

9204 放射線グラフト重合法の最適化による高性能イオン交換膜の設計

助成研究者:斎藤 恭一(東京大学 工学部)

共同研究者:常田 聡(東京大学)

:小西 聡史(東京大学)

緒言 イオン交換体は幅広く産業界に使用されている。従来のイオン交換体は、その多くがスチレンとジビニルベンゼンの共重合体にイオン交換基を導入したものである。高分子材料を修飾して機能を付与するとき、放射線グラフト重合法は、適用できる基材の形状、材質が広範囲であることから有力な手法である。本研究では、スルホン酸基を有するモノマーであるスチレンスルホン酸ナトリウム(SSS)を放射線グラフト重合法により、精密濾過膜にグラフト重合させる手法を提案した。この手法によって得られるイオン交換膜は、従来のイオン交換膜に比べて穏和な条件で合成できるという特徴がある。

実験 基材として用いた精密濾過膜は、多孔性酢酸セルロース(CTA)膜(膜厚135 μm , 細孔径0.22 μm)および多孔性ポリエチレン(PE)中空糸膜(膜厚530 μm , 細孔径0.34 μm)である。電子線照射した基材をモノマー溶液と液相中で接触させ、グラフト重合反応をおこなった。反応後、膜の重量を測定しグラフト率を算出した。また、導入されたSSS量は、中性塩分解容量を測定して求めた。

結果および考察

1) 各種モノマーとSSSとの二段グラフト重合 多孔性ポリエチレン(PE)膜に、種々のモノマーをグラフト重合して膜の物性を変え、続いてSSSをグラフト重合するという二段グラフト重合法によってSSSを導入する方法について検討をおこなった。一段目のモノマーのグラフト重合量を変化させて、二段目のSSSグラフト重合量を調べ、結果を図1に示す。一段目のグラフト重合で、膜にカルボキシル基(-COOH)やアルコール性水酸基(-OH)のような親水基を導入した場合、二段目のSSSグラフト重合量が増大した。これは、膜に導入された親水基の効果で、SSSモノマーのPE結晶表面部への拡散が促進され、重合速度が向上したためである。

2) 共グラフト重合反応のモノマー組成依存性 PE中空糸膜にSSSと親水性モノマーであるアクリル酸(AAc)との共グラフト重合反応をおこなった。SSS濃度を一定(1M)にして、AAc濃度を変化させ、5時間の反応によって膜に導入された両モノマーのグラフト重合量を測定して図2に示した。市販のイオン交換膜の交換基密度と同程度まで、より穏和な条件で、容易にスルホン酸基を膜に導入することができた。

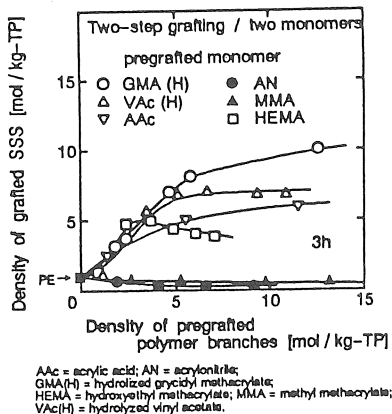
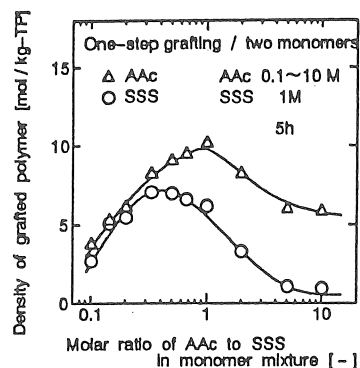


図1 二段グラフト重合反応



-30- 図2 共グラフト重合反応

9204 放射線グラフト重合法の最適化による高性能イオン交換膜の設計

助成研究者: 斎藤 恭一(東京大学 工学部)

共同研究者: 常田 聡(東京大学)

: 小西 聡史(東京大学)

1. 研究目的

イオン交換樹脂は、純水製造、硬水軟化、金属回収および触媒といった工業に必要なプロセスに使用されている。また、最近では、生物学、医学、農学などの幅広い分野でも使用されている。従来のイオン交換樹脂は、その多くがスチレンとジビニルベンゼンの共重合体にイオン交換基を導入したものである。カチオン交換基であるスルホン酸基の導入工程は濃硫酸、クロロ硫酸中での高温、長時間の反応という極めて苛酷な条件が必要であり(Wheaton & Lefevre, 1981; Albright & Yarnell, 1987)、基材の損傷劣化、物理的強度の低下、低分子溶出物の発生などの問題が生じている。また、スルホン化工程に耐えうるよう架橋を施された基材は成型が非常に困難であるため、その形状はイオン交換膜を除いてそのほとんどが球状か、それを微細化した粉末状である。

高分子材料を修飾して機能を付与するとき、放射線グラフト重合法は、適用できる基材の形状、材質が広範囲であることから有力な手法である(Ishigaki et al., 1981; Saito et al., 1989; Kim et al., 1991a,b; Tsuneda et al., 1991; Yamagishi et al., 1991; Konishi et al., 1992)。また、スルホン酸基を有するモノマーであるスチレンスルホン酸ナトリウム(SSS)を放射線グラフト重合法により、高分子基材にグラフト重合すれば、ニーズに応じた形状や材質をもつ強酸性カチオン交換材料を合成できる。得られたイオン交換体は、従来のイオン交換樹脂に比べてより穏和な条件で合成できるという特徴をもつ。

Shkolnik & Behar (1982)は、放射線グラフト重合法により、ポリエチレンフィルム(HDPE)にSSSの単独グラフト重合を試みた。このとき、HDPEとSSSの適合性が低いため、HDPEにSSSを直接グラフト重合することはできないと報告している。そこで彼らは、HDPEにまずアクリル酸(AAc)をグラフト重合し、つづいてSSSをグラフト重合するという二段グラフト重合法を適用することによって、SSSのグラフト重合速度を増大させた。彼らはSSSのグラフト重合速度を上げるためには基材の親水化が必要であると報告している。しかしながら、親水性あるいは疎水性という点で性質の異なる種々の基材やモノマーを用いて二段グラフト重合をおこなった場合、SSSのグラフト重合速度がどのようになるかという系統的な検討はおこなっていない。また、二段グラフト重合法を用いることは、照射工程と反応工程をそれぞれ2回繰り返すことになり、基材の物理的強度の低下やグラフト鎖の脱離といった問題が生じるだけでなく、コスト面からも実用上不利である。

本研究では、SSSと親水性モノマーとの混合モノマー中でグラフト重合反応をおこ

なう共グラフト重合法を提案し、1回の照射と反応によって各種高分子基材に強酸性カチオン交換基であるスルホン酸基を導入する方法について検討した。この手法により、高分子基材の親水化とスルホン酸基の導入を同時に一段階でおこなうことができ、イオン交換体の合成プロセスを簡素化できる。単独グラフト重合法、二段グラフト重合法、および本研究で提案する共グラフト重合法について比較し、Fig. 1にまとめた。

本研究の目的は、つぎの三点である。(1)放射線グラフト重合法を用いて、ポリエチレン(PE)膜および酢酸セルロース(CTA)膜にSSSの単独グラフト重合をおこない、基材の親水度とSSSのグラフト重合速度との関係を検討すること、(2)二段グラフト重合法によってPEにSSSを導入する場合、一段目のグラフトモノマーの性質が二段目のSSSグラフト重合速度にどのような影響を及ぼすかについて検討すること、および(3)共グラフト重合法により、PEに強酸性カチオン交換基を一段階で導入する方法を確立することである。このとき共グラフト重合反応の反応速度とモノマー組成との関係について検討する。

2. 実験

2.1 試料および試薬

高分子基材として、多孔性ポリエチレン(PE)中空糸膜(旭化成工業(株)製)、および多孔性酢酸セルロース(CTA)膜(富士写真フィルム(株)製)を用いた。各基材の物性をTable 1にまとめた。モノマーとして、市販特級のアクリル酸(AAc, $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$)、アクリロニトリル(AN, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$)、グリシジルメタクリレート(GMA, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CHOCH}_2$)、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、メタクリル酸メチル(MMA, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$)、酢酸ビニル(VAc, $\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$)およびスチレンスルホン酸ナトリウム(SSS, $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$)をそのまま使用した。溶媒には、一級メタノールおよび精製水を用いた。

2.2 グラフト重合反応

グラフト重合反応は、以下の手順により前照射法でおこなった。カスケード型電子加速器(加速電圧1.5MeV, 電子線電流1mA)を用いて、基材に常温、窒素雰囲気下で所定量の電子線を照射した。その後、照射基材をあらかじめ窒素バブリングにより脱酸素しておいたモノマー溶液と気相あるいは液相中で接触させ、グラフト重合反応をおこなった。このときのグラフト重合反応条件をTable 2にまとめた。

一段目グラフト重合後、GMA重合膜については、80°Cの0.5M硫酸中でエポキシ基を開環させてジオール基に変換し、またVAc重合膜については、80°Cの1M水酸化カリウム水溶液中でケン化反応によってアルコール性水酸基に変換した後、それぞれSSSを二段目にグラフト重合させた。

グラフト重合により基材に導入されたSSS量は、中性塩分解容量を測定することによって求めた。また、導入されたAAcおよびHEMAの官能基量は、重量変化とSSS量と

から算出した。

2.3 ESR測定

各基材の重合開始ラジカル種を同定するため、JEOL製ESR測定装置(JES-FE3X型)を用いて、電子線照射後に生成したラジカルのESRスペクトルを測定した。試料管に照射した基材を入れ、シリコン栓で封をした。この試料管をTE₀₁₁円筒形キャビティに挿入し、Xバンド(9GHz帯)のマイクロ波を用いて、出力 10^{-3} mW、100kHz磁場変調の条件で測定した。測定は、空气中、液体窒素温度(77 K)でおこなった。

3. 結果および考察

3.1 SSS単独グラフト重合

多孔性ポリエチレン(PE)膜および多孔性酢酸セルロース(CTA)膜へスチレンスルホン酸ナトリウム(SSS)の単独グラフト重合反応をおこなったときの結果をFig. 2に示した。5時間後のSSSグラフト率を比較すると、CTA膜の場合は100%を越えているのに対して、ポリエチレン(PE)膜の場合は20%であった。この結果は、親水性の高いCTA膜へのSSSのグラフト重合速度が大きいことを示している。これより、親水性の高い高分子基材の場合はSSSを直接にグラフト重合できるのに対して、疎水性の高い高分子基材の場合は、十分なSSSグラフト重合速度を得るために、前処理として基材の親水化をおこなう必要のあることが示された。

放射線前照射グラフト重合反応においては、照射によって高分子基材に生成するラジカルがグラフト重合反応の開始点となる。本研究で基材として用いたCTA, PEについて、電子線を200kGy照射した後、3分間空気と接触させたときに生成するラジカルの種類および濃度をESRスペクトルの測定によって調べた。ラジカル濃度は、微分型ESRスペクトルを積分型に変換した後、スペクトルの積分値を計算して求めた。CTAは結晶化度が数%と低く、結晶サイズが小さいために電子線照射によって生成したほとんどのラジカルは結晶表面で空気と接触し、パーオキシラジカルとなり、消滅する。これに対し、PEの結晶中には酸素が拡散できず、アルキルおよびアリルラジカルがそのまま保存される(Uezu et al., 1992)。

反応初期のグラフト重合速度とESR測定より求められたラジカル濃度との関係をCTAとPEで比較した場合、ラジカル量は、PEがCTAの40倍もあるにもかかわらず、SSSの重合速度はCTAがPEの5倍も大きい。一般に、グラフト重合速度は、(1)高分子基材中のラジカル濃度、(2)結晶表面へのモノマーの拡散速度に支配される。本実験において、CTAとPEでSSSグラフト重合速度が大きく異なった理由は、SSSグラフト重合速度が(1)の因子よりもむしろ(2)の因子によって支配されるからである。したがって、SSSグラフト重合速度を上げるためには、モノマーと基材の親和性を向上させることが必要である。

3.2 二段グラフト重合

1)各種モノマーとSSSとの二段グラフト重合

多孔性ポリエチレン（PE）膜に、種々のモノマーをグラフト重合して膜の物性を換え、続いてSSSをグラフト重合するという二段グラフト重合法によってSSSを導入する方法について検討した。一段目のモノマーのグラフト率を変化させて、二段目のSSSグラフト重合量を調べ、結果をFig. 3に示す。メタクリル酸メチル（MMA）やアクリロニトリル（AN）のような疎水性モノマーを一段目にグラフト重合させた場合、二段目のSSSグラフト率は全く向上せず、逆にPE基材よりも低い値を示した。これは、MMAやANのグラフト相がSSSモノマーのPE結晶表面への侵入を妨害しているためであろう。

一方、親水基であるカルボキシル基（-COOH）を有するアクリル酸（AAc）、およびアルコール性水酸基（-OH）を有するヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）を一段目にグラフト重合させた場合、一段目グラフト率の増加に伴って二段目のSSSグラフト率も増大した。また、グリシジルメタクリレート（GMA）をグラフト重合し、エポキシ基を二つの隣接する水酸基（ジオール基）に変換した場合、および酢酸ビニル（VAc）をグラフト重合し、加水分解によってアルコール性水酸基に変換した場合もまた、一段目グラフト率の増加に伴って二段目のSSSグラフト率も増大した。これは、膜に導入されたカルボキシル基やアルコール性水酸基などの親水基の効果で、SSSモノマーのPE結晶表面部への拡散速度が促進され、グラフト重合速度が向上したためである。一段目のAAcグラフト率が50%の場合、二段目のSSSグラフト率は3時間で約100%に達する。これはSSS単独グラフト重合のときの約5倍の重合量である。

2)ラジカル濃度とSSSグラフト重合量との関係

二段グラフト重合法において、二段目のSSSグラフト重合反応に使われるラジカルの種類および濃度を測定した。ここでは、一段目のグラフトモノマーとしてアクリル酸を選択した。アクリル酸重合膜（PE-AAc膜）に100kGyの電子線を照射した後、ESRを用いて、生成した初期ラジカルのスペクトルを測定した。得られた積分型ESRスペクトルをPE基材上に生成したラジカルのスペクトルとAAcグラフト鎖上に生成したラジカルのスペクトルとに分離し、それぞれのラジカル濃度を求め、Fig. 4に示した。AAcグラフト鎖上のラジカルは、照射後、空気に曝すことによってほとんど消滅しているので、AAcグラフト鎖上に形成したSSSグラフト鎖の量はPE基材上に形成したSSSグラフト鎖に比べて少ないと判断できる。また、AAcグラフト率が高い膜ほどPE基材上に生成するラジカル量は少なくなっている。これは、AAcグラフト鎖がポリエチレンの結晶領域の構造をゆるめ、結晶部に捕捉されたラジカルの再結合を促進するからである。

3)AAc重合膜の含水量および膨潤度

Fig. 5は、PE-AAc膜の含水量および膨潤度を測定した結果である。含水量、膨潤度ともにAAcグラフト率の増加に伴って増加している。これより、一段目のAAcグラフト重合のグラフト率の増加に伴って、膜の親水性が上がることや膜のマトリクス

が押し広げられことで、二段目グラフト重合反応時にSSSモノマーがポリエチレンの結晶表面に侵入しやすくなり、SSSのグラフト重合速度も大きくなるということがわかった。Fig. 6に、二段グラフト重合によるSSSの重合についてのモデル図を示す。

3.3 共グラフト重合

1) 共グラフト重合反応速度

PE膜にSSSと親水性モノマーであるアクリル酸（AAc）およびヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）との共グラフト重合反応をおこなった。このときのグラフト重合量の経時変化をFig. 7に示した。これより、5時間後のSSSグラフト率は160%で、これはSSS単独グラフト重合のときの約8倍の重合量である。また、最大で2.5 mol/kg-productの中性塩分解量を有するイオン交換体を合成できた。これは、市販のマクロポラス型強酸性カチオン交換樹脂（Amberlite 200）の約半分のイオン交換容量に相当する。これらの結果より、SSSと親水性モノマーであるAAcとの共グラフト重合反応により、疎水性高分子基材の親水化とスルホン酸基の導入を同時に一段階でおこなうことができることが示された。

2) 共グラフト重合反応のモノマー組成依存性

ポリエチレン（PE）膜に、AAcおよびHEMAとSSSとの共グラフト重合反応をおこなったとき、共グラフト重合反応速度のモノマー組成比依存性について調べた。モノマー液中のSSS濃度を一定（1 M）にして、親水性モノマーであるAAcおよびHEMAの濃度を変化させ、共グラフト重合反応をおこなった。膜に導入された両モノマーのグラフト重合量を測定し、結果をFig. 8に示した。AAcとSSSの共グラフト重合の場合、モノマーをAAc/SSS=1/3の割合で混合したときに、膜に導入されるSSSのグラフト重合量が最も高くなることがわかった。一方、HEMAとSSSの共グラフト重合の場合、SSSのグラフト重合量は、両モノマーの組成比にはほとんど依存せず、一定の値を示した。そしてこの値は、AAc/SSS共グラフト重合系でのSSSグラフト重合量の最大値とほぼ等しいことがわかった。これより、HEMA/SSS共グラフト重合系では、HEMA/SSS=1/10でも十分なSSSグラフト重合量を得られることがわかった。

つぎに、親水性モノマーのグラフト重合量に着目すると、AAcのグラフト重合量は、AAcモノマー濃度には必ずしも比例せず、SSSと等モル量以上のAAcを入れた場合、逆にグラフト重合量は減少することがわかった。一方、HEMAのグラフト重合量は、HEMAモノマー濃度の増加と共に単調に増加した。AAcはカルボキシル（-COOH）基をもつモノマーであり、その解離状態が重合のしやすさに大きく影響する。AAc/SSS混合モノマーのpHは、モノマー組成比によって大きく変化するので、これがAAcのグラフト重合量の変化に寄与したのであろう。最もAAcグラフト重合量の大きかった混合モノマーは、AAc/SSS=1/1の場合で、このときpH=2.9である。これに対し、HEMAは中性モノマーであるために重合速度はpHに依存しない。これが、モノマー組成比とグラフト重合量との関係がAAcとHEMA両モノマー間で異なった理由である。

References

- Albright, R. L.; Yarnell, P. A.
Ion-Exchange Polymers. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Wiley: New York, 1987; Vol. 8.
- Ishigaki, I.; Sugo, T.; Senoo, T.; Takayama, S.; Machi, S.
Rad. Phys. Chem. 1981, 18, 899.
- Kim, M.; Saito, K.; Furusaki, S.; Sugo, T.; Okamoto, J.
J. Membrane Sci. 1991a, 56, 289.
- Kim, M.; Saito, K.; Furusaki, S.; Sugo, T.; Ishigaki, I.
J. Chromatogr. 1991b, 586, 27.
- Konishi, S.; Saito, K.; Furusaki, S.; Sugo, T.
Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 2722.
- Saito, K.; Ito, M.; Yamagishi, H.; Furusaki, S.; Sugo, T.; Okamoto, J.
Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 1808.
- Shkolnik, S.; Behar, D.
J. Appl. Polym. Sci. 1982, 27, 2189.
- Tsuneda, S.; Saito, K.; Furusaki, S.; Sugo, T.; Okamoto, J.
J. Membrane Sci. 1991, 58, 221.
- Uezu, K.; Saito, K.; Furusaki, S.; Sugo, T.; Ishigaki, I.
Radiat. Phys. Chem. 1992, 40, 31.
- Wheaton, R. M.; Lefevre, L. J.
Ion Exchange. In Encyclopedia of Chemical Technology; Wiley: New York, 1981; Vol. 13.
- Yamagishi, H.; Saito, K.; Furusaki, S.; Sugo, T.; Ishigaki, I.
Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 2234.

Table I. Physical Properties of Trunk Polymers

	CTA	PE
shape	flat sheet	hollow fiber
size, mm	diameter 47 thickness 0.135	i.d. 1.95 o.d. 3.01
average pore diameter, micron	0.22	0.34
porosity, %	75	71
degree of crystallinity ^a , %	5	55

^a determined by differential scanning calorimetry (DSC).

Table II. Reaction Conditions and Washings of Radiation-Induced Grafting of SSS onto PE and CTA

	dose, kGy	phase ^a	monomer conc.	solvent	temp, K	wash
one-step grafting/one monomer						
SSS	200	L	1 M	water	323	water
two-step grafting/two monomers						
AAC-SSS	1st 100	L	4 wt%	water	323	water
	2nd 100	L	1 M	water	323	water
AN-SSS	1st 100	V	100 %	-	313	-
	2nd 100	L	1 M	water	323	water
GMA-SSS	1st 100	L	10 vol%	methanol	313	DMF
	2nd 100	L	1 M	water	323	water
HEMA-SSS	1st 100	L	2 wt%	water	323	water
	2nd 100	L	1 M	water	323	water
MMA-SSS	1st 100	V	100 %	-	313	-
	2nd 100	L	1 M	water	323	water
VAc-SSS	1st 200	V	100 %	-	313	-
	2nd 100	L	1 M	water	323	water
AAc-SSS ^b	1st 50	L	20 wt%	water	343	water
	2nd 100	L	10 wt%	water	343	water
one-step grafting/two monomers (co-grafting)						
AAc/SSS	200	L	SSS 1 M	water	323	water
			AAc 0.1 - 10 M			
HEMA/SSS	200	L	SSS 1 M	water	323	water
			HEMA 0.1 - 5 M			

^a L: liquid phase; V: vapor phase.

^b Shkolnik and Behar (1982).

Abbreviation of monomers: AAc = acrylic acid, AN = acrylonitrile, GMA = glycidyl methacrylate, HEMA = hydroxyethyl methacrylate, MMA = methyl methacrylate, VAc = vinyl acetate, SSS = sodium styrene sulfonate.

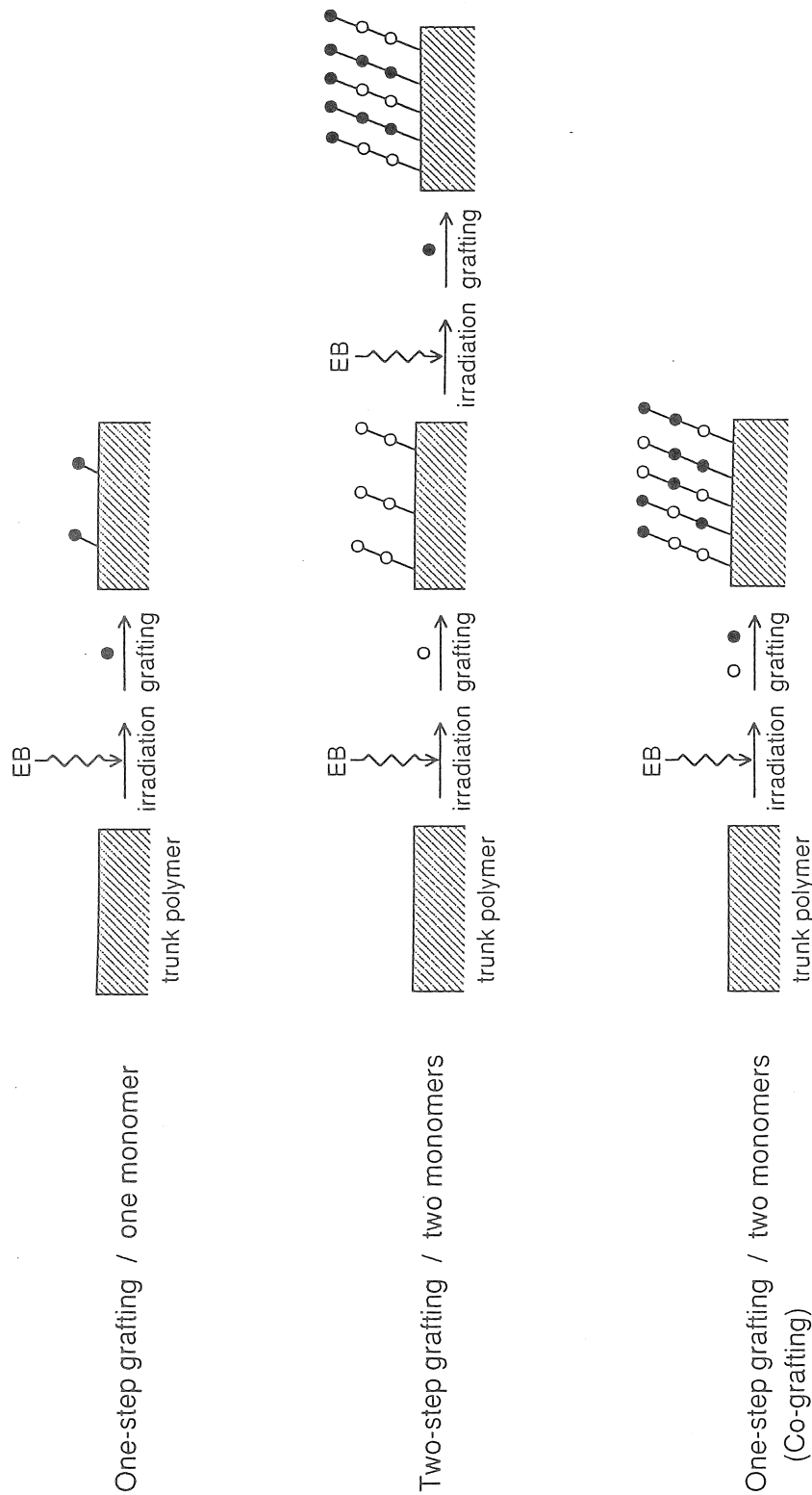


Figure 1. Schematic illustrations of three grafting modes.
 (○) hydrophilic monomer; (●) sulfonic-acid-group-containing monomer;
 EB = electron beam.

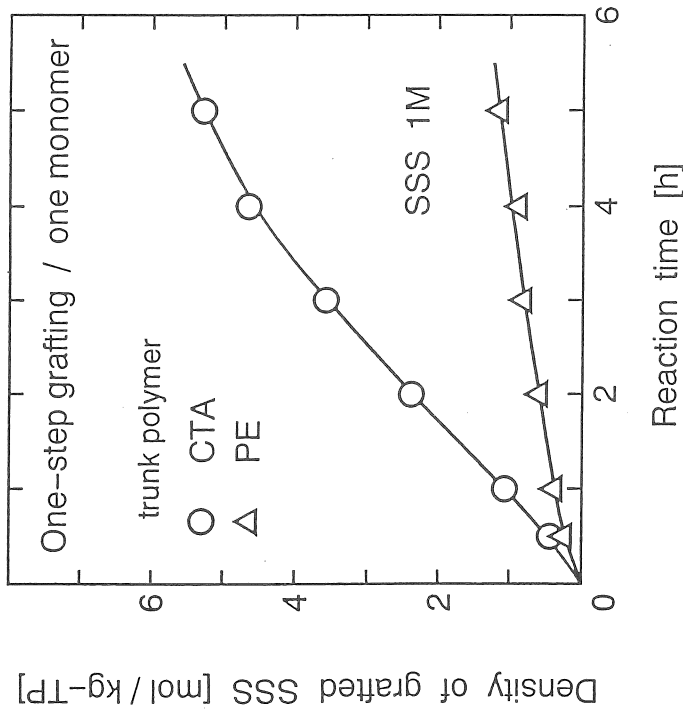


Figure 2. Time course of SSS grafting onto PE and CTA membranes. CTA = cellulose triacetate; PE = polyethylene; SSS = sodium styrene sulfonate

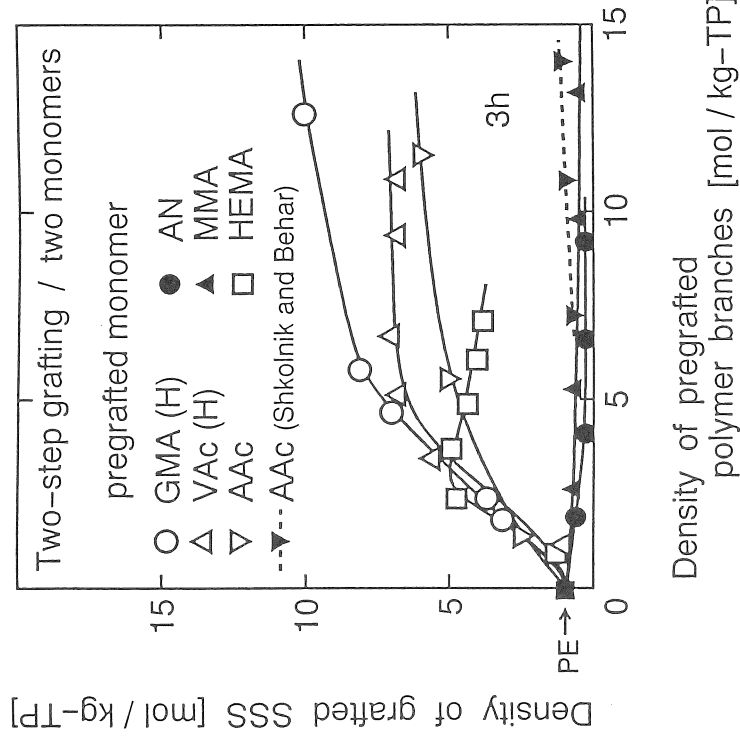


Figure 3. The density of SSS grafted onto the PE modified with various densities of pregrafted polymer branches. AAC = acrylic acid; AN = acrylonitrile; GMA(H) = hydrolyzed glycidyl methacrylate; HEMA = hydroxyethyl methacrylate; MMA = methyl methacrylate; VAc(H) = hydrolyzed vinyl acetate

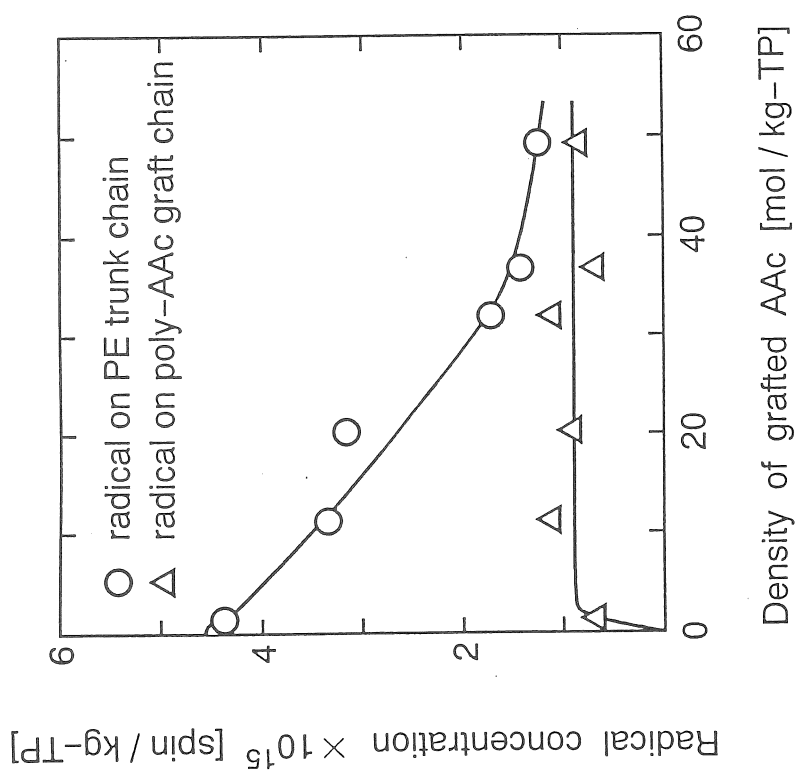


Figure 4. Radical concentrations on the poly-AAc graft chain and PE trunk chain
AAc = acrylic acid; PE = polyethylene

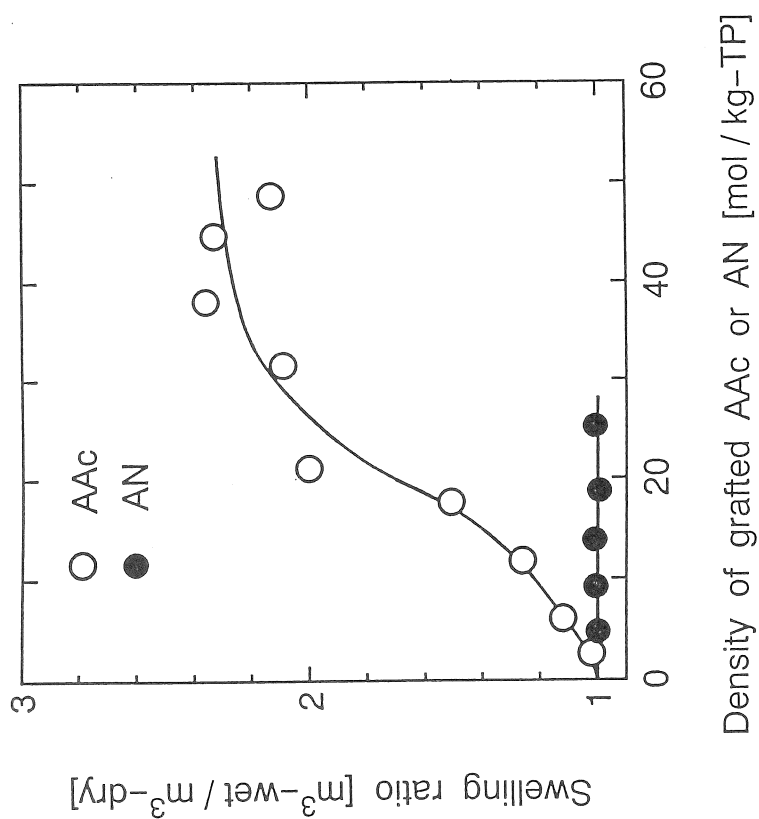


Figure 5. Swelling ratio vs the density of the poly-AAc and poly-AN graft chains.
AAc = acrylic acid; AN = acrylonitrile

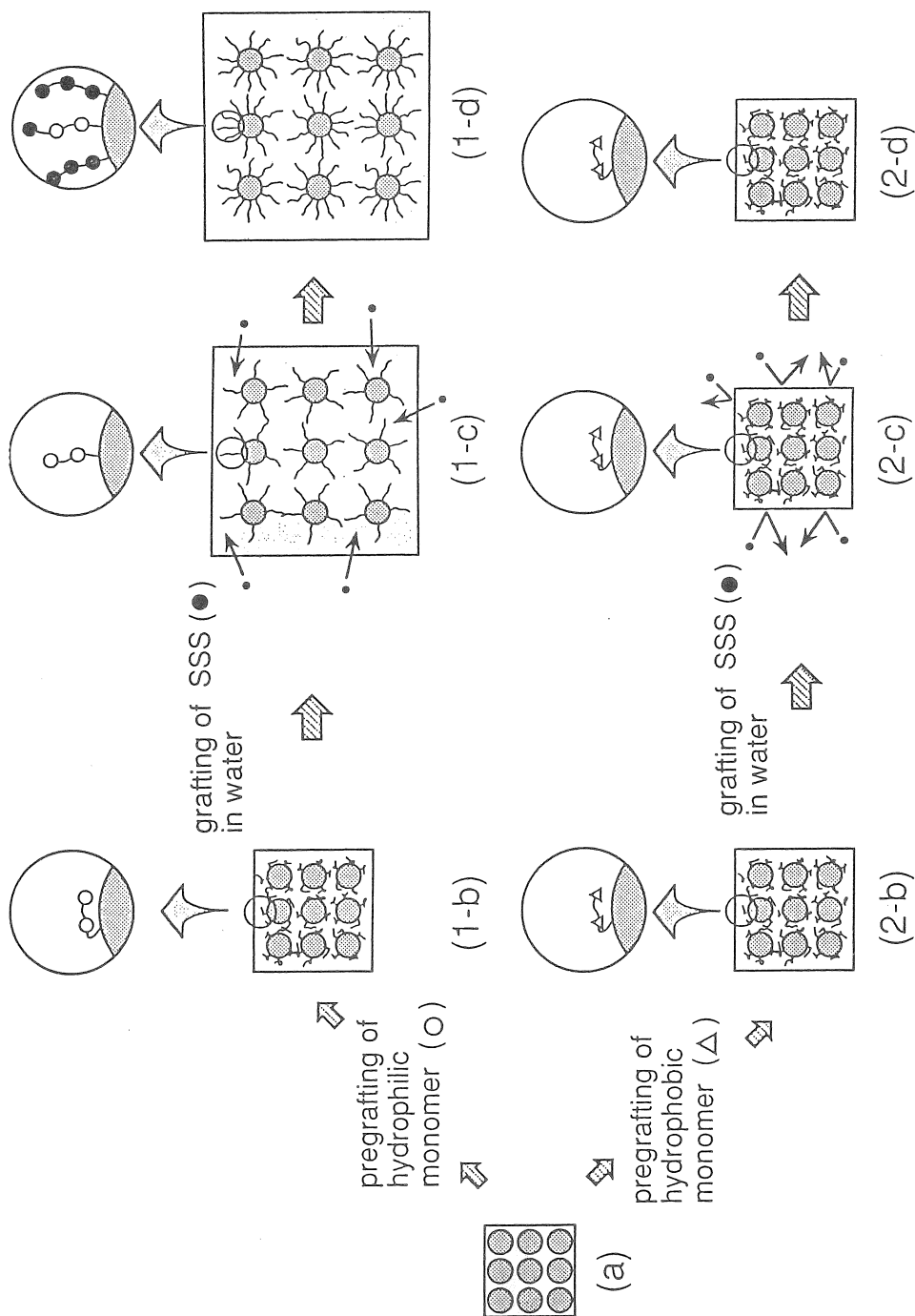
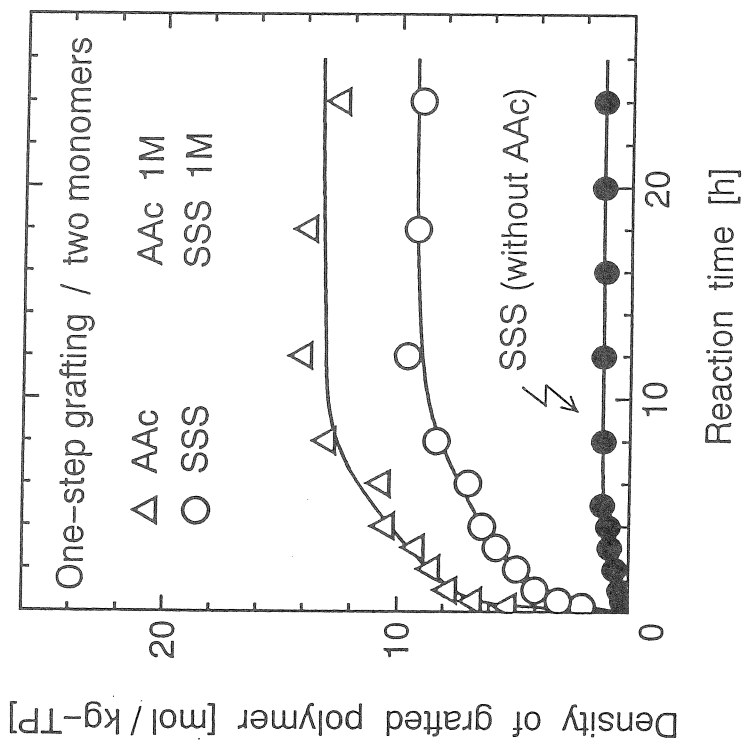
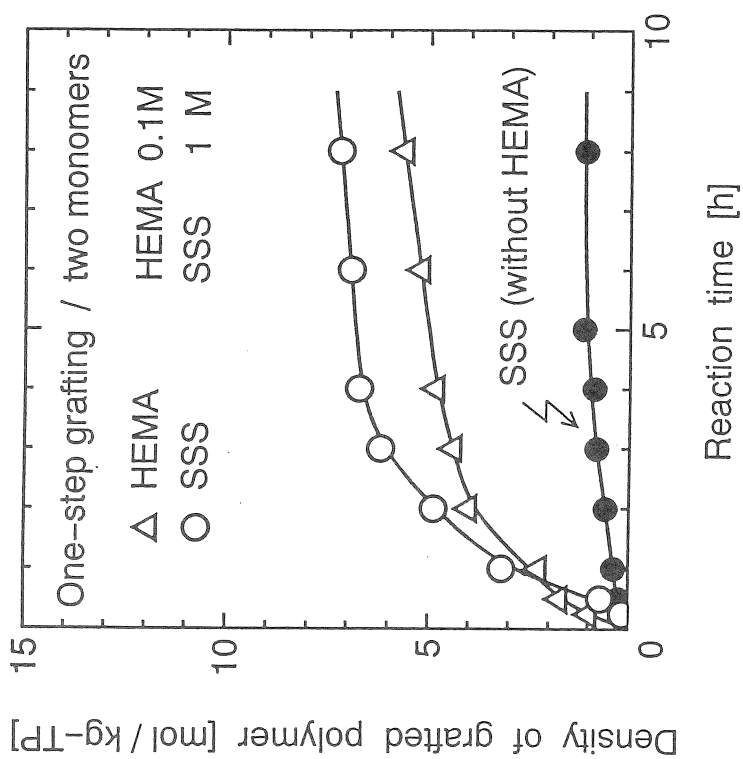


Figure 6. Schematic illustrations of the enhancement of SSS grafting by hydrophilization of PE. (a) PE matrix consists of crystallites (●) and amorphous domain (white part); (1-b) hydrophilic monomer (o) was pregrafted. Pregraft chains stem from the surface of the crystallites in preirradiation technique; (1-c) hydrophilic pregraft chain swells in an aqueous SSS solution. Swelling enhances the access of SSS in amorphous domain to the radical site; (1-d) SSS was grafted. (2-b) hydrophobic monomer (Δ) was pregrafted; (2-c) hydrophobic pregraft chain does not swell in an aqueous SSS solution. The access of SSS in amorphous domain is restricted; (2-d) SSS was not grafted.



(a)



(b)

Figure 7. Co-grafting rate of SSS onto the PE membrane. (a) AAC/SSS combination; (b) HEMA/SSS combination. AAC = acrylic acid; HEMA = hydroxyethyl methacrylate; SSS = sodium styrene sulfonate.

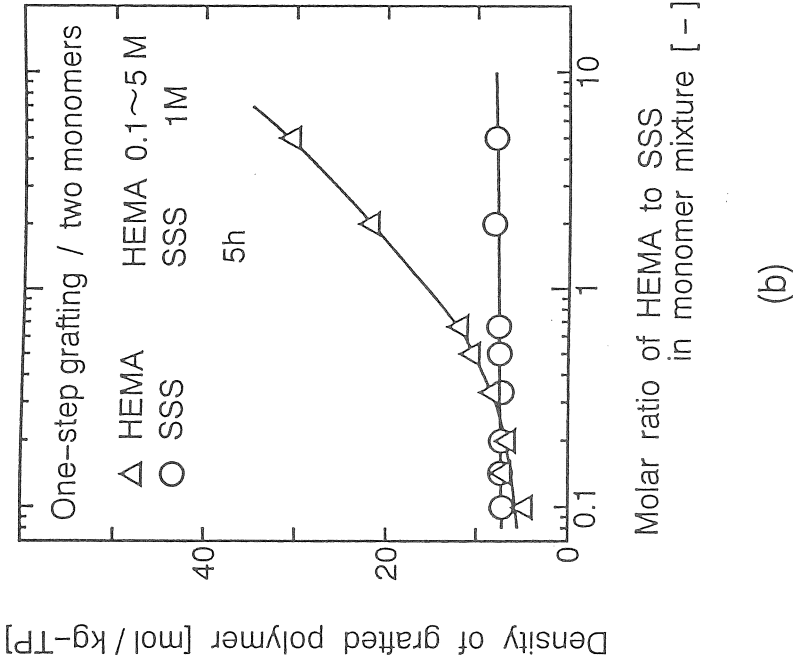
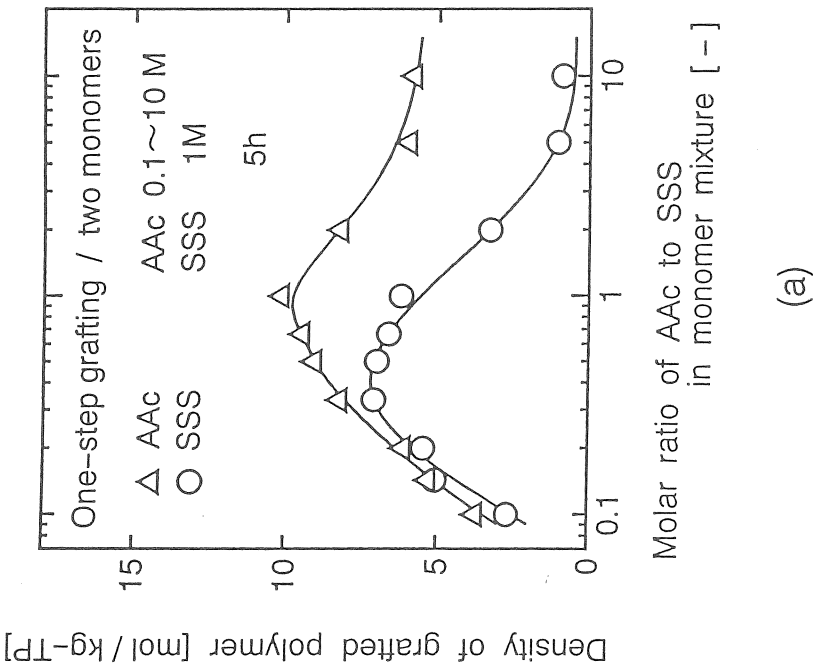


Figure 8. Dependence of density of SSS grafted on the membrane on the molar ratio of hydrophilic monomer to SSS in the monomer mixture. (a) AAC/SSS combination; (b) HEMA/SSS combination. AAC = acrylic acid; HEMA = hydroxyethyl methacrylate; SSS = sodium styrene sulfonate.

Preparation of High-Performance Ion-Exchange Membranes by Radiation-Induced Graft Polymerization

Kyoichi Saito
Department of Chemical Engineering
University of Tokyo

Applications of ion-exchange resin include production of pure water, softening of hard water, recovery of metal ions, purification of bioproducts, and catalytic enhancement of hydrolysis. The matrix of conventional ion-exchange resins consists of a copolymer of styrene (St) and divinyl benzene (DVB). This matrix was chemically modified to add the ion-exchange moieties. For example, the sulfonic acid group, as a strongly acidic cation-exchange group, can be introduced into the matrix crosslinked with DVB under considerably drastic reaction conditions, e.g., long-period immersion of the matrix polymer in concentrated sulfuric acid or chlorosulfuric acid at an elevated temperature. These preparation schemes induced deterioration of physical strength and emission of polymer debris. In addition, a highly cross-linked matrix with chemical and physical endurable strength prevents us from preparing an arbitrary shape of ion exchanger. We have thus far used ion-exchange beads or ion-exchange membranes based on the St-DVB copolymer matrix.

A novel and simple preparation method for sulfonic-acid-group-containing material was proposed as an alternative to sulfonation of conventional styrene(St)-divinyl-benzene(DVB) matrix. Sodium styrene sulfonate (SSS) was grafted in liquid phase onto electron-beam-irradiated cellulose triacetate (CTA) and polyethylene (PE) membranes.

(1) Hydrophilic SSS could be easily grafted onto the hydrophilic CTA membrane.

(2) SSS could be grafted onto PE membrane carrying pre-grafted polymer branches with monomer units of acrylic acid (AAc), hydroxyethyl methacrylate (HEMA), hydrolyzed glycidyl methacrylate (GMA) and hydrolyzed vinyl acetate (VAc).

(3) SSS could be readily co-grafted with HEMA and AAc by immersing the irradiated PE membrane in an aqueous solution of AAc/SSS and HEMA/SSS mixtures.

The density of the SO_3H group of the resultant membrane amounted to 2.5 mol per kg of the H-type product, which is equivalent to that of a commercially available cation-exchange membrane.

These cografting procedures enabled us to introduce a hydrophilic monomer as SSS into PE under relatively mild reaction conditions as compared with those of conventional sulfonation based on a St-DVB matrix.