

JAERI-M

6 2 4 4

放射線重合ポリエチレンを利用したイオン交換
樹脂の製造に関する研究

(共同研究)

1975年9月

町末男・須郷高信・三宅哲也*・武田邦彦*・米持順三*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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利用した
イオン交換樹脂の製造に関する研究
(共同研究)

日本原子力研究所高崎研究所

町末男・須郷高信・三宅哲也*・武田邦彦*・米持順三*

(1975年8月30日受理)

- (1) 多孔質で微粉末状の放射線重合ポリエチレンにスチレンをグラフトしたのちスルホン化する方法によってイオン交換樹脂を合成した。この新しいイオン交換樹脂のイオン交換速度は市販の粉末イオン交換樹脂(クロマトグラフ用)の10倍である。交換容量は約 3 meq/g (約 0.5 meq/ml)で市販品の $4\sim 5\text{ meq/g}$ ($1.5\sim 2.0\text{ meq/ml}$)に比べて小さい。また、この樹脂の粒径は $10\sim 20$ マイクロンで市販品に比べて小さく、カラム法で使用する場合の流体の圧力損失が大きい。
- (2) 市販ポリエチレン粉末を電子線照射によって橋かけしたのちスルホン化する方法によってもう1つの新しいイオン交換樹脂を合成した。この樹脂のイオン交換速度および交換容量は市販の粉末樹脂と同程度である。この樹脂の粒径は $100\sim 200$ マイクロンである。この樹脂の特徴は原料ポリエチレンが安く、製法が簡単であるために製造コストが安いことおよび交換速度が大きいことである。欠点は耐水性が不十分なことである。耐水性はスルホン化後の電子線照射によって若干改善できる。

Ion-Exchange Resin Produced from Radiation-Polymerized
Polyethylene

Sueo MACHI, Takanobu SUGO, Tetsuya MIYAKE*, Kunihiro TAKEDA*
and Junzo YONEMOCHI*

Pilot Scale Research Station, Takasaki Radiation Chemistry
Research Establishment, JAERI

(Received August 30, 1975)

(1) An ion-exchange resin has been produced by sulfonation of styrene-grafted, radiation-polymerized porous powder polyethylene. Ion-exchange rate of the new resin is ten times higher than that of a commercial powder ion-exchange resin (chromatograph grade). The ion-exchange capacity is about 3 meq/g (ca. meq/ml), smaller than 4-5 meq/g (1.5-2 meq/ml) of the commercial resin. Particle diameter of the ion-exchange resin is 10-20 microns, and pressure drop of the fluid is relatively large when used as a column.

(2) Another ion-exchange resin has been produced by sulfonation of commercial powder polyethylene crosslinked with an electron beam. The ion-exchange rate and capacity are similar to those of a commercial powder resin. Particle size of the resin is 100-200 microns. The resin is inexpensive due to low cost of polyethylene and simple preparation; the ion-exchange rate is high. Its disadvantage is insufficient water resistance, which is improved somewhat, however, by electron beam irradiation after the sulfonation.

*Asahi Chemical Co. Ltd.

目 次

1. 緒 言	1
2. イオン交換樹脂の製造方法	2
2.1 製造方法の概要	2
2.2 幹ポリエチレンの種類と特性	3
2.3 基体ポリマーの製造	3
2.3.1 放射線照射によるラジカル生成および架橋	3
2.3.2 放射線グラフト共重合	4
(1) グラフト重合方法	4
(2) グラフト重合の結果	5
(3) グラフト重合物の粉体特性	8
2.4 イオン交換基の導入	12
2.4.1 グラフト重合物への交換基の導入	12
2.4.2 ポリエチレンの直接スルホン化	14
3. イオン交換樹脂の性能	15
3.1 交換樹脂の性能の測定方法	15
3.1.1 試料調製	15
3.1.2 交換容量の測定	15
3.1.3 交換速度測定	15
3.1.4 樹脂構造測定	16
3.1.5 交換基の分布	16
3.1.6 選択性の測定	17
3.1.7 含水率の測定	17
3.1.8 耐酸化性および耐水性試験	17
3.2 グラフト法により合成した交換樹脂の性能	18
3.2.1 各種交換基と樹脂性能	18
3.2.2 スルホン化方法の検討	18
3.2.3 スルホン化条件と性能	19
3.2.4 各種イオンに対する選択性	21
3.3 直接スルホン化法により合成した交換樹脂の性能	23
3.3.1 樹脂内の交換基分布	23
3.3.2 スルホン化条件の検討	26
3.3.3 ポリエチレンの架橋と樹脂性能	27
3.3.4 イオン交換樹脂の後架橋効果	29
3.4 交換樹脂性能の考察	35
3.4.1 交換速度	35

3.4.2	交換基分布	37
3.4.3	耐酸化性および耐水性	39
3.5	汎用樹脂としての評価	40
4.	結 言	42
5.	文 献	43

1. 緒 言

原研高崎研究所ではエチレンの放射線重合によるポリエチレンの新しい製造法の開発を進め、その技術をほぼ確立した。この放射線重合法で製造したポリエチレンは非常に比表面積の大きい多孔質の微粉末として得られる点が大きな特徴であり、これは従来の重合法には見られない点である。

高崎研究所では放射線重合ポリエチレンのこのような特徴を生かした用途を開発するために一連の研究を行ってきたが、本研究はとくにその大きい表面積と多孔性とを生かして、高速イオン交換樹脂の原料としての用途開発を試みたものである。

イオン交換樹脂が発見されてから30年余りになるが、製造および利用技術の進歩は著しく、水処理などを中心に数多くの分野で広く利用されている。最近では大量の水を効率的に処理する目的などに反応速度の大きい交換樹脂の開発が望まれている。本研究はこのような要求にそった高速のイオン交換樹脂の新しい製造法の開発を上記放射線重合ポリエチレンの利用によって行なうことを目的としたものである。

本研究の主な部分は放射線重合ポリエチレンを原料とした交換樹脂の製造に関するものであるが、この研究の途上で新しい可能性として見出された市販ポリエチレンの直接スルホン化による高速交換樹脂の開発についても述べた。

なお、この研究は原研と旭化成との共同で実施されたものであり、主として交換樹脂用の基材の製造は原研が担当し交換基の導入および性能の測定は旭化成が担当した。

2. イオン交換樹脂の製造

2.1 製造方法の概要

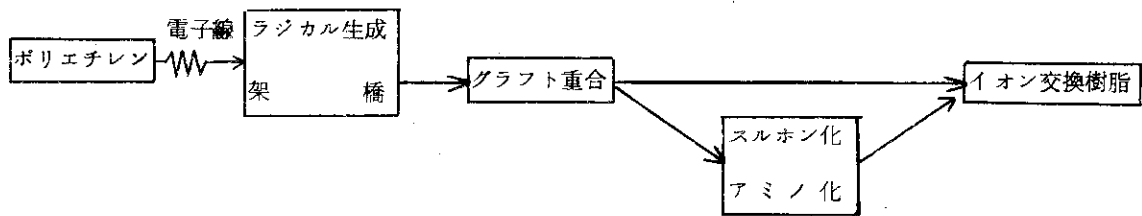
従来用いられているイオン交換樹脂の基体は、スチレンと少量のビニルベンゼンとの共重合によって製造された適度な架橋構造を有するポリマーである。

本法ではポリエチレンを幹にして放射線照射してその主鎖を架橋したもの、および放射線架橋後スチレンをグラフト重合したものを基体とし、それに交換基を導入して交換樹脂を製造した。

幹ポリマーに用いたポリエチレンは主に放射線重合ポリエチレン（タカセン）であり、その他市販の高密度、中密度、低密度ポリエチレンを用いた。

本法によるイオン交換樹脂の製造工程を図1に示す。

グラフト法



直接法

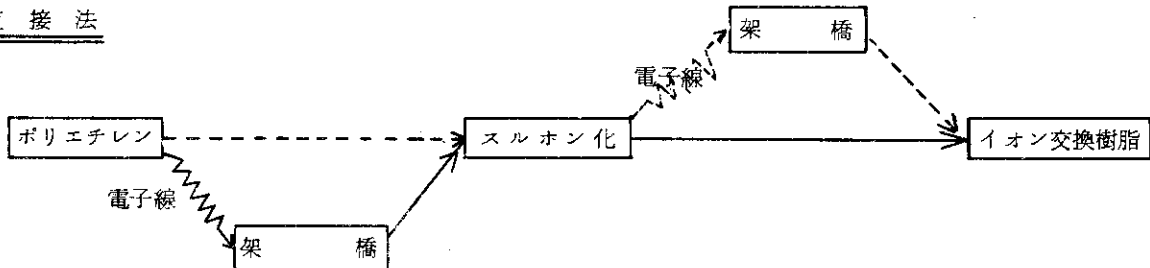


図1 イオン交換樹脂の製造工程

本法による製造方法は大きく分けて2つある。まず第1の方法はポリエチレンに放射線を照射して架橋構造を作るとともにラジカルを生成させたのち交換基の導入しやすいスチレンをグラフト重合し、これに交換基を導入する方法。第2の方法はポリエチレンに放射線を照射して架橋構造を作り、これに直接交換基を導入する方法である。第1の方法は反応性に優れた多孔質微粉末のタカセンに適しているが、幹ポリエチレンの特性を失なわない適度なグラフト率を選ぶ必要がある。また第2の方法は苛酷な条件で交換基を導入するため市販のポリエチレンでも反応は可能であるが、ポリエチレンの主鎖切断が起る場合がある、後者は特に工程が簡便であり、

製造コストが安いことに大きな特徴がある。

2.2 幹ポリエチレンの種類と特性

ポリエチレンは現在市販されている合成高分子の中で最も汎用なものでコストも安い。また、スチレン-ジビニルベンゼン系樹脂と異なり、構造的にも交換速度の速いことが期待される。

放射線重合ポリエチレンは市販のポリエチレンと比較して分子構造および結晶形態にいくつかの特徴を有するが、とくにつぎのような粉末特性を有する。

- (1) 電子顕微鏡観察および沈降法で測定した粒子径は0.1~1 μ の微粒子の集合体が10~20 μ の粉末を形成し、粒度分布はほぼ対数正規分布である。
- (2) 比表面積が20~150 m^2/g と著しく大きく、多数の微細孔を有し、全細孔容量は約0.4 ml/g である。¹⁾
- (3) 特異な結晶形態をしているため反応性に優れている。²⁾

一方、本法で用いた市販ポリエチレンは高密度ポリエチレン(ハイゼックス5100, 2100LP), 中密度ポリエチレン(ハイゼックスミリオン), 低密度ポリエチレン(フローセンUF-20)である。いずれのポリエチレンも比表面積および細孔容量は放射線重合ポリエチレンよりも著しく小さく、粒子径および高密度は大きい。また数平均分子量はハイゼックスミリオンが約100万であり、他は2~10万である。平均粒子径はフローセンUFが15~20 μ であり、他は100~150 μ である。

粒子の形態は放射線重合ポリエチレンが複雑な多孔質体に比べ市販のポリエチレンは、ほぼ球状に近い平坦な表面構造である。表1に本実験で用いたポリエチレンの物性値をまとめた。

表 1 ポリエチレンの主な物性

	密度 g/cc	分子量 $\overline{M}_n \times 10^{-4}$	平均粒子径 μ	比表面積 m^2/g	形 状
タカセン 1	0.94	2.2	8~10	22	複 雑
タカセン 2	0.94	3.5	8~10	47	"
タカセン 3	0.94	12	8~10	94	"
ハイゼックス2100	0.96	3.7	100~150	0.5>	球
ハイゼックス5100	0.95	8.5	100~150	0.5>	"
ハイゼックスミリオン	0.94	100	100~150	0.5>	"
フローセンUF20	0.92	3	10~20	7	"

2.3 基体ポリマーの製造

2.3.1 放射線照射によるラジカル生成および架橋

本法の交換樹脂製造工程における電子線照射の目的は2つある。第1の目的はグラフト重

合に必要なラジカルの生成であり、第2の目的は幹ポリエチレンの架橋である。また、架橋の方法も2つある。第1は交換基を導入前のポリエチレンを架橋する方法、第2は交換基を導入した樹脂を架橋する方法である。それぞれ目的に応じた照射の条件を選ぶ必要がある。

グラフト重合を目的とした照射には、同時照射法と前照射法があるが、同時照射法では、グラフト重合と同時に大量の単独重合が起るため不利である。したがって本法では前照射法で行なった。前照射グラフト重合による開始種はポリマー結晶中の捕捉ラジカルであり、ラジカル濃度を高く保つためには真空中低温照射が望ましい。照射雰囲気は真空中と比較して空気中では低線量率照射の場合著しくラジカル濃度が低下するが、高線量率 ($1 \times 10^5 \text{ rad/sec}$) ではあまり変化しないことが知られている。

また捕捉ラジカル濃度は照射条件のみではなく、ポリエチレンの結晶構造および表面構造などの影響も大きく受ける。表2に電子線照射による捕捉ラジカル濃度を示す。高密度ポリエチレンは中密度ポリエチレンであるタカセン (P-3, 12) よりもラジカル濃度が高い。またタカセンのラジカル濃度は比表面積が大きい程小さい。これは結晶の量のみではなく結晶表面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。²⁾

表 2 電子線照射による捕捉ラジカル濃度

	比表面積 m^2/g	密度 g/cc	ラジカル濃度 spin/g
タカセン P-3	116	0.94	2.4×10^{17}
タカセン P-12	47	0.94	5.3×10^{17}
高密度ポリエチレン	1.4	0.96	7.0×10^{17}

一方ポリエチレンの架橋は比較的容易であり架橋のG値は2程度である。照射温度が高い程捕捉ラジカルの生成とは逆に架橋効率は高くなる。照射雰囲気は空気中よりも真空中および窒素雰囲気が望ましい。図2に照射線量とゲル化度の関係を示す。³⁾ゲル化度を60~80%にするには約10~20 Mradの照射が必要である。放射線重合ポリエチレンは市販のポリエチレンよりも架橋効率が高く5~10 Mradでゲル化度が80%程度になる。

ポリエチレンの直接スルホン化の場合スルホン化の際に主鎖の切断が起るためスルホン化の後に架橋するのが望ましい。しかし照射温度が上昇するとスルホン基が遊離するため室温以下に保つことが望ましい。

本法における照射条件を下記に示す。

照射方法：窒素雰囲気

温度：室温

線量率： $1 \times 10^5 \text{ rad/sec}$

全線量：2~50 Mrad

2.3.2 放射線グラフト共重合

(1) グラフト重合方法

気相重合：重合は図3に示すようなガラス製H型セルを用いて行った。ガラスセル中の

モノマーを 10^{-4} mmHg の真空下で凍結と融解を5回繰返し充分脱気したのち、モノマーを凍結した状態で栓を開けて、あらかじめ電子線照射したポリエチレンをすばやく入れてもう一度 10^{-5} mmHg に脱気した。このガラス製セルを恒温槽中で所定温度に保って反応を開始した。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した。

反応後ポリエチレンをベンゼンで24時間抽出した後の重量減少は3wt%以下であった。したがって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なH型アンプルを使用した。重合開始は脱気したモノマーを照射したポリエチレン側に移動させ、所定温度にすることにより行った。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った。グラフト率はホモポリマーをベンゼンで抽出除去乾燥した後のポリマーの重量増加率から算出した。

大量のポリエチレンをグラフト重合する場合は図4の装置を用いた。

電子線を照射したポリエチレンを反応槽に入れ減圧で充分脱気したのち、あらかじめ窒素ガスで脱気したモノマーを反応槽に移送して重合を開始した。重合停止および後処理は前記の方法と同様の操作で行った。この重合法によるグラフト結果はアンプル法による液相重合の結果とはほぼ同様であった。

本グラフト重合に用いたモノマーは主にスチレンであるが、一部陰イオン交換樹脂を得るため、4-ビニルピリジンモノマーをグラフト重合した。

(2) グラフト重合の結果

図5.6に気相重合および液相重合におけるグラフト率の経時変化を示した。

気相重合ではホモポリマーの生成がほとんど認められなかったが、液相重合ではモノマーの粘度の増加が観察され連鎖移動によるホモポリマーの生成が認められた。液相重合における粘度の増加は重合時間2時間程度から徐々に高くなり4時間を経過すると流動性は全く失われた。

このように連鎖移動が著しく起っているにも拘らず、図5でも明らかとなりグラフト率は直線的に増加している。

グラフト重合速度は気相重合と比較して液相重合が著しく速く、気相重合では10時間でグラフト率が50%以下であるのに比べ液相重合では3~4時間で100%以上となる。これはスチレンモノマーがポリエチレンの良好な膨潤剤であるため、ポリマー表面にモノマー蒸気が収着して重合が進行する気相重合と比べ液相重合ではモノマーが直接ポリマーのマトリックス内に浸透するため反応の場でのモノマー濃度が高いことに起因するものと考えられる。

ポリエチレンの種類とグラフト率の関係については、図5.6から明らかなように気相重合および液相重合ともに市販の高密度ポリエチレンに比べ、放射線重合ポリエチレンの方が大きいグラフト速度を示すことが明らかとなった。前照射法によるグラフト重合では、グラフト率とポリエチレンの密度と相関性があり、一般に高密度ほどグラフト率が高いことが知られている。⁴⁾ また、電子線照射によりポリエチレン中に生成する捕捉ラジカル濃

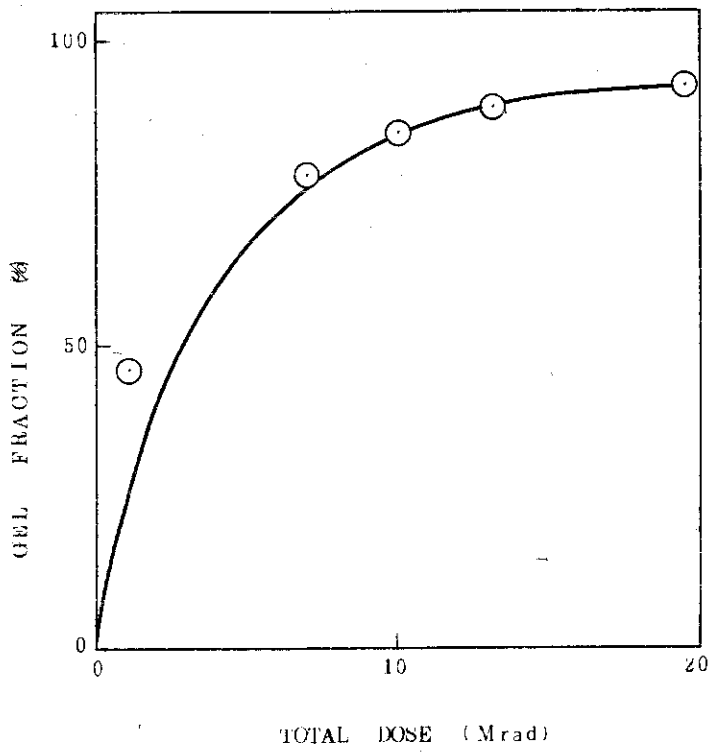


図2 照射線量とゲル分率

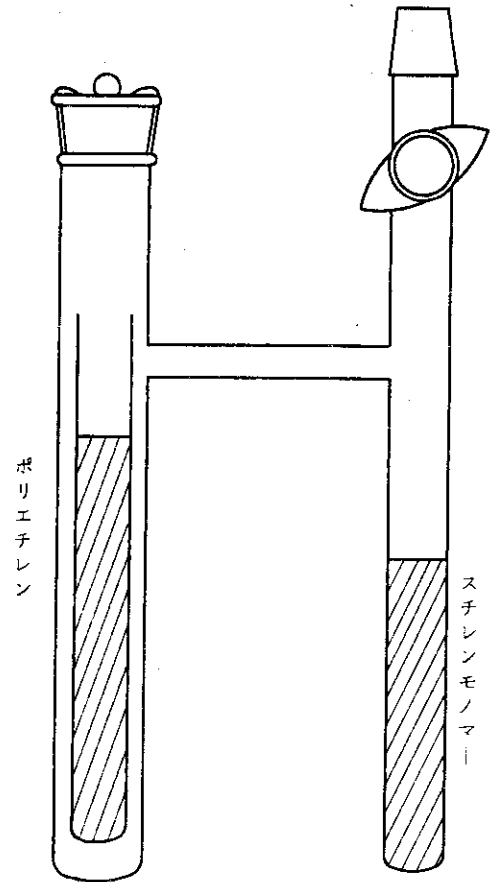


図3 グラフト重合用ガラスセル

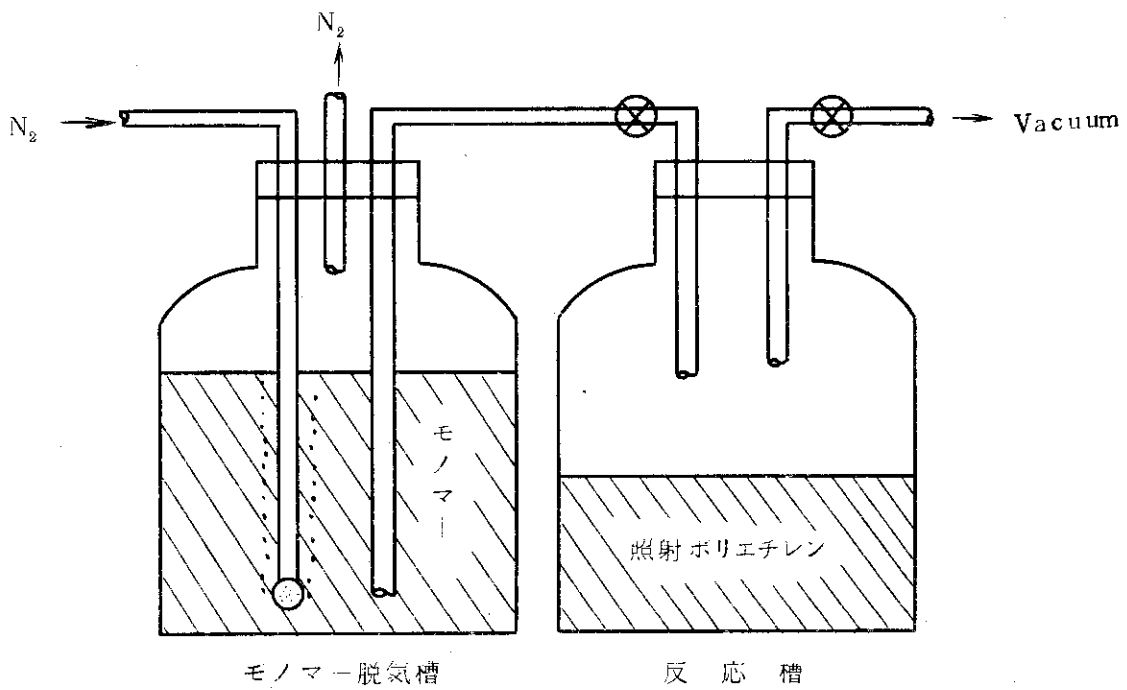


図4 液相重合装置

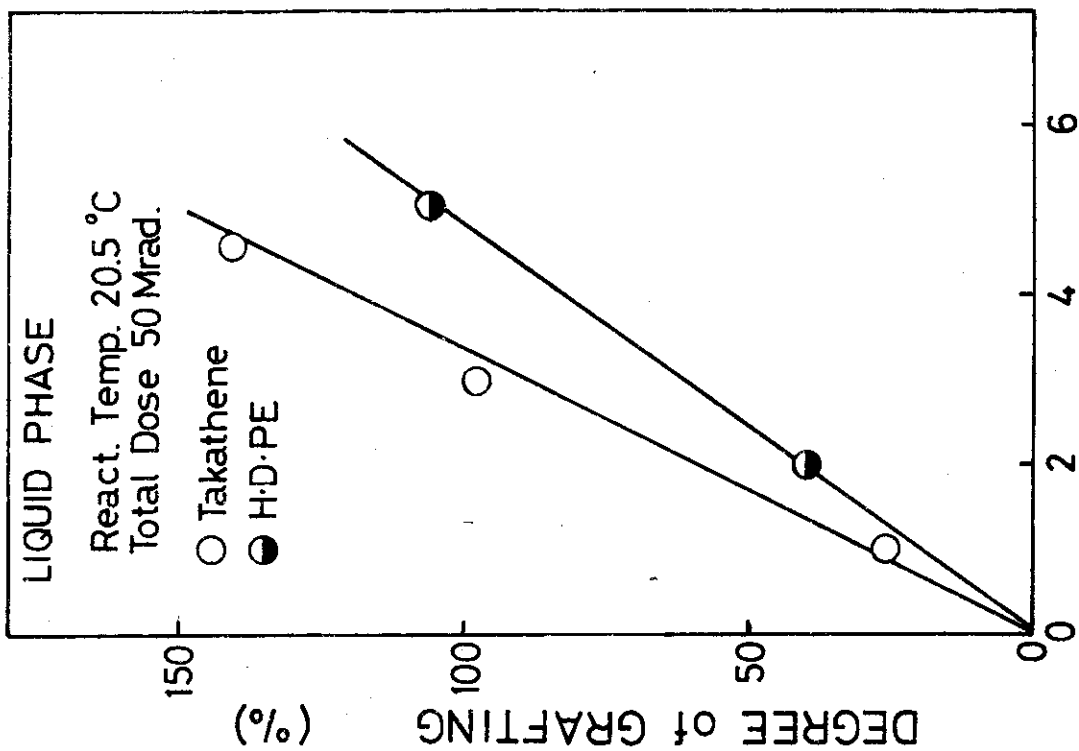


図6 液相重合におけるグラフト率の経時変化

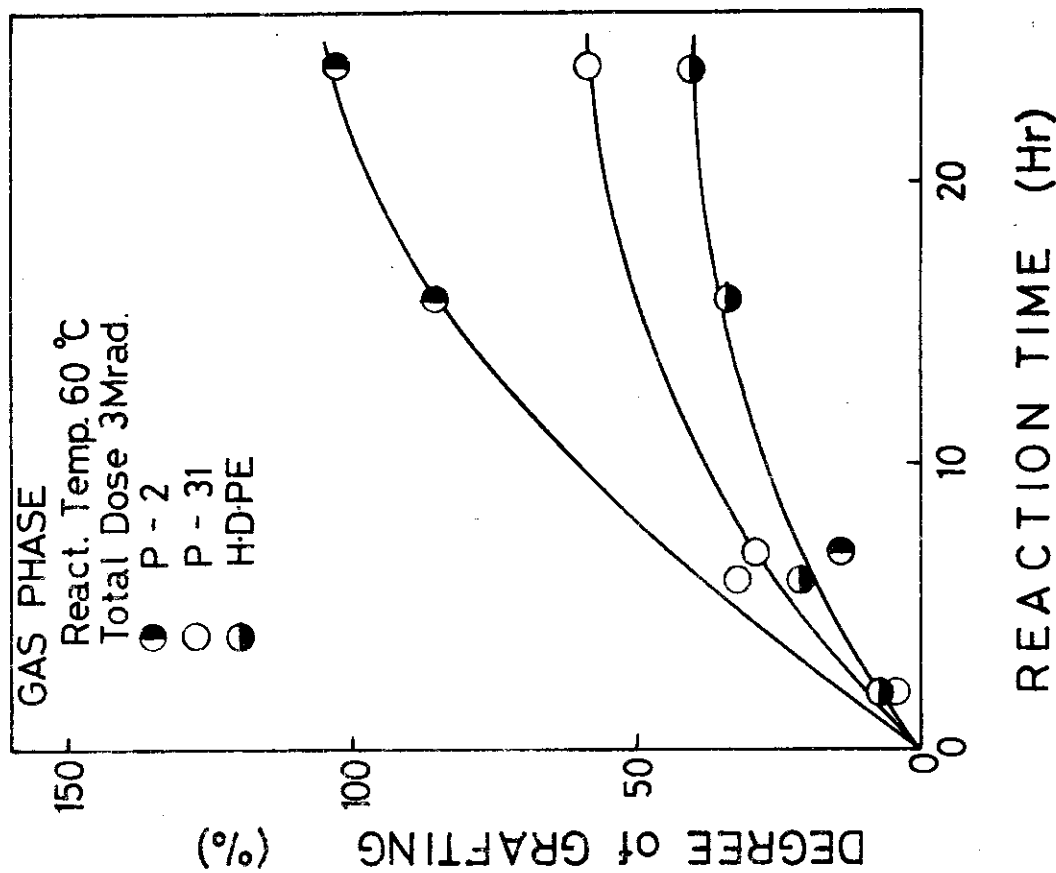


図5 気相重合におけるグラフト率の経時変化

度はポリマー密度が高いほど高いことが知られている。⁵⁾

このグラフト結果からグラフト重合速度は初期ラジカル濃度に依存しないことがわかる。この原因の一つとして放射線重合ポリエチレンの結晶形態が市販のポリエチレンと異なることが考えられる。⁶⁾ 放射線重合ポリエチレンは製造過程において重合と同時に結晶化が進行するため従来法のポリエチレンと異なり結晶粒子が細かくその形状が複雑で比表面積が著しく大きい。従って反応の場が大きいため捕捉ラジカル濃度が低いにも拘らず高密度ポリエチレンよりもグラフト速度が大きいものと推察される。しかし、放射線重合ポリエチレンの比表面積の影響を調べると、図7に示すとおり比表面積が大きいほどグラフト率が低い傾向にある。これは放射線重合ポリエチレン相互の結晶形態の差は比較的少ないが、比表面積が大きいほど、照射から重合までの間にラジカルの消失量が多く重合開始時でのラジカル濃度が低くなるためと考えられる。²⁾ ポリエチレンの比表面積とグラフト反応性については著者らがすでに報告した。^{2) 7)}

図8にグラフト率に対する前照射線量の影響を示した。グラフト率は3 Mrad 付近まで前照射線量とともにほぼ直線的に増加するが5 Mrad 以上から飽和の傾向を示す。本実験における放射線照射はグラフト重合のラジカル生成のみでなくイオン交換樹脂基体の架橋の目的も含まれている。放射線重合ポリエチレンの架橋度は5~10 Mrad ではほぼ80%以上であり重合および架橋の両面から前照射線量は5 Mrad 以上が適当である。

(3) グラフト重合物の粉体特性

本法によるイオン交換樹脂の製造は多孔質微粉末であるタカセンの特性を生かしてイオン交換性能に優れた樹脂を作ることが主な目的である。従ってグラフト重合の工程において幹ポリマーであるタカセンの特性を失わないことが望ましい。

図9は、タカセンへのスチレングラフト物の水銀圧入法による細孔分布の測定結果である。タカセンにスチレンを80%グラフトすることにより、0.1~数 μ の細孔が失われていることがわかる。グラフト前のタカセンは電子顕微鏡で観察すると0.1~1 μ の微粒子が集合して10 μ 程度の粉末となっている。この粉末を形成している微粒子間がグラフトしたスチレン分岐により埋められ細孔が消失したものと推察される。

図10は窒素吸着法による比表面積の測定結果である。グラフト率が高くなるにしたがって比表面積が減少する傾向を示した。これはスチレンのグラフト重合に伴ってポリエチレンが膨潤され結晶性が低下するためと考えられる。また、比表面積の低下は気相重合および液相重合ともに同一直線上に乗った。グラフト法によるイオン交換樹脂の交換容量はグラフト率が20~30%程度ではほぼ飽和になる。この場合比表面積の低下は幹ポリエチレンの半分程度である。

図11のグラフト物の粒度分布を沈澱法で測定した結果である。タカセンのグラフト物は平均粒径8~10 μ であり、グラフト前とほとんど変わらない。図9で細孔の変化が認められたが、微粒子間の変化であり粉末自体の大きさの変化でないことがわかる。また粒度分布は市販の粉末イオン交換樹脂パウデックスと比較して狭く、粒径は小さい。

以上の結果からタカセンにスチレンをグラフトすることにより微細孔およびガス吸着性は変化するが粉末の形状および大きさの変化は認められなかった。

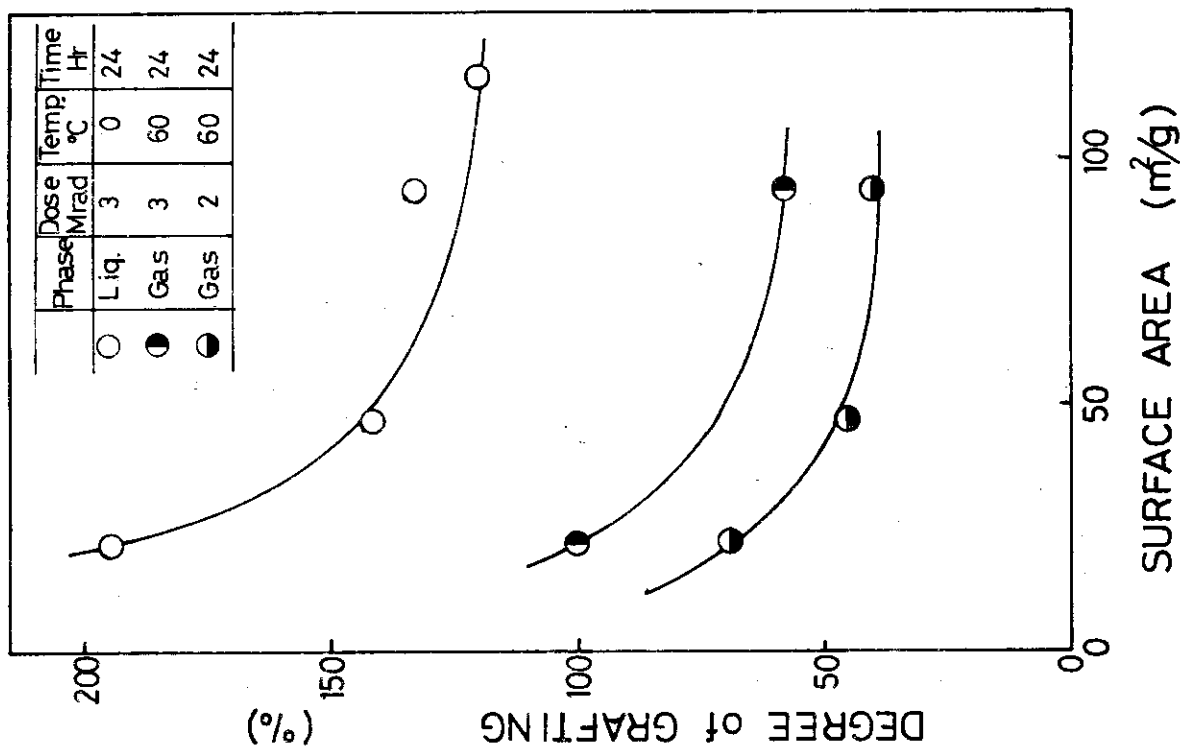


図7 ポリエチレレンの比表面積とグラフト率の関係

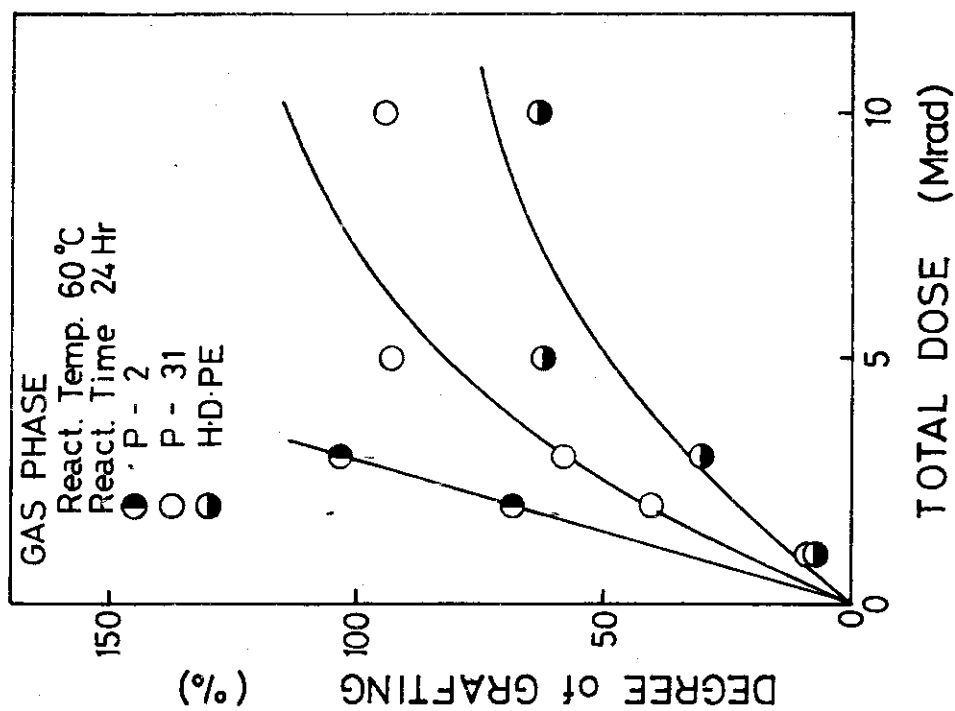


図8 グラフト率に対する照射線量の効果

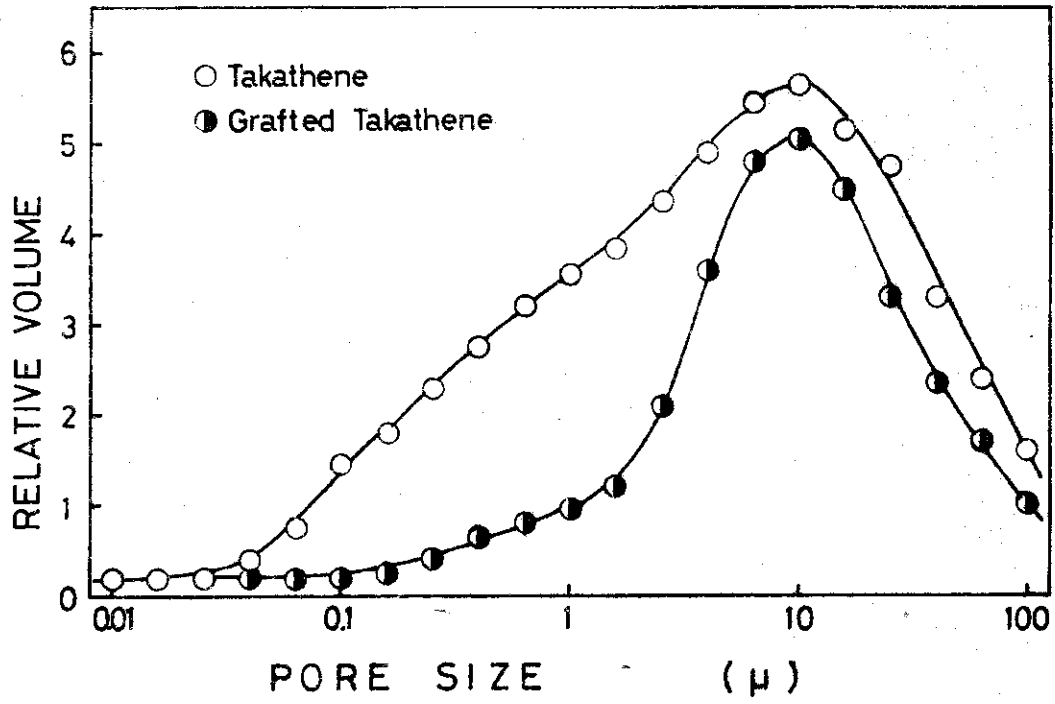


図9 グラフト物の細孔分布

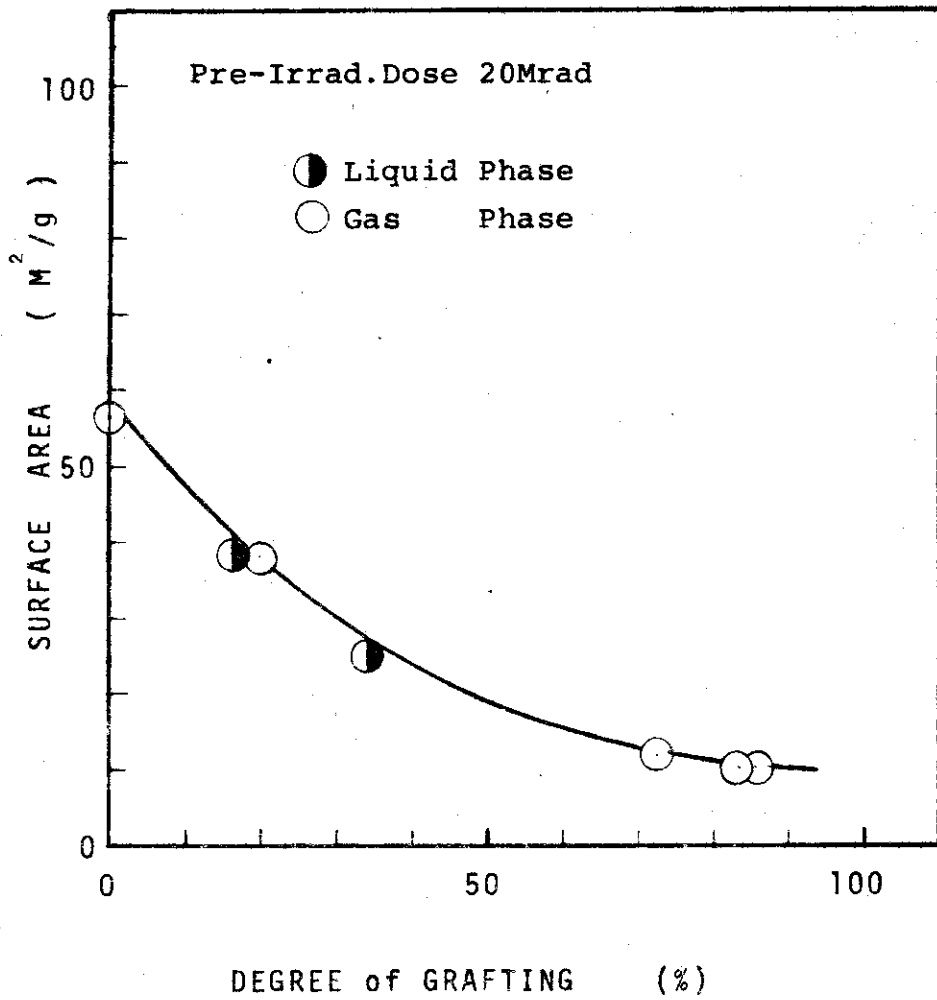


図10 グラフト重合による比表面積の変化

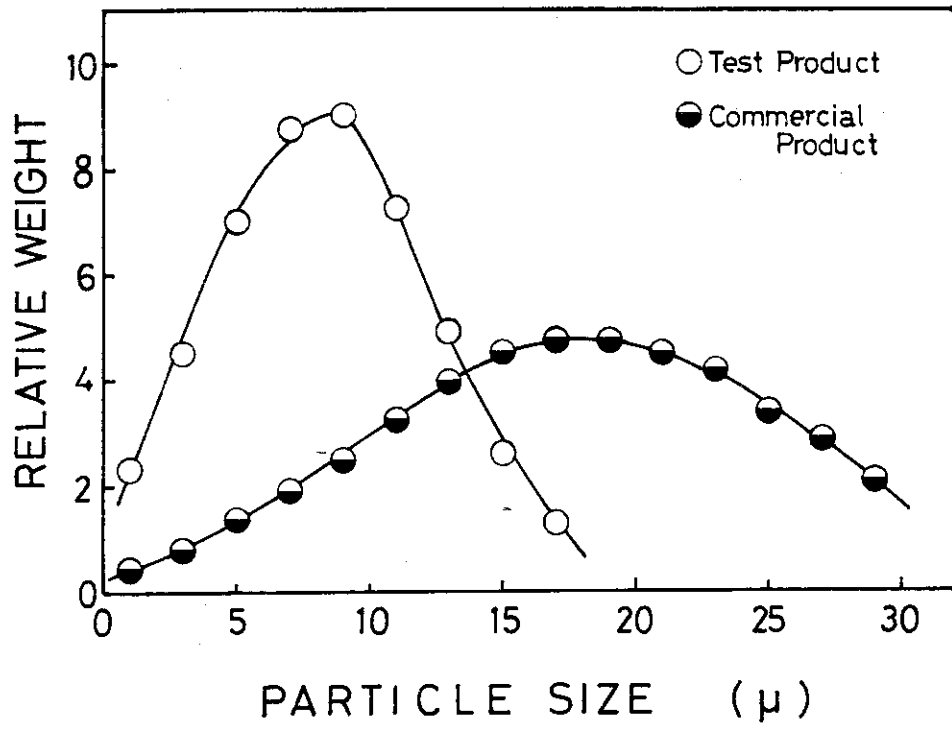


図11 グラフト物の粒度分布

2.4 イオン交換基の導入

2.4.1 グラフト重合物への交換基の導入

放射線重合ポリエチレンに、スチレン等の単量体をグラフト重合した、イオン交換樹脂の基材には、容易な反応によって種々な交換基の導入が可能である。

実験では、放射線重合ポリエチレンに、スチレン、ジビニルベンゼン、4ビニルピリジン放射線グラフトを行ったので、これ等について、予備的な反応を行った。反応の結果は表3に示すが、反応手順は次の通り。

スルホン化；2ℓの三角フラスコに15%発煙硫酸1ℓを取り、グラフト重合したポリエチレン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、発煙硫酸と混合し難いので充分攪拌して分散させ、40℃で10分反応させ、引続き60℃10分反応させて、反応を完了させた。反応後の樹脂は98%濃硫酸で洗浄し、ついで60%硫酸で洗浄した。生成樹脂は黒色に変色していたが、外形の崩れや著しい炭化は起っていない。

クロロメチル化；2ℓの三角フラスコに、クロロメチルメチルエーテル480g、ジクロロエタン1200g、塩化第二錫118.4gを取り、40℃に調整して、グラフトしたポリエチレン50gを入れた。充分攪拌して分散させながら40℃で24時間反応させた。反応後、ジクロロエタンで予備洗浄を行ない、ひきつづき樹脂洗浄塔に詰めて、2ℓのジクロロエタンで洗浄した。

アミノ化；クロロメチル化後ジクロロエタンで置換された樹脂を、樹脂洗浄塔でメチルアルコール3ℓを使用して、メチルアルコール型に変換した。2ℓのオートクレーブに、30%トリメチルアミン-メチルアルコール溶液1200mlをとり、クロロメチル化後のポリエチレン50gを徐々に投入した。20℃に保ちつつ、一時間かけてポリエチレンを加え、40℃に昇温して、15分反応させた。反応後、樹脂洗浄塔にポリエチレンを詰め、2ℓのメタノールと、10ℓの純水で洗浄した。

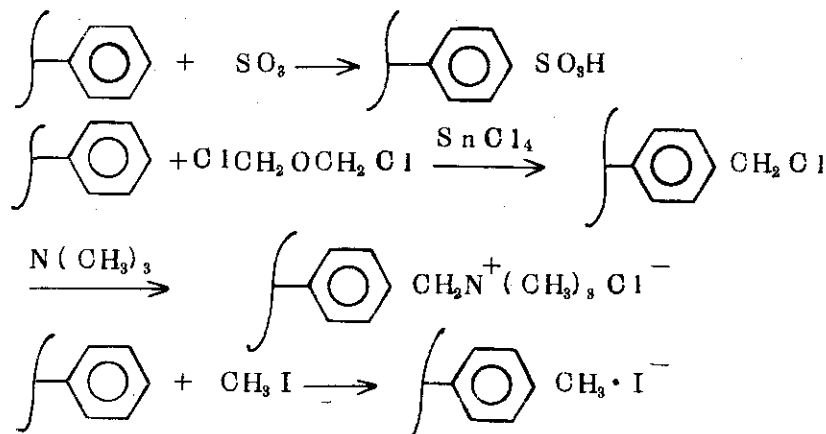
第4アンモニウム化；ビニルピリジンをグラフトしたポリエチレンを第4アンモニウム化する場合、2ℓのオートクレーブに、30%沃化メチル-アセトン溶液、1200mlを取り、グラフトしたポリエチレン50gを入れて、加圧下、振とうしつつ、50℃で24時間反応した。反応後、樹脂洗浄塔で2ℓのアセトンと10ℓの純水で洗浄した後、2N硫酸ナトリウムを流し、ポリエチレンの色が沃素型の黄褐色からうすい黄色になるまで通した。

使用した試薬；15%発煙硫酸は、試薬濃硫酸に、郡山化成(株)製造の無水硫酸を混合して調整した。クロロメチルメチルエーテルは、広栄化学(株)製造のものを使用し、メーカー試薬基準で、純度81%であった。トリメチルアミンは、日東化学(株)のトリメチルアミンを0℃に冷却して、メチルアルコールと混合した。その他の汎用試薬である硫酸、ジクロロエタン、塩化第二錫、メチルアルコール、沃化メチル、アセトン、硫酸ナトリウムは、東京化成(株)の試薬特級を使用した。

上記の反応と共にとくにスルホン化について検討を行なった。反応は、無水硫酸、15%発煙硫酸、クロルスルホン酸、100%濃硫酸を、それぞれグラフトスチレンのベンゼン核

当量の3倍以上に調製して、40℃にて反応を行なった。

放射線重合ポリエチレンのグラフト物の反応は、いずれも、温和な条件できわめて容易に進行する。予備反応で行った種類は、



であるが、これ等の反応速度は、通常イオン交換樹脂の反応速度よりも明らかに速い。これは、多孔質である事と、粒子径が小さい事から予想される。

さらに、高分子反応の一般から見ると、このような反応の容易さは、上記反応以外の種々の反応が可能であることを示しており、イオン交換樹脂としても、又、他の機能性、多官能性高分子としても可能性がある。後述のように今回の一連の実験結果では、イオン交換樹脂の特性のみを検討したので、放射線重合ポリエチレンの高分子反応の容易さの利点を、十分に検討したとは言い切れない面がある。

なお、スチレンをポリエチレンにグラフトしたものをスルホン化した場合について、グラフトされたスチレンのベンゼン核が総てスルホン化されたと仮定して計算した、グラフト率と交換容量の関係を図12に示す。

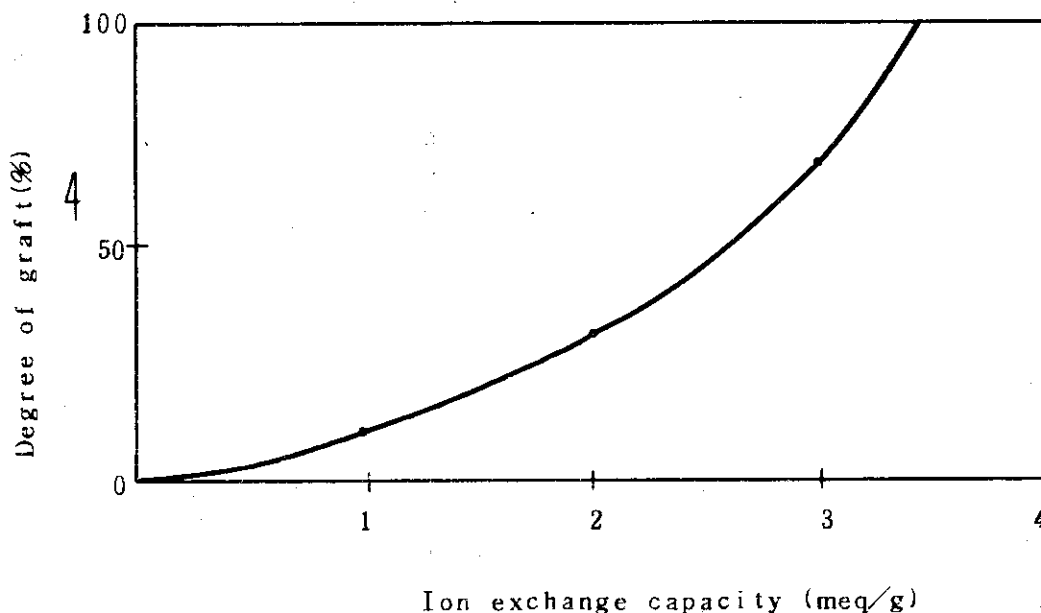


図12 グラフト率とイオン交換容量(計算値)

2.4.2 ポリエチレンの直接スルホン化

グラフトしていない放射線重合ポリエチレン及び市販ポリエチレンのスルホン化方法としては、

- (1) クロルスルホン酸により直接スルホン化する。
- (2) SO_2 と O_2 および Cl_2 の混合ガスを用いて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。

があるが、今回は、触媒を使用したスルホン化方法を採用した。個々の反応の条件は、表及びグラフに示すが、典型的なスルホン化反応例は、次の通りである。

ポリエチレン主鎖(CH_2-CH_2)を1分子と想定してポリエチレン1モルに対し、30%発煙硫酸を無水硫酸当量で2モル、触媒を30%発煙硫酸に対し、0.15重量%使用し、反応装置は、攪拌しつつ、反応熱に合わせてポリエチレン粉末を徐々に加える方式をとった。反応後、98%濃硫酸、60%硫酸で洗浄した。

反応は一般に容易で温和な条件で良好な結果を得た。反応は均一に進行し、著しい炭化も見られなかった。反応の進行の目安とするために、ポリエチレンのエチレン単位について、どの程度スルホン化されたかをスルホン化率として表示した。

スルホン化率10%ということは、エチレン単位10ケにつき1ケの割合でスルホン基が反応した事を示し、炭素数20ケにつき1ケの炭素にスルホン基がある事になる。

スルホン化率計算式

$$\text{スルホン化率} = \frac{28 \times (\text{meq/g})}{1000 - (80 \times (\text{meq/g}))}$$

3. イオン交換樹脂の性能

3.1 イオン交換樹脂の性能の測定方法

3.1.1 試料調製

カチオン樹脂は、試料樹脂 25～50 ml をフィルター付ロートに入れ、これに HNO_3 (1N) 1 ℓ を流し完全に H 型樹脂とした。次に純水で充分洗浄後、1 N の NaCl を 1 ℓ 流して Na 型樹脂とした。最後に純水で充分洗浄し、 Cl^- のない事を確認して試料とした。

アニオン樹脂は、試料樹脂 25～50 ml をフィルター付ロートに入れ、これに、1 N の HCl を 1 ℓ 流し、完全に Cl 型樹脂にした。1 N の NaCl を 200 ml 流しひき続き充分な純水で洗浄して、 $\text{PH}=7$ であることを確認して試料とした。

選択性、樹脂の構造等の測定の場合は、特に試料の調製をした。

3.1.2 交換容量の測定

カチオン樹脂の場合は、3.1.1 により基準型に調製した試料樹脂を 50 ml メスシリンダーに入れ純水に 24 時間浸漬して充分平衡にした。この試料を 20 ml 正確に分取しフィルター付カラム (1 cm ϕ) に移して、1 N の HNO_3 を 1 ℓ 通し、ひき続き純水で流出する純水が中性になるまで通し、これに NaCl (1N) を流し、流出する酸をフェノールフタレインを指示薬として NaOH で中和滴定した。

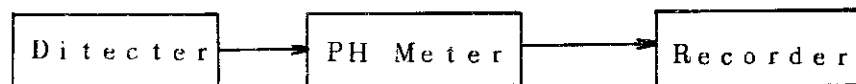
アニオン樹脂は、3.1.1 で基準型に調製した樹脂を 50 ml メスシリンダーに入れ、純水に 24 時間浸漬して充分平衡にした。この試料 20 ml を正確に分取しフィルター付カラムに移して、1 N の HCl を 1 ℓ 通し、ひきつづき純水で洗浄して下部から流出する水が中性になったら、1 N の KNO_3 を 1 ℓ 流し、ジクロロフルオレッセン-エタノール溶液を指示薬として AgNO_3 で Cl 滴定を行った。

測定後の樹脂はその全量を 70 $^{\circ}\text{C}$ 、10 mmHg で 16 時間乾燥して重量を測定した。

重量当り交換容量は、滴定当量と乾燥重量から求められ、カチオン樹脂では H^+ 型、アニオン樹脂では Cl^- 型で表示した。又、容量当り交換容量は、空隙率が正確に求められる場合は正味の容量を表示する事も可能であるが、今回は、慣例に従って、みかけの樹脂容積を使用した。

3.1.3 交換速度測定

25 $^{\circ}\text{C}$ に調温された恒温室を使用し、下図のシステムで、交換速度の測定を行った。



試料：3.1.1 で調整した試料を、1 N 塩酸で H^+ 型とし、充分水洗して、樹脂内の酸が完全に抜けたものを使用した。試料は、軽ろ紙で拭いた後、精密天秤で 40 mg を素速く取り、薬包紙上にのせ、交換液中へ投入した。測定は、試料の量が 40 mg 程度の時に最も、再現性が高い事を確認した。

交換液；イオン交換し、石英ガラスを使用した蒸溜装置で蒸溜した純水に、塩化第二鉄を 0.05モル/ℓになるように溶解し、これに、塩酸を加えて、正確にPH=1.5に調整した。

交換容器；50 mℓのビーカーに15 mmのマグネティックスターラーチップを入れ、交換液 25 mℓを入れて150 rpmで攪拌した。

検出端；東亜電波（株）製 完全一本形PH測定用電極、型式GOT-155C、保障された応答時間は約3秒であるが、実測値では、50%応答が約0.5秒、90%応答が約1.0~1.5秒であった。

PHメータ；東亜電波（株）製 HM15AデジタルPHメータ

RECORDER；横河電機（株）製卓上型PH記録計 型式CDR-11A

手順；調製した40 mgの樹脂を、攪拌しつつ交換液中に投入する。投入の直前に RECORDERを動かし、PH変化を記録させる。PH変化から、 H^+ イオン濃度を読みとり、50%置換時間と、90%置換時間を決定した。

電極の応答時間と、液拡散時間をブランクとして差し引くために、0.1N塩酸を0.16 mℓ（約3滴）投入して、繰り返し応答時間を測定した。PH電極は極めて安定していて、経時変化は観測されなかったが、測定毎に、試料測定に前後して、前後3回ずつ、ブランクを測定した。

測定は1サンプルにつき3点行ない、平均してその試料の測定値とした。

3.1.4 樹脂構造測定

水銀圧入式ポロシメーターで細孔分布の測定を行った。ポロシメーター測定手法は常法にしたがった。試料は、3.1.1で調製したものを、70℃で3 mmHg真空下、48時間乾燥させて用いた。

3.1.5 交換基の分布

反応の交換基分布は、X線マイクロアナライザーを用いて測定した。

試料の調製；3.1.1で調製した試料を、0.1Nの塩化第二鉄溶液に充分平衡にし、過剰の純水で樹脂内の第二鉄が流出してこない事が確認されるまで、洗浄した。これを、70℃、3 mmHg下で48時間乾燥した。乾燥試料約1 gを、電子顕微鏡用ゼラチンカプセル中で、エポキシ樹脂と共に包埋した。包埋技術は、良く知られている電子顕微鏡用試料の調製方法に従い、包埋用の器具は、応研商事（株）のものを用いた。包埋サンプルをガラスナイフでカットして、樹脂の断面があらわれるようにし、導電性を附与するため、カーボン蒸着を行った。

使用機器；X線マイクロアナライザー 島津製作所製ARL-SM形、主要仕様はSM形標準仕様である。

分析の方法；分析は線分析で行った。即ち、電子プローブを固定し、試料の方をX軸に沿って一定の速度で移動させそのときのX線強度の変化により、試料中の元素の濃度変化を知る方法である。

分光結晶；4インチ二水素リン酸アンモニウム

フルスケールカウント；100 cps

Time Constant : 2.0 sec 時定数については、チャートのブレが大きすぎず、かつ最も敏感に元素分布を測定出来る様に、あらかじめ予備実験を行い、最も適当な場所を選択した。

Sample Speed : 50 μ /min

Spot Size : 3 $\mu\phi$

Acc Voltage : 25KV(0.01 μ A)

測定結果は、写真撮影及びチャート記録を行った。写真撮影の時は、上部の写真で、樹脂断面のどの部分の分布を測定したかを記録し、下部の写真でX線強度を示した。チャートの場合は、断面のうち最も直径の大きい箇所の分布を調べた。

3.1.6 選択性の測定

内径10mm、長さ50mmのジャケット付き、フィルター付きの選択性測定用容器に、約1mlの試料を詰める。ジャケット温度を25 $^{\circ}$ Cに設定し、0.04モル/lのイオン1と、0.04モル/lのイオン2の混合溶液を、流速12ml/minで流す。樹脂上部には容器の口まで、液を常時張って、樹脂に接する液が、一定温度に保たれる様にした。また混合溶液は樹脂のコンディショニングも兼ねて、大過剰の100mlを流した。混合溶液を流した後、5kg/cm²の圧縮窒素を5分間供給して、吸着していないイオンを排除した。これは、イオンによっては、相対的な吸着力が弱く、このため、他の液に接すると、イオンの脱離が起って正確な選択性を測定出来ない為である。

圧縮窒素で排除操作を行った後、2N塩化ナトリウム100mlで、吸着イオンをはずし、夫々常法で、脱離イオン量を定量した。

選択性は、溶液側イオン濃度と、吸着側イオン濃度の比で、次式で表わされる。

$$\text{選択性 } \alpha_{\frac{A}{B}} = \frac{\frac{\text{樹脂に吸着したAイオンモル濃度}}{\text{樹脂に吸着したBイオンモル濃度}}}{\frac{\text{溶液中のAイオンモル濃度}}{\text{溶液中のBイオンモル濃度}}}$$

又、定量に使用した蛍光X線分析計は、島津製作所製、蛍光X線分析装置VF-2B型を用いた。

3.1.7 含水率の測定

H⁺型樹脂の一定量を採取し、外部に附着している水を軽く口紙で拭き取り、素早く重量を秤量した後、70 $^{\circ}$ C、10mmHgで、48時間乾燥して、重量の減少を測定した。なお、ポリエチレンを基材とするイオン交換樹脂を乾燥する際、70 $^{\circ}$ C、10mmHgで24時間以降恒量であることを確認しておいた。

3.1.8 耐酸化性および耐水性試験

実験では、H₂O₂水溶液による耐酸化テストと、水に対する溶解性に基づく耐水テストを実施した。

3.1.1で調製したNa⁺型カチオン樹脂を、70 $^{\circ}$ C、3mmHgで24時間乾燥して、そこから10gを正確に秤量した。これを、H₂O₂水溶液又は水が500ml入った1lのビーカー

に入れ、スターラーで水浴中、一定温度で攪拌した。設定温度で、予定時間の間攪拌しつづけ、とり出して、簡単に純水で洗い、70℃、3mmHgで24時間乾燥し、重量減少率を次式から求めた。

$$\text{重量減少率 (\%)} = \frac{(\text{処理前の重量}) - (\text{処理後の重量})}{(\text{処理前の重量})} \times 100$$

耐性テストでは、一般の使用条件より厳しい条件を選び、劣化を加速させた。今回の検討では、耐性テスト自体の手法を標準化するのに手間取ったため、条件が種々に亘っている。

3.2 グラフト法により合成した交換樹脂の性能

3.2.1 各種交換基と樹脂の性能

第1回の実験として、放射線重合ポリエチレンに、スチレンを気相グラフトしたものにつき反応を行い、交換容量を測定した。又、4ビニルピリジンをグラフトしたものは、4級化反応を行った。

使用ポリエチレン；放射線重合ポリエチレン (PICW-36)

グラフト条件；気相グラフト法 照射量 20 Mrad

(NO301) グラフト条件 20.5℃

グラフト率 34.0%

表3 各種交換基と性能

樹脂No	反応種	交換容量		含水率 (%)
		meq/ml	meq/g	
S-541	スルホン化	0.38	3.33	78
S-174	クロロメチル化 アミノ化	0.40	2.80	72
S-608	アルキル化	0.46	4.28	79

グラフト率から計算されたグラム当りの交換容量は、3.2 meq/g程度であり、S-541の反応は、ほとんど定量的に進行している。又、S-174は、ベンゼン環の反応率が87%前後である。これは、スチレン-ジビニルベンゼンを主体とした汎用イオン交換樹脂の合成時の反応率にほぼ等しい。

3.2.2 スルホン化方法の検討

3.2.1に使用したNo301の放射線グラフトポリエチレンを使用して、スルホン化試薬の検討を行った。その結果を表4に示す。

表 4 スルホン化法と性能

樹脂 No	試 薬	条 件	交 換 容 量	
			meq/ml	meq/g
S-531	無水硫酸	25℃-15	0.55	4.08
S-532	15%発煙硫酸	40℃-2 ^{Hr}	0.24	2.45
S-533	Cl-SO ₃ H	60℃-4 ^{Hr}	0.15	1.38
S-534	100% H ₂ SO ₄	60℃-20 ^{Hr}	0.13	1.18

無水硫酸による反応は、極めて激しく、グラム当り交換容量も 4.08 meq/g と、明らかに、ポリエチレン差が反応している事を示している。又、樹脂の炭化が見られた。Cl-SO₃H, 100% H₂SO₄共に、反応の進行は遅い。Cl-SO₃Hにおいては、予備実験で、ハロゲン化炭化水素を混入して、有機相の混合効果を期待したが、結果は、ほとんど、Cl-SO₃H単独の反応と異なる事はなかった。汎用のスチレン-ジビニルベンゼン基体の場合には、Cl-SO₃Hは極めて活性が強く、40℃においては、2分以内に反応がほとんど完了する。ポリエチレングラフト物の場合の反応の遅さは、Cl-SO₃Hのポリエチレン内の拡散律速と考えられる。

3.2.3 スルホン化条件と性能

放射線ポリエチレンへのグラフト条件を変えたものについて、クロルスルホン酸を使用し、スルホン化を行ない、交換速度の測定と、合わせて、反応条件の検討を行なった。

ポリエチレン：放射線重合ポリエチレン (PICW-36)

グラフト重合：No 301 気相グラフト, 34%

No 303 液相グラフト, 84.5%

No 304 " 83.0%

但し、No 303はグラフト後照射を行っている。

表5 スルホン化条件と性能

樹脂No	反応条件	交換容量		交換速度		使用ポリ エチレン
		meq/ml	meq/g	50%(sec)	90%(sec)	
S-539	40℃ 2Hr	0.29	2.52	—	—	No304
540	60℃ "	—	—	1.1	5.0	"
541	80℃ "	0.38	3.33	—	—	"
542	40℃ 30min	0.18	1.46	—	—	"
543	60℃ "	0.16	1.28	0.83	3.33	"
544	80℃ "	0.28	2.11	1.5	4.7	"
545	60℃ 2Hr	0.32	2.28	—	—	No301
546	80℃ "	0.25	2.00	2.3	7.0	"
547	60℃ 30min	0.25	1.98	—	—	"
548	80℃ "	0.25	2.12	2.7	5.7	"
549	60℃ 2Hr	—	—	1.5*	4.2*	No303
550	80℃ "	0.42	3.05	1.7*	5.7*	"
551	60℃ 30min	—	—	—	—	"
552	80℃ "	0.39	2.92	1.2	3.3	"

*: 酸の溶離が著しく悪い

*: この測定時の、ブランク時間は、50%まで0.33sec、90%まで
1.7secで、上表はブランクの差し引きはしていない。

液相グラフトのNo304と、気相グラフトのNo301の間に、性能面での著しい差は存在しない。しかし、No303は、液相グラフトであると共に、グラフト後照射を行っている。この樹脂は、50%置換、及び90%置換に、他のポリエチレンと大きな差は表われていないが、95%置換以上で、酸の溶出が極めて遅く、平衡に達するのに長時間を要した。

一方、クロルスルホン酸使用時の温度効果と、反応時間の効果を確認したが、やはり、高温長時間程、反応が進行する。しかし、表6で分かるように、反応試薬としては、クロルスルホン酸より、発煙硫酸が優れていることが明らかとなった。

No301、303、304のグラフトポリエチレンにつき、15%発煙硫酸反応により、イオン交換基を導入して、性能を測定した。

表6 イオン交換容量

樹脂No	ポリエチレン	交換容量		交換速度	
		meq/ml	meq/g	50%(sec)	90%(sec)
S-553	301	0.23	2.55	1.30	3.3
S-554	303	0.38	3.28	1.10	3.0
S-555	304	0.36	3.61	0.80	2.5

注1) この時のブランクは、50%が0.33sec, 90%が1.7secであった。

注2) No303のポリエチレンからのS-554は95%以降の平衡時間が長かった。

15%発煙硫酸の反応では、クロルスルホン酸の反応物に比べ、交換容量も大きく、交換速度も平均して速い。反応速度が充分速く、樹脂内の拡散もスムーズに行っている事が考えられ、15%発煙硫酸の反応物の方が、均一性において優れている。又、交換速度は極めて速く、電極の応答性や、液中の拡散時間と接近している。

3.2.4 各種イオンに対する選択性

3.2.3で使用した、スチレングラフトポリエチレンについて、再度スルホン化を行い、数種のイオンについてのSelectivityと、交換速度を測定した。Selectivityは、樹脂充填容器の液の流通及び、窒素による空隙液の除去が、充分に行かず、やや信頼性に欠けるデータしかとれなかった。

結果を表7に示す。

反応：15%発煙硫酸，60℃，2Hr

表7 交換容量

樹脂No	ポリエチレン	交換容量		含水率
		meq/ml	meq/g	
S-556	No301	0.27	2.83	81%
S-557	No304	0.30	3.49	83%

S-556, S-557は、それまでの実験結果より判明した反応条件を用いて200mlの樹脂を採取し得るようにスケールアップしたものであるが、反応の再現性は得られた。

表8 各種イオンの選択性

樹脂%	Metal	Metal α_H	交換速度	
			50%sec	90%sec
S-556	K ⁺	1.5	0.3	0.7
"	NH ₄ ⁺	1.2	0.4	1.0
"	Ba ⁺⁺	3.6	0.5	1.0
"	Ca ⁺⁺	12.0	0.5	1.2
S-557	K ⁺	1.2	0.3	1.0
"	NH ₄ ⁺	1.2	0.6	1.6
"	Ba ⁺⁺	4.6	0.3	1.0
"	Ca ⁺⁺	2.8	0.3	0.7
Dowex 50W x4 (75~150 μ)	K ⁺	1.1	1.0	3.5
	Ba ⁺⁺	1.4	2.0	6.0
S-539	Cs ⁺		1.28	
"	Sr		13.15	
S-557	Cd ⁺⁺		0.7	1.8
"	Cr ⁺⁺⁺		0.3	1.4
"	Cs ⁺		3.60	
"	Sr ⁺⁺		12.35	
"	Co ⁺⁺		0.75	
Dowex 50 x4 (75x150 μ)	Cd ⁺⁺		6.5	48.2
	Cs ⁺		100<	
	Sr ⁺⁺		100<	
	Co ⁺⁺		23.53	

注1) この時のブランクは、50%が0.3sec、90%が1.3sec
で上表の秒数は、ブランクを差し引いてある。

表8の様に一価、二価イオンを問わず、市販の樹脂に比べて、圧倒的に交換速度が大きい。速度の絶対値がブランクとほぼ等しいため測定誤差が大きい。平均して一桁以上大きい速度を持つ事は間違いない。又、Selectivityは、測定誤差に問題があり、特に、 α が、10以上の場合は、吸着力の弱いイオンの絶対量が少ないため、大きな誤差を生じる。しかし全体としては、標準の樹脂のSelectivityと、絶対値としても、傾向としても一致している。

又、Cd、Crについても、予備的な速度を測定したが、速度、Selectivity共に、Baと大差なかった。

S-556、S-557を使用して、充填塔性能を定性的に把んだ。充填塔は、内径10mm長さ500mmの円筒型パイレックス製で、ジャケット付、フィルター付きのものを用

いた。温度を室温から90℃に昇温して、その様子を観察した。その結果、

- 1) 黒色の溶解物が、連続的に流れてくる。
- 2) 十分に脱泡した樹脂及び溶液を用いても、操作中に僅かながら発泡がみられる。
- 3) 温度が70℃以上になると、フロックを形成し易い。
- 4) 粒径は小さい(7~15 μ)が、流れの圧損は少ない。

等が判明した。特に、黒色の流出液は、樹脂洗浄によっても無くすることが出来ず、樹脂構造の劣化が考えられた。

3.3 直接スルホン化法により合成した交換樹脂

3.3.1 交換基分布と性能

放射線ポリエチレン基材のスルホン化物に、黒色流出物が見られたため、その原因追求も兼ねて、放射線ポリエチレン及び市販の粉末グレードのポリエチレンについて、直接スルホン化を行った。又、スルホン化物について、ポロシメーターで測定し細孔分布の有無を確認した。さらに、X線マイクロアナライザーにてスルホン基分布を測定した。

表9 ポリエチレンの直接スルホン化法で得た交換樹脂の性能

測定項目	内 容	S-712	S-713	S-714
ポリエチレン	メーカー	原研	昭和電工	三井石化
	グレード	P-29	Sholex	Hizex
	粒 径	169 μ	120 μ	2100LP 177 μ
交換容量	meq/ml	0.37	0.54	1.03
	meq/g	5.18	2.89	4.59
交換速度	90%交換時間sec	79.3	43.6	40.1
	(100 μ 換算)*	27.8	30.3	12.8
	(20 μ ")*	1.11	1.21	0.50
細孔分布	水銀圧入表面積ml/g	12	26	20
	" 体 積ml/g	0.19	0.13	0.22
	圧力収縮率 ml/g	0.07	0.08	0.03

* 粒径換算は、2.0乗逆比例で計算したが、多くの文献は、1.6~1.8乗程度の実測値を示している。

** ポロシメーター測定チャートは、図13に示した。

この測定値から、Hizexのml当りの交換容量が高い事、交換速度が速い事、スルホン化反応が予想外に均一に進んでいる事が、特記すべき事項である。これについての検討は、後述するが、その他に、放射線グラフトポリエチレンをスルホン化した後に、孔の存在が確認

ポロシメータ チャート 1

PEグレート型Kation

$$D_V = \frac{dV}{d \ln \phi}$$

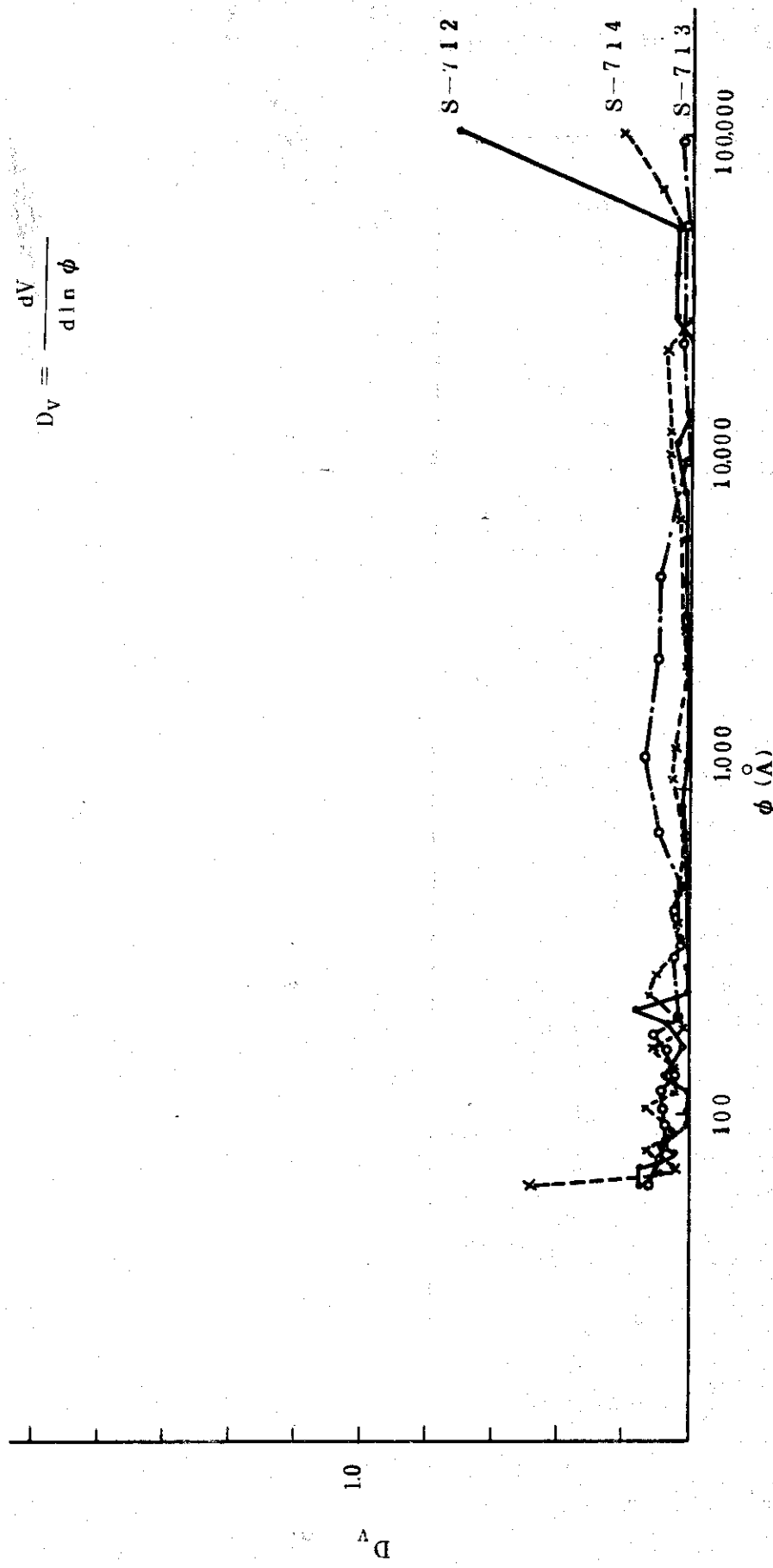


図13 細孔分布

1.0

D_V

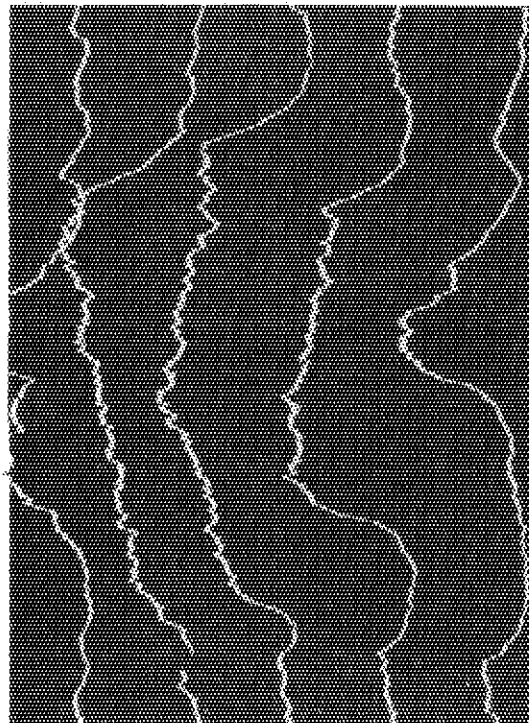


図 15 樹脂内の交換基分布

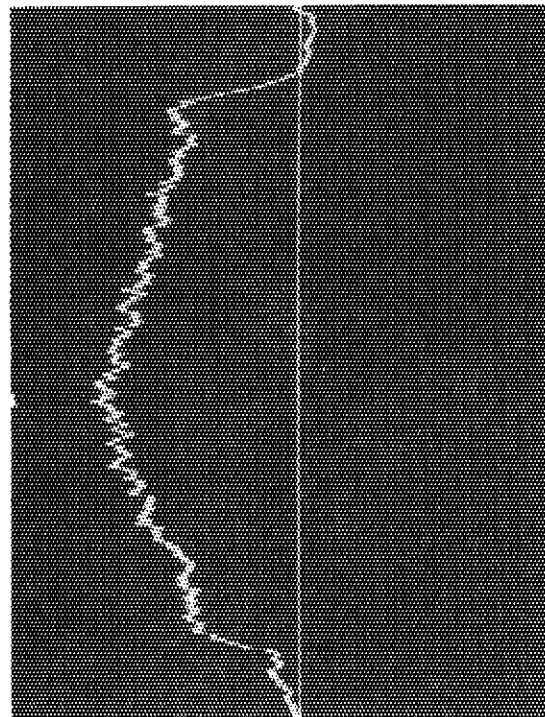
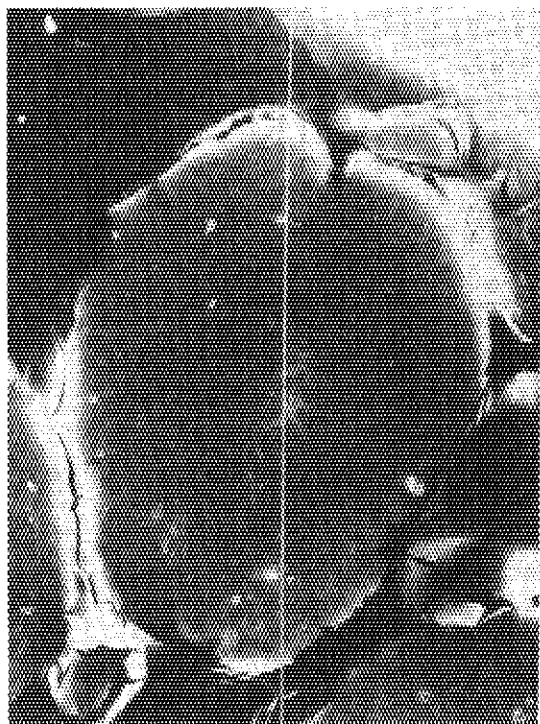


図 14 樹脂内の交換基分布

出来なかった事である。放射線重合ポリエチレン自体は、80Å程度にピークを有する孔を持っているので、グラフト時、または、反応時に孔の変形が起ったものと考えられる。この様に孔が存在せず、水銀圧入方法での表面積が観測されない事が、生成したイオン交換樹脂の特長が出ていない原因と言える。

しかし、市販ポリエチレンのうち、Hizex 2100のスルホン化物は、交換容量が高い。容積当り1 meq/ml程度の交換容量は、汎用交換樹脂の領域であり、かつ、反応の容易さ、本質的な製造の容易さから、Hizex関係の基材を使用するのは、極めて有望であるとの結論を得た。

3.3.2 直接スルホン化条件の検討

良好な結果を得たHizex 2100 LPにつき、スルホン化条件と、交換容量、又は耐酸化性を測定した。Hizex 2100 LPにおいても、充填塔において、少量の発泡が見られたため酸化による主鎖切断等が考えられたため、その効果を加速して観測するために、 H_2O_2 中の処理による重量変化を測定した。

表10 直接スルホン化条件と樹脂の性能

樹脂No	当量比	触媒	交換容量		スルホン化率	重量減少率		
			温度	時間				
S-741	2	-	20°C	3 ^{Hr}	1.00	2.75	9.8%	6.1%
742	"	-	"	6	0.94	3.26	12.3	5.8
743	"	ACA	"	"	1.02	4.00	16.4	5.5
744	"	ACB	"	"	1.05	3.01	11.1	3.7
745	"	-	50°C	3	1.14	3.72	14.8	9.3
746	"	ACC	"	"	1.22	3.99	16.4	2.7
747	"	ACA	"	"	1.13	4.01	16.5	8.4
748	"	ACB	"	"	1.25	3.95	16.2	9.3
S-754	4	-	90°C	3	1.00	3.51	13.7	10.5
755	"	ACA	"	"	0.93	4.15	17.4	13.2
756	"	ACB	"	"	1.02	3.90	15.9	12.2
757	"	-	80°C	"	0.98	4.17	17.5	9.7
758	8	-	"	"	-	-	-	-
763	4	-	0.5°C	8	0.71	1.97	6.5	1.2
761	"	ACA	"	"	0.30	0.74	2.2	0.24
762	"	ACA	"	"	0.52	1.42	4.5	2.2
760	"	-	"	24	0.75	2.10	7.1	1.8
764	8	-	"	8	0.66	1.81	5.9	1.8
765	"	ACA	"	"	0.49	1.22	3.8	2.7
766	"	ACA	"	"	0.65	1.71	5.5	1.7

注1) 当量比は、エチレン単位1モルに対する、無水硫酸モル数を示す。

注2) スルホン化率は、エチレン単位100ヶ当りのスルホン化エチレン単位を示す。

注3) 重量減少は、0.3% H_2O_2 水、25°C、1Hr攪拌後重量変化を示した。

反応に及ぼす触媒の影響は顕著でなく、温度及び、時間の効果が大きい。この関係は図16に示すが、交換容量が充分で、かつ酸化による重量減少のないものは合成出来なかった。S-760の様に、低温、長時間で、交換容量も比較的大きく、重量減少も少ない。従って、この方向の反応条件をさらに改良する事によって、耐酸化性を向上させることができよう。

又、この一連の実験では、水に対する溶解性のテストを組織的に行なわなかったが、充填塔の流下テストでは、黒色物の流出が見られ、10%程度以下の重量減少があるようであった。

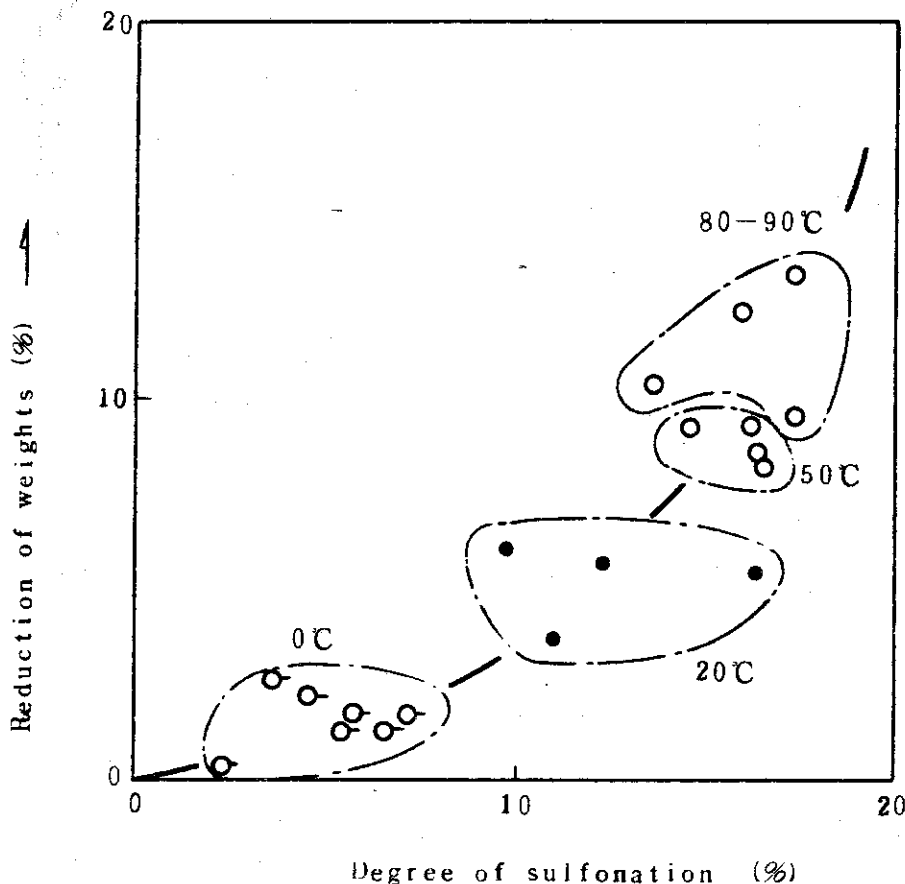


図16 スルホン化度と重量減少

3.3.3 ポリエチレンの架橋と樹脂性能

Hizex 2100 LPを使用した一連の反応実験により、ポリエチレン基材のイオン交換樹脂の場合、耐水性の欠如が最大の問題点である事が判明した。この問題を解決する方法として

- 1) 反応条件を検討し、結晶部分のスルホン化を起こさないようにする。
- 2) 長大分子量のポリエチレンを使用する。
- 3) 放射線照射による架橋。

があり、このうち、まず、放射線による架橋効果について総合的に検討を行った。

ポリエチレンは、Hizexを中心に、一部フローセンを使用し、Hizexについては、グレード差についても検討した。照射は、ポリエチレン粉末を反応前に、0~50 Mrad照射したものをを用いた。又、スルホン化条件は特に検討せず、一定条件として、耐性テストは次の

3種の条件とした。

耐性(0) : 3% H₂O₂ 水溶液を90℃に保ち、攪拌しつつ、ポリエチレン交換樹脂を1時間処理する。

耐性(1) : 0.3% H₂O₂ 水溶液に室温で1時間攪拌接触させる。

耐性(2) : 0.3% H₂O₂ 水溶液に室温で1日攪拌接触させる。

耐水性 : PH≒7の水に、室温で1週間攪拌接触させる。

重量変化測定方法は、前述の通りである。

表11 ポリエチレンの架橋と樹脂の性能

	PE		ス 化 方 法			E C			ス化率 (%)	耐性 (重量減少率)			
	種類	Mrad	方法	Cat	温度	時間	meq/mℓ	meq/g		SG	酸化(1)	H ₂ O	酸化(2)
S-781	Hizex 2100	0	2倍 モル	A	20℃	4Hr	0.89	3.09	0.29	11.5	-	-	-
						8	0.86	4.11	0.21	17.1	-	-	-
						24	1.03	4.19	0.25	17.6	43	13.9	8.3
						48	1.05	4.23	0.25	17.9	11.7	11.2	10.9
782	"	10	"	"	"	4	0.59	1.79	0.33	5.85	-	-	-
						8	0.77	2.55	0.30	8.97	-	-	-
						24	0.84	3.00	0.28	11.1	0	6.3	5.5
						48	0.95	3.91	0.24	15.9	18.2	10.5	10.8
783	"	50	"	"	"	4	0.61	1.79	0.34	5.85	-	-	-
						8	0.82	2.84	0.29	10.3	-	-	-
						24	0.90	3.30	0.27	12.6	0	10.0	5.9
						48	1.01	4.07	0.25	16.9	20.1	11.2	11.6
784	Hizex 試作品	10	"	"	"	4	-	-	-	-	-	-	-
						8	0.25	0.83	0.30	2.49	-	-	-
						24	0.65	1.79	0.36	5.85	0	1.7	-
						48	0.97	2.84	0.34	10.3	-	23.2	23.7
785	Hizex 5100P	0	"	"	"	4	0.52	1.30	0.40	4.06	-	-	-
						8	0.66	1.89	0.35	6.24	-	-	-
						24	1.00	3.07	0.33	11.4	0	6.4	0
						48	1.12	3.57	0.31	14.0	13.4	18.6	15.8
786	フローゼン	10	"	"	"	4	1.00	3.57	0.28	14.0	-	-	-
						8	1.60	3.86	0.26	15.6	-	-	-
						24	1.00	3.85	0.26	15.6	0	13.7	8.3
						48	1.12	4.17	0.27	17.5	4.5	22.6	23.3
									RT	RT	RT		

表 1 2 ポリエチレンの架橋と樹脂性能

	P E		ス 化 方 法				E C			ス化率 (%)	耐性 (重量減少率)	
	種類	Mrad	方法	cat	温度	時間	meq/ml	meq/g	SG		酸化(0)	酸化(1)
S-767	Hizex	50	8倍	A	20	4Hr	1.00	3.10	0.30	11.5	95	0
768	"	"	"	"	50	"	0.87	3.95	0.22	16.2	100	18.1
769	"	"	"	B	"	"	0.99	4.30	0.23	18.4	"	15.9
770	"	"	"	A	80	"	0.73	4.02	0.18	16.6	"	-
771	Hizex 2100	10	2	A	50	"	0.76	4.20	0.18	17.7	"	22.7
772	"	30	"	"	"	"	0.95	4.07	0.23	16.9	"	14.8
773	"	50	"	"	"	"	0.94	4.08	0.23	17.0	"	15.2
774	Hizex 試作品	10	"	"	"	"	1.12	3.76	0.30	15.1	90	14.6
775	"	30	"	"	"	"	1.20	3.56	0.34	13.9	92	13.5
776	"	50	"	"	"	"	1.25	3.59	0.35	14.1	93	5.9
777	Hizex 5100P	"	"	"	"	"	1.13	3.05	0.37	11.3	95	3.5
778	フローレン UF-20	10	4	"	"	"	0.26	6.43	0.04	37.1	-	88.9
779	"	30	"	"	"	"	0.36	4.56	0.08	20.1	-	4.9
780	"	50	"	"	"	"	0.32	3.17	0.10	11.9	-	17.2

照射によるポリエチレンの架橋は、スルホン化反応速度の差として、明瞭に表われている。これは、スルホン化試薬のポリエチレン粒子内拡散速度の差が表われていると考えられ、最終的な到達反応率が、照射量によってほぼ同一である事も、拡散速度の差による事を示している。Flowtheneは、スルホン化速度が速く、使用した反応条件の範囲では、適度なスルホン化度に調整する事は無理であった。このため一部炭化等も起り、交換容量等も異常値が多かった。照射架橋ポリエチレン樹脂の著しい特徴は、スルホン化率に対する、容量当りの交換容量が照射量に因らずに一定であることである。イオン交換樹脂では、浸透圧差が樹脂内外で数百気圧の程度であり、膨潤力を架橋力で平衡している。従って、架橋の程度が大で、架橋力が大きければ、同一のスルホン化率では、容量当りの交換基密度が大になる。照射架橋ポリエチレン樹脂では、スルホン化反応速度に於いて架橋の存在の効果が明白なのに対し架橋力についての差が明瞭でない。この第1の原因として照射による架橋そのものの架橋力が弱い事、第2に、スルホン化反応時に主鎖又は架橋部分の切断が起り、有効に架橋が活かされていない事が考えられる。

3.3.4 イオン交換樹脂の後架橋効果

反応による主鎖及び架橋点の劣化を、反応後の照射によって回復する実験を行った。ポリエチレンは、分子量100万のオーダーの“ミリオン”と、Hizex 2100を使用した。

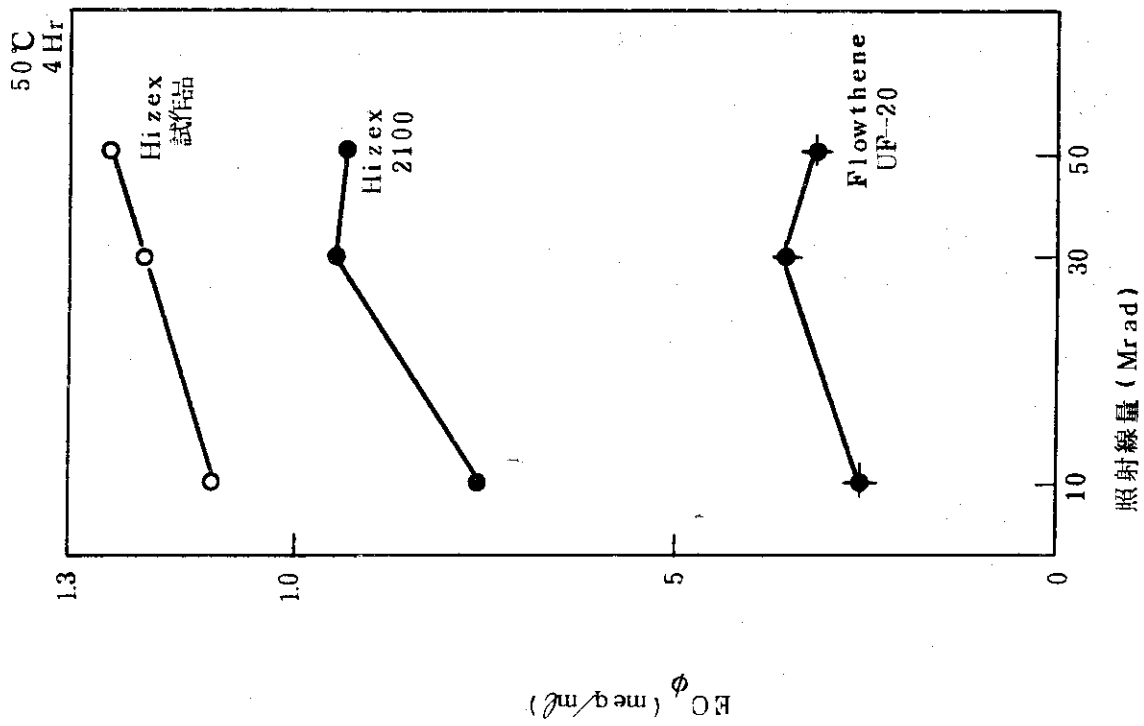


図 17 照射量とス化率

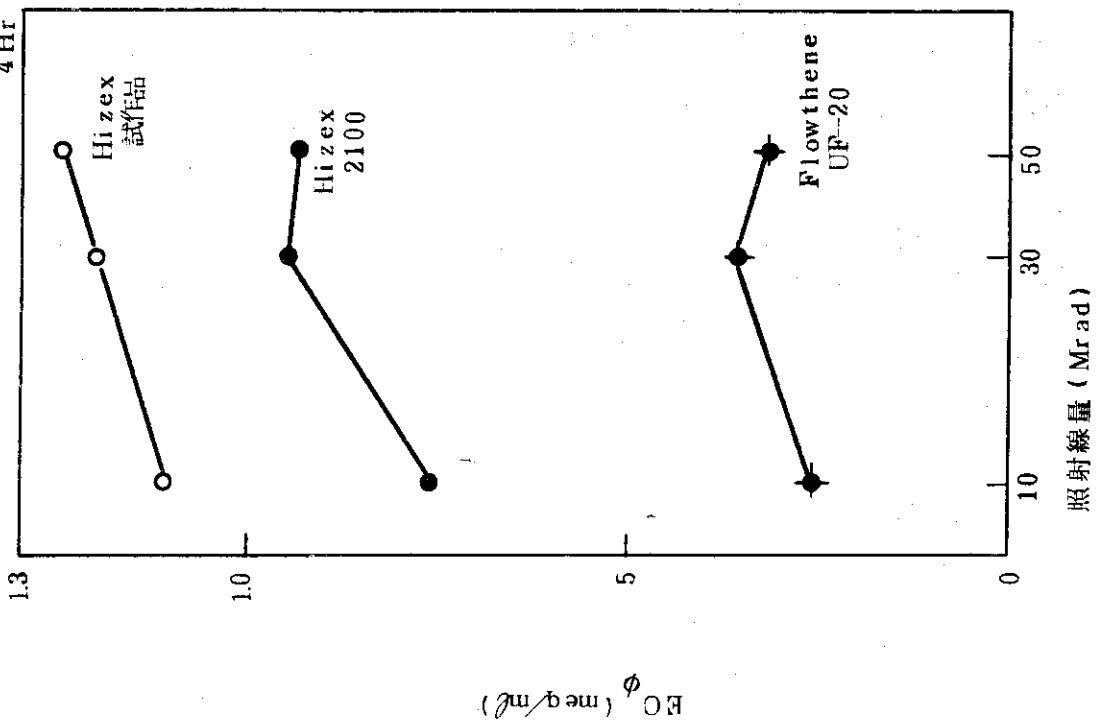


図 18 照射量と交換容量

Hi-zex, フローゼン
20℃

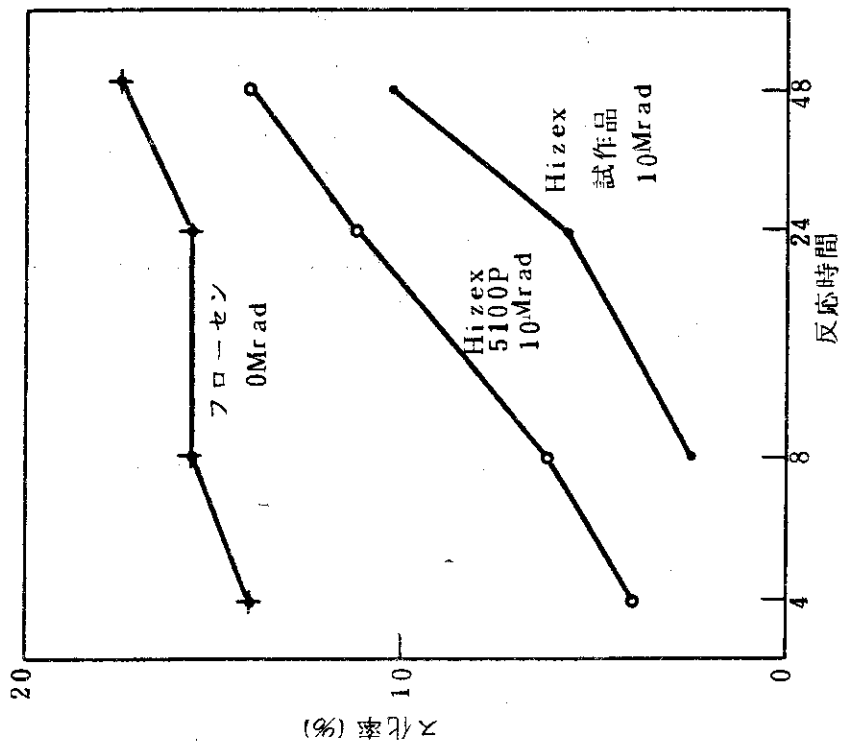


図20 ス化時間とス化率(2)

Hi-zex 2100 0~50Mrad
20℃

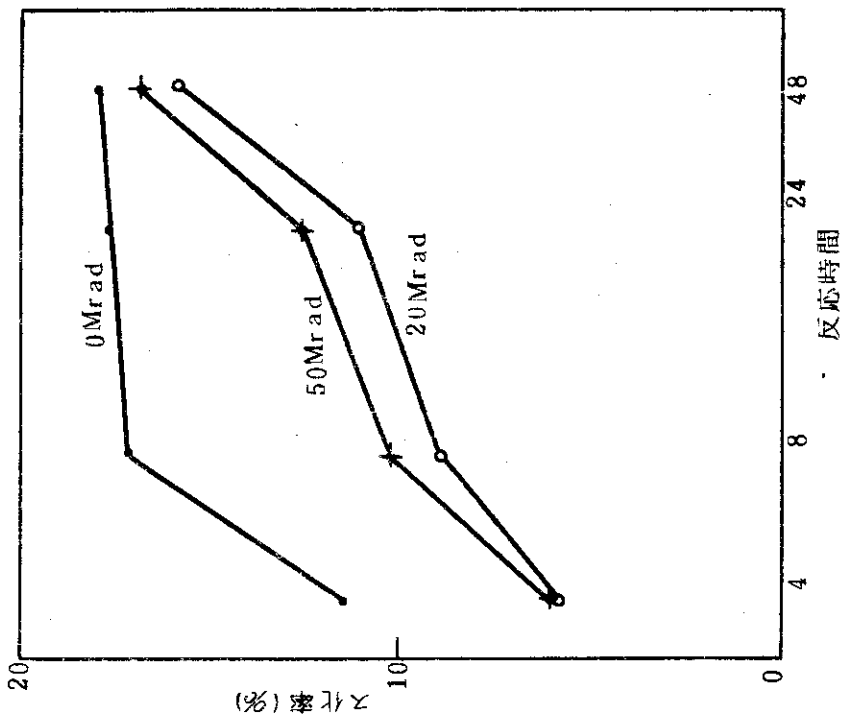


図19 ス化時間とス化率(1)

Hizex Flowthene
20°C

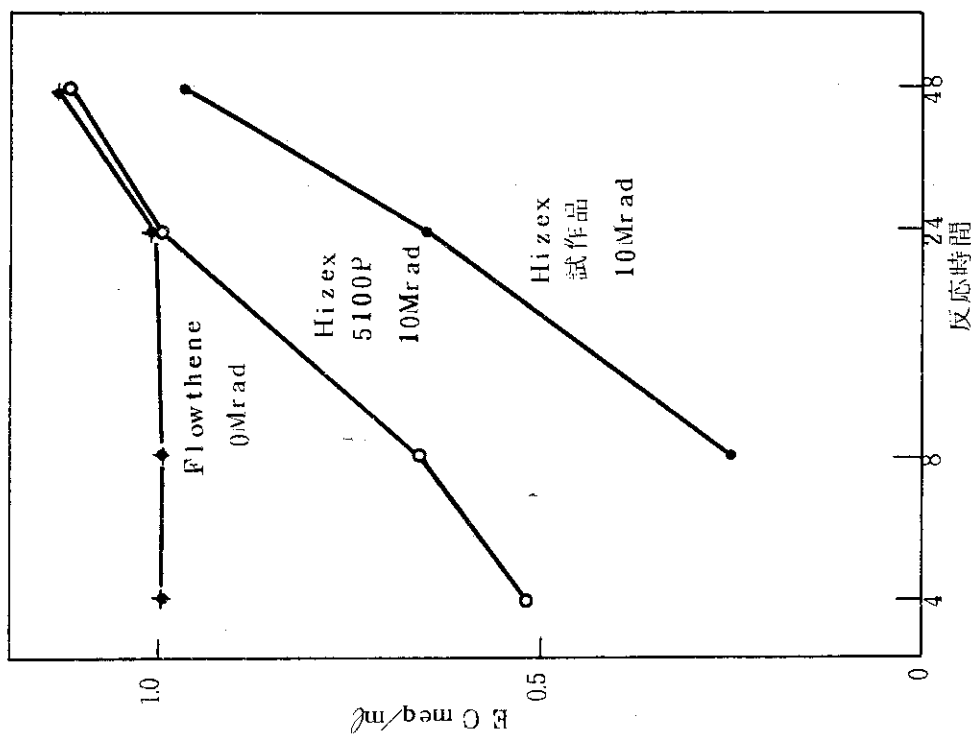


図 2 2 ス化時間と E.C. (2)

Hizex 2100 0-50 Mrad
20°C

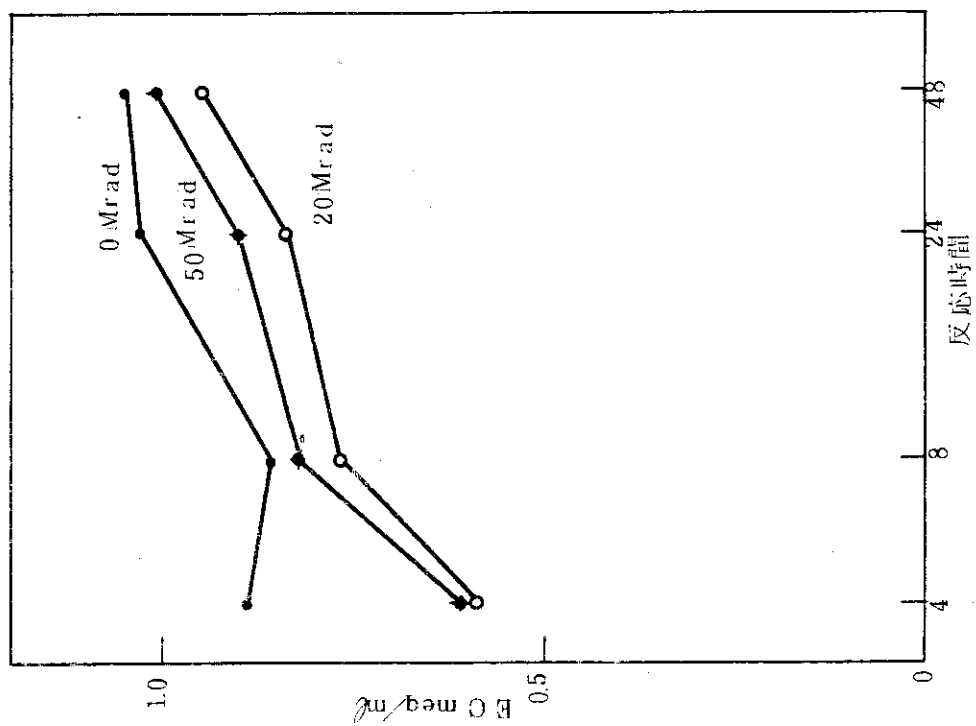


図 2 1 ス化時間と E.C. (1)

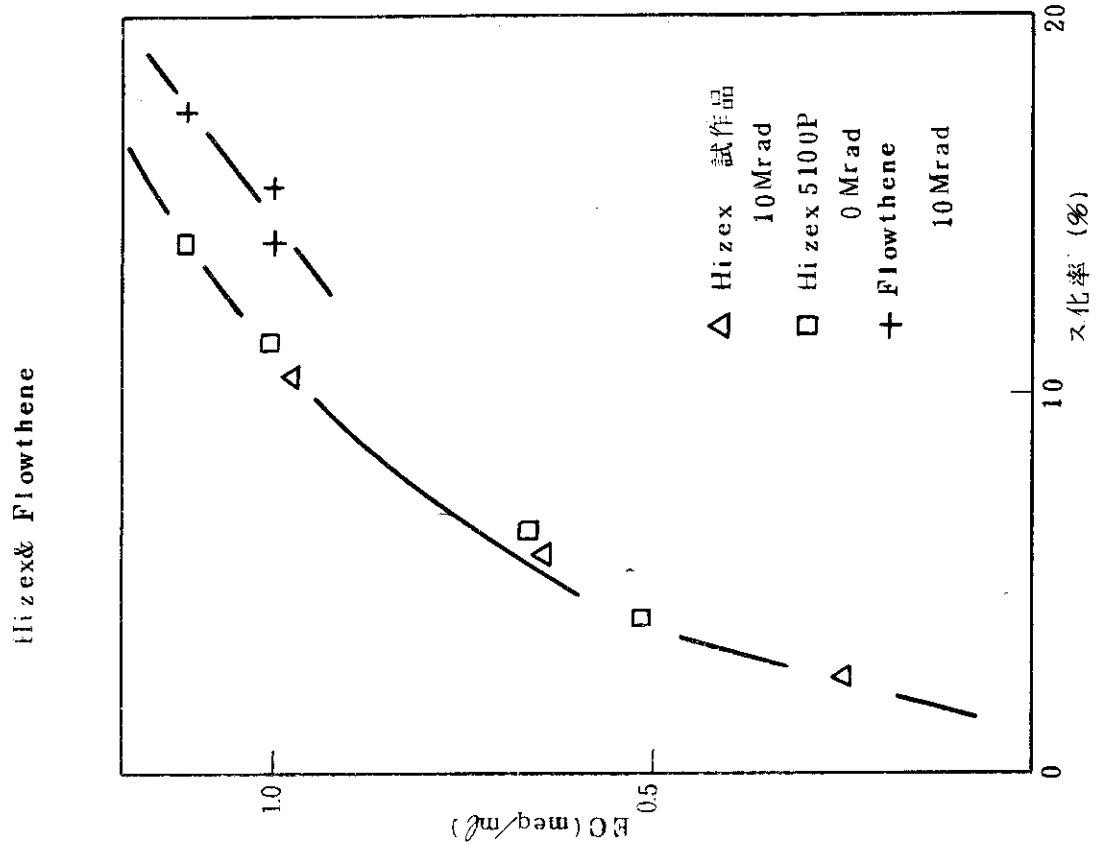


図 24 ス化率とEC (2)

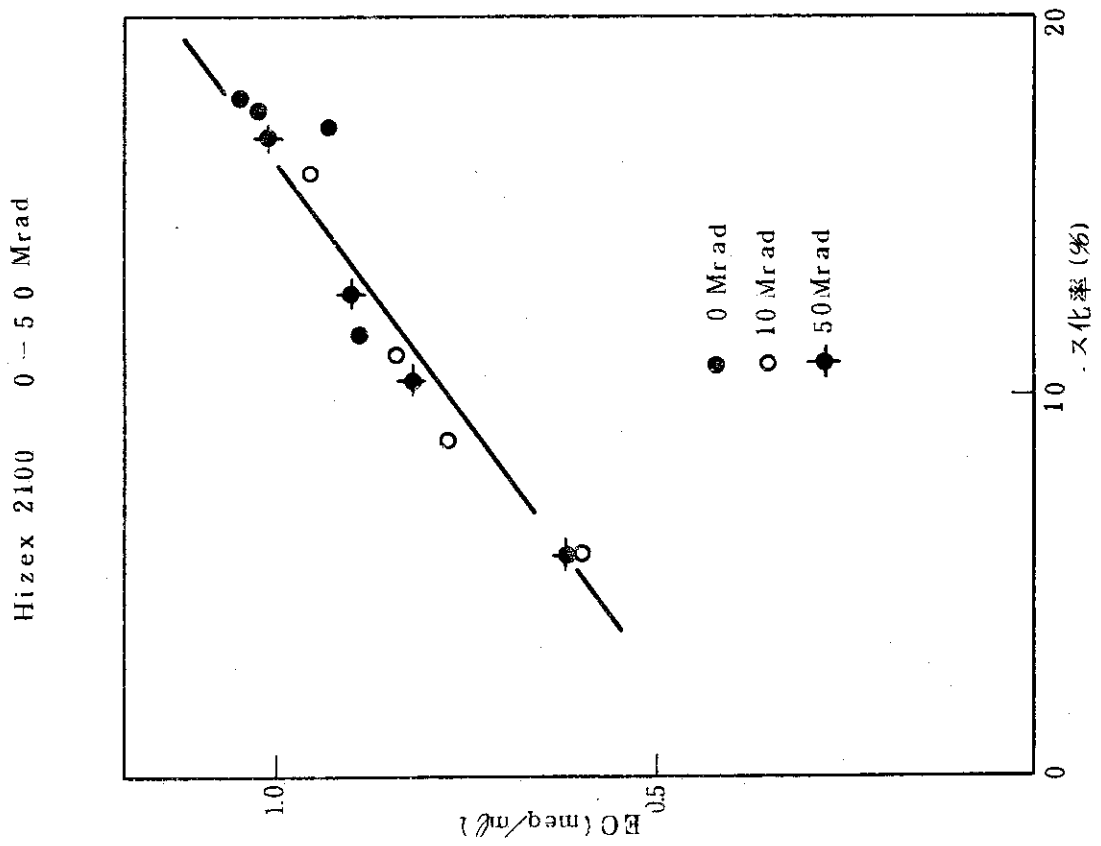


図 23 ス化率とEC (1)

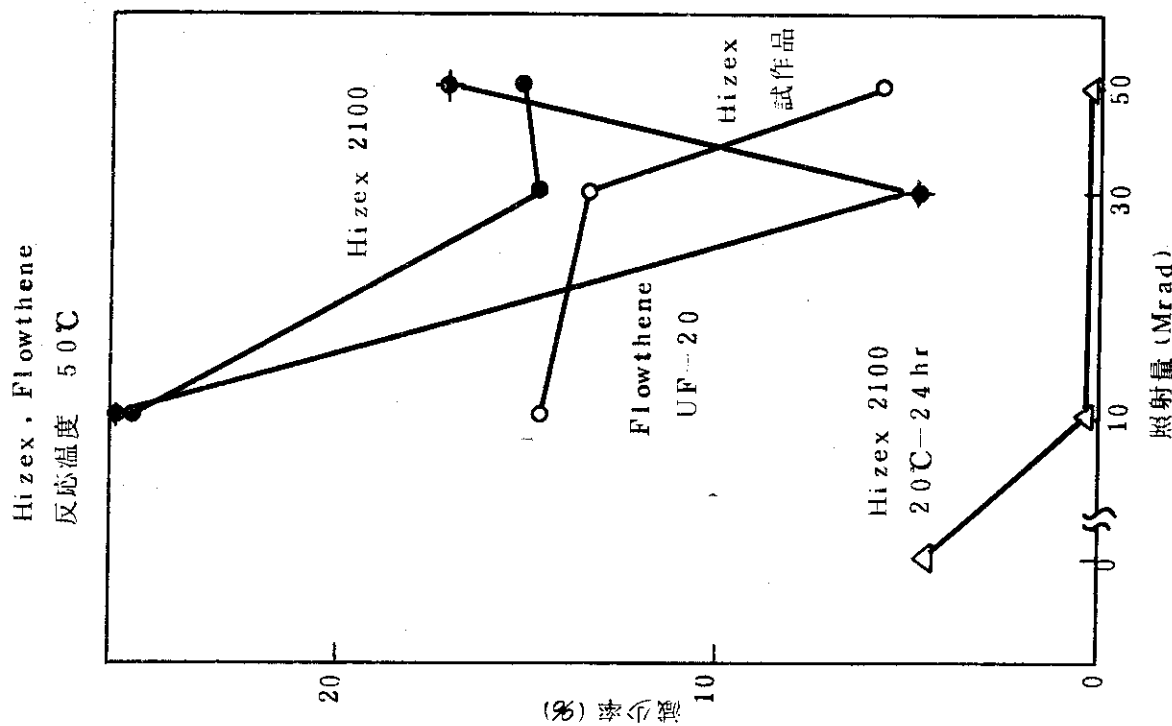


図 26 耐酸化溶解性

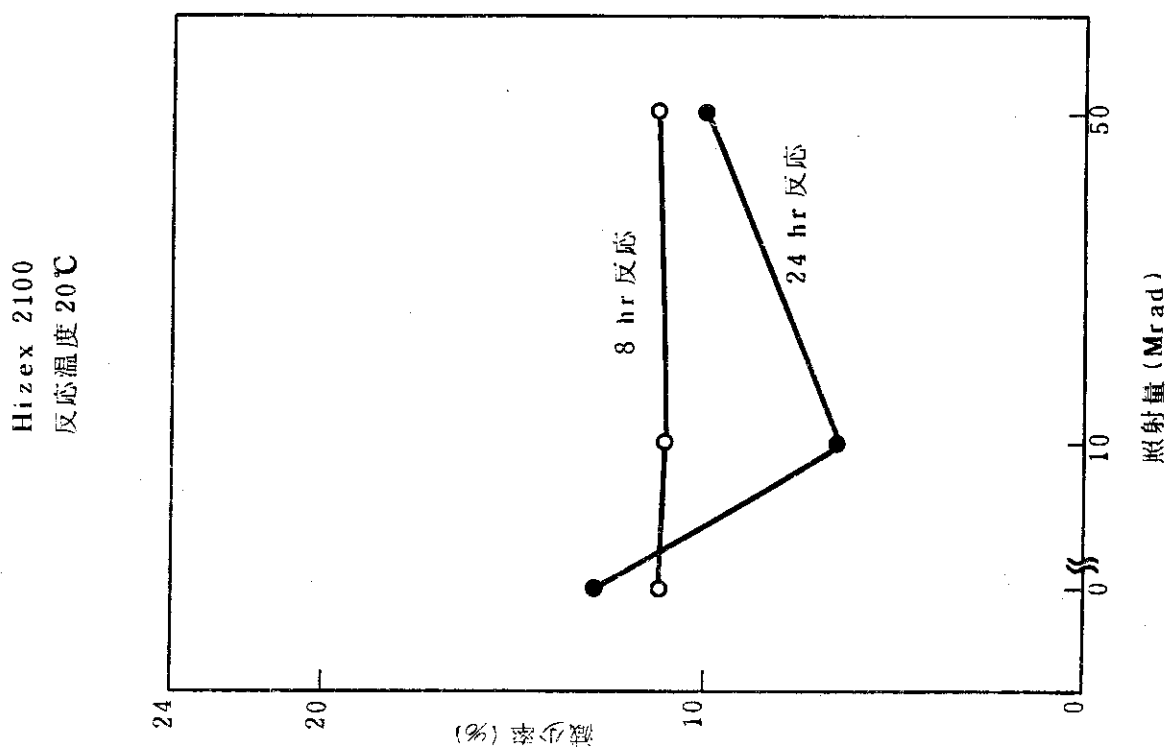


図 25 水に対する溶解性

表 13 耐性に対する後架橋効果

樹脂名	P E	交換容量		スルホン化率	耐性(重量変化)		
		meq/ml	meq/g		スルホン化後 (照射なし)	20Mr rad	20Mrad Wet
S-799	ミリオン	0.71	210	6.9	6.7	2.7	5.1
S-800	Hize x	0.93	420	13.7	10.0	4.3	8.3

耐水性試験は標準の条件で行なった。表 13 ではスルホン化後の耐性は分子量の大きいミリオンの方が優れているが、これが分子量効果か否かは明瞭でない。何故なら、グラフでも判る様に、スルホン化の反応率と、耐性（耐酸化性と耐水性の比較になるので厳密ではないが）の間に相関があるので、スルホン化率を合わせて比較する必要がある。

3.4 交換樹脂性能の考察

3.4.1 交換速度

ポリエチレンを基体にした交換樹脂が極めて速い交換速度を有する事が明らかになった。これは、比表面積が大きく、ポーラスな構造を有する放射線重合ポリエチレンに於ても、密な構造を有する通常の重合手法を用いて作られた粉末ポリエチレンに於ても、共通して観察された。特に、スチレン-ジビニルベンゼンを骨格とする汎用の交換樹脂に於ては、重合生成時に於る樹脂が、低いみかけ密度を有し、孔が存在するものと、高いみかけ密度を有して孔が存在しないものとの間に、速度的に大きな開きがある事実と比較すると、ポリエチレンを骨格とする樹脂の有する大きな特徴である。即ち、スチレン-ジビニルベンゼンを骨格とする汎用の交換樹脂に於て、交換速度の速い樹脂を得る際には、単量体全量の50%以上の孔形成剤を混入させて、重合し、イオン交換基導入前の樹脂母体そのものをポーラスにしておく必要がある。スルホン化反応によって、浸透圧差が生じて、樹脂は膨潤するが、孔形成剤の混入していない基体の場合には、膨潤の程度も少なく、従って、密な構造が維持される。ポリエチレン基体のイオン交換樹脂の場合、多孔質構造の放射線重合ポリエチレンであっても、密な構造の無孔質のポリエチレン粉末に於ても、同様で、しかも、大きい交換速度を有する原因として、次の3つが考えられる。

まず第1に、ポリエチレン主鎖と、ポリスチレン主鎖の flexibility の差である。一般の高分子で合成された、膜状物を通しての、分子の拡散係数は、詳細に検討されている。即ち、Mass Flux は、良く知られた Fick's の第一法則で、 i 種分子につき、

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx}$$

で表現されるが、膜状物を通してのモデル的な、拡散係数に於ては、(a) 拡散する分子の大きさや形の影響 (b) 高分子鎖の相互作用の大きさ (c) 高分子鎖が自由に運動し得る空間の広さ、さらに (d) 主鎖の剛直性、柔軟性の影響が大きな要因である。無定形高分子膜状物に対する、種々のガスの透過に於ては

$$D_{T_0} = G \exp(-\omega d^n)$$

- ここで、 D_{T_0} ; T_0 に於る拡散係数
 G, ω ; 高分子によって決まる定数
 d ; 有効通過分子径
 n ; 主鎖の剛直性指標

が提案されている。ここで、 n は天然ゴムや、ポリエチレン等の柔軟な主鎖を有する高分子膜では、ほぼ1で、ポリプロピレン、ポリイソプチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートの様、剛い主鎖のものは、ほぼ2である。

ポリエチレンを基材とした交換樹脂に於ては、主鎖にスルホン基が反応するというものの、単量体単位でのスルホン化反応率は10%前後であり、充分、柔軟性を有している。又、ガスの拡散係数を、イオンの拡散係数に敷衍する事についても、使用される高分子の主鎖の剛直性の議論に於ては、有効性が無くなる事はない。

第2にポリエチレンの主鎖及び不溶点の構造に起因する効果がある。不溶点については、次節に詳述するが、架橋点、結晶部分に代表され、狭く表現すれば、架橋点と言えるものである。スルホン化後の樹脂内外の浸透圧差は、次式で与えられる。

$$RT \ln \frac{P_w}{P} = \pi V_w + RT \ln \bar{a}_w$$

ここで、

- R ; 気体定数
 T ; 絶対温度
 P_w ; Partial Pressure of the solvent
 P ; Vapor pressure of solvent (at saturation)
 π ; Swelling pressure
 V_w ; Partial molar volume of the solvent
 \bar{a}_w ; Solvent activity in the resin

これから、16%のジビニルベンゼンを含む、スチレン骨格のカチオン樹脂の膨潤圧は、

$$P_w/P = 0.78$$

$$V_w = 0.018 \text{ liter/mole}$$

から

$$\pi \cong 340 \text{ atm}$$

に達する。通常の交換樹脂の場合は、強い架橋力での大きな膨潤圧を押えている。一方、ポリエチレン主鎖の flexibility と、架橋点構造から、ポリエチレン基材の交換樹脂の場合は、この様な大きな膨潤圧に耐えられず、外側のスルホン化された部分から、樹脂の外部に向って膨潤されていくと考えられる。反応が進んで交換基が均一に分布すると、樹脂全体が大きく膨潤し、正味樹脂体積以外の空間に水が入って、樹脂自体の浸透圧を増加せしめる。この空間は、溶液とほぼ等しく、イオンは、高分子の影響を大きく受けずに動く事が出来る。但し、この空間は、ポリエチレン主鎖の運動が激しいため、必ずしも空間的に固定されてないか、もしくは、分子のオーダーの孔であるので、実証は困難である。実質的に、イオンが、

溶液中の拡散係数とはほぼ同一の拡散係数を有して動き得る空間が大きい事が、ポリエチレン基材の含水率の高い樹脂の交換速度が速い一因である。これは、拡散係数の所で述べた、拡散係数を支配する因子の一つ(C)に相当する。

第3は、上記2点とも相互に関係があるが、ポリエチレンを基材とする交換樹脂に於る親水性の効果である。高分子膜の溶液中の拡散係数は、

$$D_c = D_{c=0} \exp(\gamma C)$$

ここで D_c ; 膜中の透過分子拡散係数

$D_{c=0}$; D_c の $C=0$ の場合

γ ; 透過分子と高分子の相互作用係数

C ; 膜中の透過分子濃度

で表現される。これは、高分子膜中の拡散が、高分子膜中の透過分子の濃度に大きく依存している事を示している。これは、さらに3つの原因が考えられ、その1つは単純に、高分子中の透過分子容積部分が増加する為に生じる影響で、すでに前述した通りである。第二に、透過分子が、高分子鎖間に侵入して、高分子鎖間の相互作用を弱める。そして第三に、透過分子の濃度が上昇する事が、そもそも、高分子膜が透過分子と親和性を有している事を意味し、そのために、透過分子の高分子内通過に影響を与える事である。

これら、3点のうち、ポリエチレン交換樹脂の交換速度が、いずれに起因しているかは、必ずしも明確でない。又、速度と主鎖構造、空間配列等の相関関係の研究も、今だに定性的段階であって、今後の検討に待つべきであるが、ポリエチレン主鎖の回転エネルギーからの推論や、スルホン化反応後の膨潤率及び含水率から推測すると、ポリエチレン交換樹脂のイオン交換の速度は(a)主鎖の柔軟性 (b)拡散分子比容の大きい事がその決定要因であり、附屬的にポリエチレン鎖の相互作用の低さ、親和性がある程度の影響力を有していると考えられる。

3.4.2 交換基分布

図14.15に、X線マイクロアナライザーの測定写真を示した様に、密な構造のポリエチレンを使用しても、反応は樹脂内部迄、均一に進行している。

これに対し、スチレン-ジビニルベンゼンを骨格とする樹脂をスルホン化した後の交換基分布を、X線マイクロアナライザーで測定した結果を、図27.28に示す。図27は、孔形成剤を単量体と同量混合して、多孔質の基体を作り、スルホン化反応を行ったもので、やや均一な反応状況になっている。図28は、孔形成剤のない状況で合成した基体をスルホン化したもので、交換基が直径方向に関して分布していることが判る。

通常の交換樹脂中の交換基分布は、常に図27.28の様に見られる。この不均一の原因として、1)スルホン化反応試薬が、樹脂中心部に到達し難く、無限時間かけても、樹脂外殻部との間に、試薬濃度の分布が生ずる。2)樹脂外殻部が先にスルホン化され、その歪が、反応と共に樹脂中心部に及ぶため、樹脂構造がさらに密になる等の歪を受け、スルホン化反応が順調に進行しない、が考えられる。

これに対して、均一な反応の進んでいるポリエチレン基材の場合を、同一の視点から考察すると、

試料：無孔質基体をスルホン化したもの

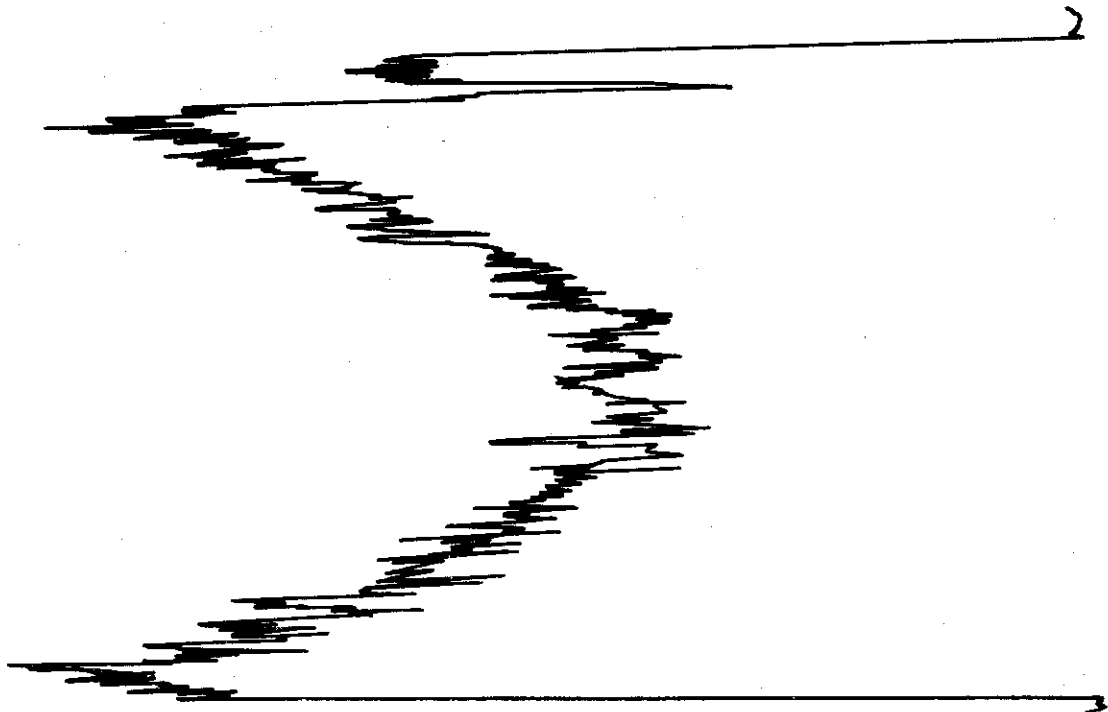


図 2 7 交換基分布

試料：多孔質基体のスルホン化物

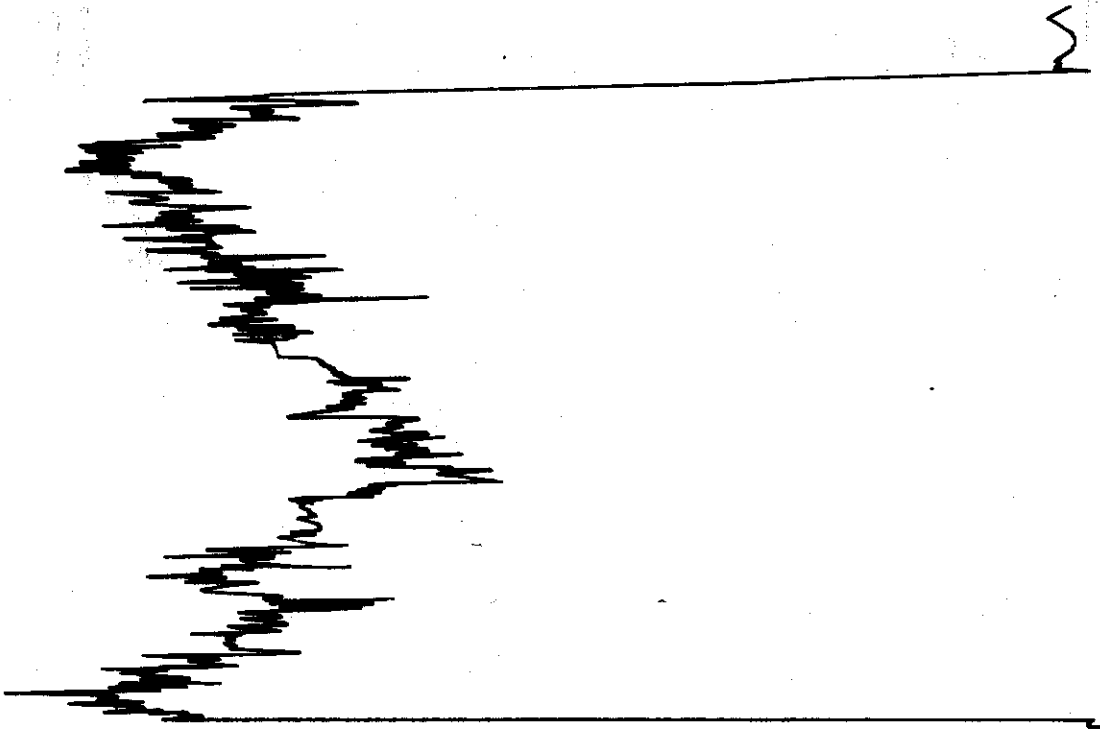


図 2 8 交換基分布

すると、

- 1) スルホン化試薬の侵入が、均一に行なわれる。
- 2) 樹脂外殻部のスルホン化が進んでも、密な構造の樹脂中心部は大きな歪を受けない、の2点が考えられる。さらに、ポリエチレン主鎖のスルホン化速度がスチレン骨格のベンゼン核のスルホン化速度に比べて、相当遅いため、スルホン化試薬の侵入と反応の進行に、時間上のずれを生じる事も一因と考えられる。いずれにしても、ポリエチレン主鎖の大きな flexibility が、スルホン基導入による構造の変化に充分追従して行ける効果を生んでいるために、スルホン化部分が、あたかも、孔形成剤を含む構造で合成されたスチレン-ジビニルベンゼン骨格の構造に接近し、スルホン化進行と共に樹脂の全領域に亘って、実質的な多孔質構造になっている事が想定される。

これは、みかけ比重の低下と、含水率からも考えられ、ポリエチレン基材の交換樹脂の高い含水率が、多孔質の放射線重合ポリエチレンばかりでなく、Hizex 2100 に於ても、ほぼ同一の含水率が観測された事からも、ポリエチレン主鎖の flexibility が、大きな効果を有していると結論し得る。

3.4.3 耐酸化性および耐水性

ポリエチレン基材の交換樹脂の最大の問題は、耐酸化劣化、耐水溶解性である。放射線照射を受けない、Hizex 2100等の粉末ポリエチレンは、非晶部分と結晶部分を有し、比較的自由な運動を行なう非晶部分に比べ、規則正しく密な構造の結晶部分の主鎖の運動は限られている。従って、化学反応に関する活性も、結晶部分は活性が低く、例えば、硝酸の酸化反応に於ても、通常反応では、非晶部分もしくは結晶部分の主鎖の端部のみに起る。したがって、架橋反応を積極的に行なわせない場合の交換樹脂の不溶点は、結晶部分と考えられる。スルホン化反応に於て主鎖の切断や、結晶部分の反応が進んでいなければ、結晶部分が不溶点になるので、少なくとも、水に溶解する事はない。

一方、放射線照射によって積極的に架橋反応を行わしめて不溶化を計った試料についてはスルホン化反応による主鎖の切断がなければ、水に溶解する事はない。

さらに、スルホン化反応後に、放射線照射を行って、積極的に架橋反応を行った交換樹脂に於ては、水に溶解することはないと考えられる。

これ等を整理すると

- 1) スルホン化反応は、非晶部分のみに行なわれているか
- 2) ポリエチレン主鎖の何%がスルホン化されると、その高分子鎖は、水に溶解するか
- 3) スルホン化と共に結晶構造の変化を来す事がないか
- 4) スルホン化による主鎖開裂の程度
- 5) スルホン化後の照射による架橋反応の進行速度
- 6) 交換樹脂内部膨潤圧と、ポリエチレンの照射架橋の架橋力が不均衡であるか

等の解明すべき問題点が存在する。試料の大半は、10%前後のスルホン化率を示しており非晶部分含量にほぼ匹敵する。しかし、非晶部分のみがスルホン化されるとすると、非晶部分のエチレン単位のほぼ100%近くがスルホン化される必要がある。高分子反応においては反応活性基が極めて立体的に小さいか、反応活性が極端に強い場合を除き、単量体単位で換

算して40%以上の反応率を得る事が難しい事を、多くの反応例が示している。従って、スルホン化反応は、結晶部分に及んでいないと考えている。

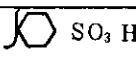
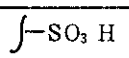
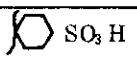
さらに、10%のスルホン化率を、低分子量に分解してみると、 $n=20$ のパラフィンのスルホン化物に相当する。 $n=20$ のパラフィンのスルホン化物は乳化状態で水に溶解する。また、スルホン化による主鎖の開裂が著しくない場合でも、スルホン化による結晶構造のくずれ、均一な主鎖のスルホン化、スルホン化率の上昇と共に起る水溶性の増大から、水に溶解する事が考えられる。

現在、スルホン化後に照射して積極的に架橋をすることにより、水への溶解性が改良されつつあり、詳細を検討中である。

3.5 汎用樹脂としての評価

放射線重合ポリエチレン樹脂、市販ポリエチレン粉末樹脂、汎用交換樹脂の3種を、性能面、実用面から整理した結果を表14に示す。

表14 市販イオン交換樹脂との比較

基 材	放射線重合 ポリエチレン	市販ポリエチレン 粉 末	スチレン ジビニルベンゼン
交換基	 SO ₃ H	 -SO ₃ H	 SO ₃ H
交換容量 (meq/ml)	0.40	1.00	1.50
“ (meq/g)	3.2	3.5	4.7
含水率 (%)	75	50	40
強 度	○	○	○
耐熱性 (°C)	≈100	≈100	≈150
粒 径 (μ)	7-15	~150	~300
交換速度	◎	○	×
充填塔性能	×	○	◎
耐水性	×	△	◎
耐酸化性	×	△	◎
原料コスト	△	◎	△
製造の容易さ	○	◎	△

放射線重合ポリエチレン樹脂の特徴は、高速である事と、グラフトによって種々の官能基を有する樹脂を合成し得ることである。交換速度が大きいのは、ポリエチレン骨格である事と粒径が小さい事に起因する。粒径10μ程度のイオン交換樹脂を合成する事は容易な事とは言えない。従って単に粒径効果を補正して考えれば良いと言うものではない。

たゞ、交換容量を大きくする事が難しいために、吸着量を要求する汎用プロセスに不向きであり、又、充填塔性能のうち、形状が悪い事、柔らかい事、さらに、フロックを形成し易い事

等で不利である。この様な点から、放射線重合ポリエチレンを基材にする交換樹脂を汎用樹脂として使用する方向は好ましくなく、特殊分野に於て用途を考えるべきである。

市販ポリエチレン粉末からの交換樹脂は優れた総合性能を有している。即ち、交換容量が、 $1\text{meq}/\text{m}^3$ 程度で吸着量も充分であり、粒形、強度等も良好で、交換速度も速い。特に、原料コストが低廉で、製造が容易であり、その面のメリットも大きい。ただ、耐水性が今一つで、水に対する溶解度を実質的に零にしなければ、実用価値はないものと考えられる。

仮に、放射線照射やスルホン化条件架橋剤の添加効果等の検討により、水に対する溶解性を零にする事が出来ればポリエチレン粉末からの交換樹脂は、その性能と、製造価格から最も有望なカチオン樹脂の1つになるに違いない。

4. 結 言

放射線重合ポリエチレンの用途の開発を目的として、反応性に優れている放射線重合ポリエチレンの特徴を生かしこれにスチレンを放射線グラフト重合したのち、交換基を導入する方法による高性能イオン交換樹脂の製造法の検討を行った結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 放射線重合ポリエチレンを幹ポリマーとして作ったイオン交換樹脂の性能は市販のポリエチレンを幹ポリマーとしたものより優れている。
- (2) イオン交換速度は市販のクロマトグラフ用イオン交換樹脂よりも著しく大きい。
- (3) 単位重量当りの交換容量は市販樹脂と同程度であるが、嵩密度が小さいため容量当りの交換容量が小さい。
- (4) 粒径が小さく、複雑な形状をしているため使用に際し、処理液の圧損失が大きいなどの困難がある。

以上のことから放射線重合ポリエチレンを幹ポリマーとしたイオン交換樹脂は交換速度が大きい特徴があるが、嵩密度の小さいこと、粒径が小さいことが欠点であり、微粉末イオン交換樹脂に適した利用法を検討することが今後の課題である。

一方嵩密度の大きい市販ポリエチレンを放射線架橋したものを基体ポリマーとし、これに硫酸による直接スルホン化法によって交換基を導入する方法によるカチオン交換樹脂の製造について検討した結果次のことが明らかとなった。

- (1) 交換容量は重量および容量当りともに良好である。
- (2) 交換速度は市販の汎用イオン交換樹脂と比較して速くクロマト用と同程度である。
- (3) 粒子径および嵩密度は市販クロマト用イオン交換樹脂とはほぼ同程度である。
- (4) 製造法が簡便であり、原料が安価である。
- (5) 長期使用による耐水性がやや低い欠点がある。

以上の結果から市販の粉末ポリエチレン、特に高密度ポリエチレンを基体としたイオン交換樹脂は性能に優れ安価であり実用の可能性は充分あるが、耐水性に乏しい欠点がある。しかしスルホン化条件および放射線架橋法の検討により改善される可能性があり、今後は性能の向上および問題の解決のために詳細な検討が必要である。

文 献

- 1) 須郷, 武久; 材料 2 524 (1972)
- 2) 和田, 須郷, 武久; 工化誌 74 484 (1971)
- 3) 山口, 塚本, 町; JAERI-M 5455 (1973)
- 4) D. Ballantine, et al; J. Polymer Sci 34, 419 (1959)
- 5) T. Seguchi, N. Tamura; Rep. Prog. Polymer Phys. Japan 13 479 (1970)
- 6) N. Tamura, et al; Rep. Prog. Polymer Phys. Japan 13 339 (1970)
- 7) 須郷, 和田, 武久; JAERI-M 5532 (1974)