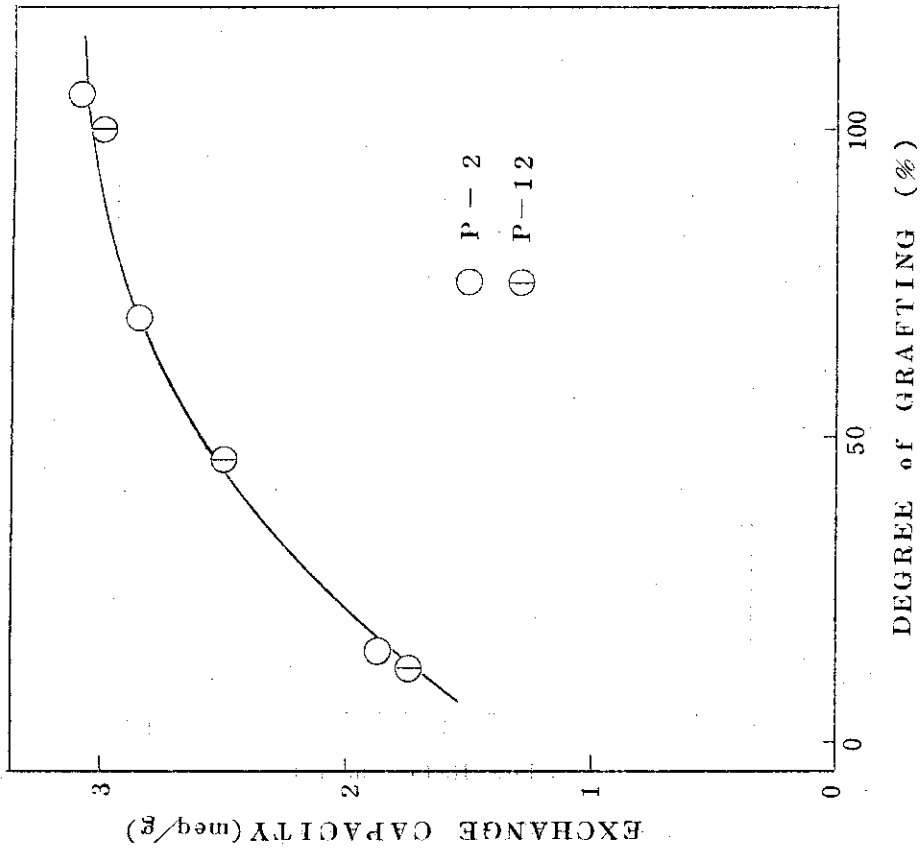


図 1 5 イオン交換容量とグラフト率の関係

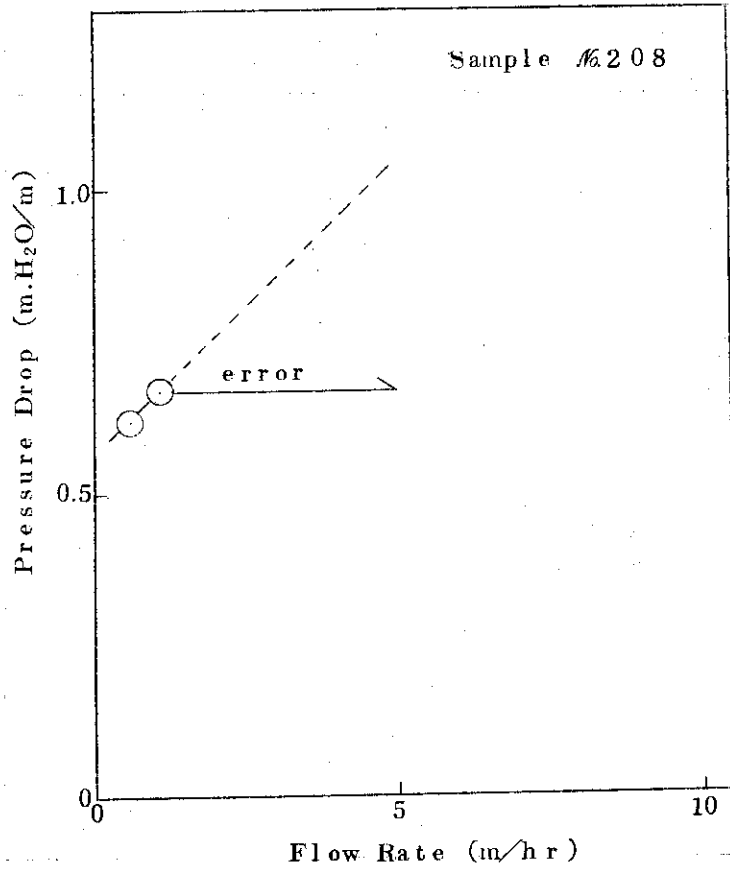


図16 充填カラムの流動抵抗

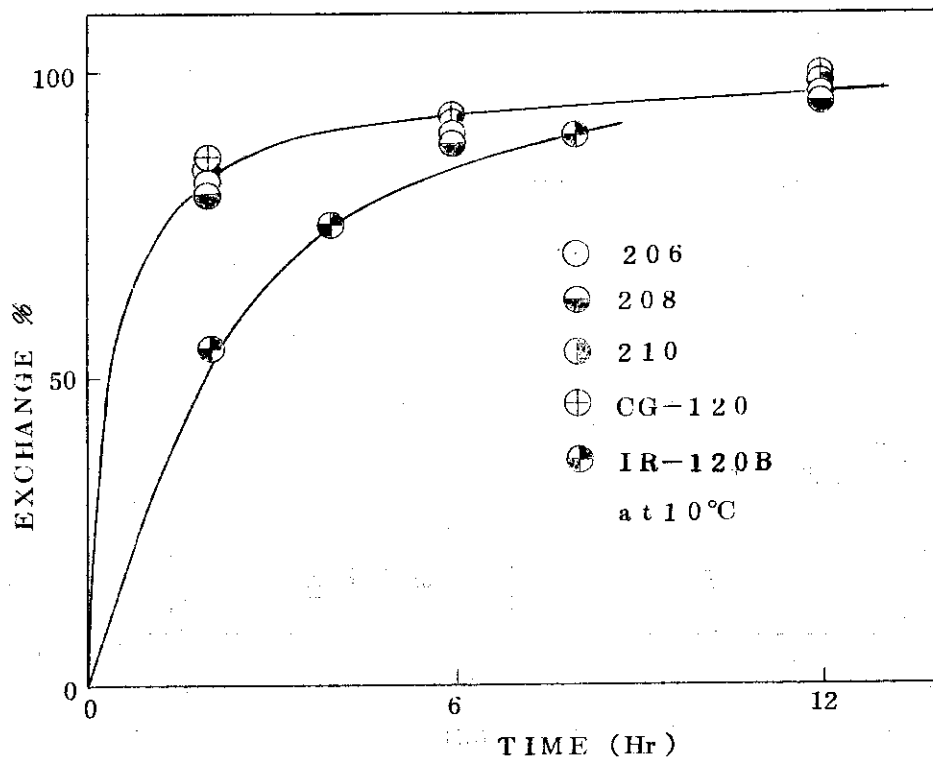


図17 イオン交換速度

## 4. 試作イオン交換樹脂の実用性

## 4.1 試作イオン交換樹脂の用途

ポリエチレンを幹にした交換樹脂の製造にはスチレンのグラフト重合およびスルホン化の工程を必要とする。工業化にはこの工程を能率よく行なうことが望ましい。放射線重合ポリエチレンは比表面積が大きく反応性にすぐれているため上記の条件に適している。また、試作樹脂は交換速度が大きい利点をもつ。この特徴を有効に利用するように考慮することが必要である。例えば、

- 速い交換を必要とする用途
- 分散系で使用する用途（圧損失が大きいから充填塔として用いるのは困難）
- イオン交換と濾過を同時に行なう用途

以上のようなものが考えられる。

その他多孔質イオン交換樹脂は高分子反応の触媒としても有用である。多孔質イオン交換樹脂を触媒とした反応例を表7に示す。表7の反応例(1)は従来硫酸で行なわれているが工業的収率は30%であり交換樹脂使用により96%の収率となる。<sup>17)</sup> 反応例(2)は一般的樹脂で1時間の反応率が1%以下であるのに比べ市販品の多孔質樹脂では80%になる。<sup>18)</sup>

表7 多孔質イオン交換樹脂を利用した反応例

反 応 例	多孔質樹脂	一般樹脂	そ の 他
1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{i-BuOH} \longrightarrow \text{t-Bu-C}_6\text{H}_5\text{OH}$	96%		30%(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
2) $(\text{CH}_3)_3\text{C-OCOCH}_3 \xrightarrow{25^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$	80%	1.0%	
3) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	50%	1.0%	

一般的にはイオン交換樹脂を触媒としたプロセスは従来の触媒を用いた場合に比べて反応速度が小さい欠点がある。しかし環境汚染問題の少ないクリーンなプロセスという利点がある。したがって大きい反応速度を与えることのできる触媒活性の高い交換樹脂の出現が期待されており、本試作樹脂がこの用途に適していることも考えられる。

## 4.2 製造プロセスと経済性

ポリエチレンフィルムにスチレンをグラフト重合して得たイオン交換膜の製造が American Machine & Foundry Co. で検討されたが詳細は全く公表されていない。<sup>19)</sup>

粉末ポリエチレンに対するスチレンのグラフト重合のプロセスに関しては同時照射法または前照射法による気相グラフト重合法がすぐれていると考えられる。気相法を用いればスチレンの単独重合がかなりおさえられる点で有利である。ポリエチレン粒子の粒径が小さいのでスチレンの拡散律速になる可能性は少ないがポリエチレン粉末とスチレンモノマー気体の接触方法の工夫が必要であろう。

液相法ではホモポリマーの生成による粒子同志の凝集が起る可能性があり、ホモポリマーの除去、グラフトポリエチレンの乾燥などの工程を必要とするなどの不利な点がある。

グラフト物のスルホン化については従来のポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合物のスルホン化と同様の方法で行なうことになる。

従来のイオン交換樹脂と比較して製造コストを計算する場合、スルホン化のコストをほぼ同一と考えると近似的にはスチレン-ジビニルベンゼン共重合物とスチレングラフトポリエチレンの製造コストを比較すればよい。

A. D. Little Inc. ではポリエチレンシートへのスチレンの放射線グラフト重合および架橋のコスト計算を行なっているが、これらの報告から考えて放射線重合ポリエチレンを利用したイオン交換樹脂の製造コストは500~1,000円/kg程度と推定される。

表8 代表的イオン交換樹脂の価額

樹脂名	用途	備考	価額
IR-120B	一般用	St-DVB	1500.- 円/kg
IR-124	酸化性物質用	IR-120より架橋大	2000.-
15	非水溶液用	多孔質	5000.-
CG-120Ⅲ	クロマトグラフ用	400~600メッシュ	15000.-

一方、市販交換樹脂の価格はグレードによって異なり、1kg当り、500円から2,000円である。

本試作イオン交換樹脂は性能的にはクロマトグラフ用(CG-120Ⅲ)に匹敵し、コストは安いので非常に有利である。しかし平均粒径がCG-120よりは小さく、とくに超微粒子のものが混入しているために、カラムに充填した場合の圧損失が著しく大きくなる点に問題があり、実用に供するためには平均粒径50μ程度まで大きくし、かつその分布をせまくすることが必要である。

## 5. 結 言

以上放射線重合ポリエチレンを幹にしたイオン交換樹脂の製造についての検討を行なった結果、次の事実が明らかになった。

- (1) 放射線重合ポリエチレンはスチレンとのグラフト重合反応性にすぐれている。
- (2) スチレンをグラフト重合した放射線重合ポリエチレンをスルホン化することによって作ったイオン交換樹脂のイオン交換性能は市販の一般樹脂に比べすぐれており、クロマトグラフ用樹脂と同程度である。
- (3) この方法で得られるイオン交換樹脂は超微粉末であり、圧損失が大きいため、充填塔として使用することは困難である。したがって分散させた形で使用する用途を検討する必要がある。
- (4) コスト的には市販クロマトグラフ用樹脂よりもかなり安く有利である。

## 謝 辞

この研究を進めるに当りイオン交換樹脂の性能試験に関する測定を行なっていただいた東京大学工学部原子力工学科、山本寛教授および堀内進氏に心から感謝致します。

## 文 献

- 1) 須郷，武久，材料 21 524 (1972)
- 2) 前田，松岡，第22回塑性加工連合講演会(1972)
- 3) N. Tamura, et al., Rep. Prog. Polymer Phys. Japan, 13, 339 (1970)
- 4) N. Tamura, et al., Rep. Prog. Polymer Phys. Japan, 13, 343, (1970)
- 5) 須郷，和田，武久，第19回高分子討論会 21B15 (1970)
- 6) K. Yamaguchi, et al., Rep. Prog. Polymer Phys. Japan, 13 384 (1970)
- 7) T. Seguchi, N. Tamura, Rep. Prog. Polymer Phys. Japan, 13 479, (1970)
- 8) D. Ballentine, et al., J. Polymer Sci., 34 419 (1959)
- 9) 篠原，富岡，向山，第3回RI会議報文集，274 (1959)
- 10) T. Seguchi, N. Tamura, "Large Radiation Source for Industrial Process," IAEA in Austria 353 (1969)
- 11) 和田，須郷，武久，工化誌 74 484 (1971)
- 12) A. Charlesby, and S.H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249 367, (1959)
- 13) A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A222 542 (1954)
- 14) E. J. Lowton, J. S. Balwit and R. S. Powell, J. Polymer Sci., 32 257 (1958)
- 15) D. S. Ballantine, et al., J. Polymer Sci., 19 219 (1956)
- 16) 須郷，和田，武久，投稿中
- 17) International Chemical Engineering 4 143, (1964)

18) R.H.Kunin, et al., J. Am. Chem. Soc 84 305, (1962)

19) 雨宮綾夫, 放射線化学入門(下), 丸善

20) A.D.Little, Inc. "Radiation: A Tool for Industry" (1959)

21) J.W.Ranftl ワルソー会議, CW/III P/54 (1959)

22) C.H. Stockman and R.G. Bauman, Chem. & Eng. News, Aug. 5 16 (1957)