一般論文

スルホン化速度の制御による
表面イオン交換樹脂の合成と反応機構

新井 剛, 盛田 啓一郎, 武田 邦彦

芝浦工業大学金属工学科

〒108 東京都港区芝浦3-9-14

(1994年11月10日受理)

要 旨

スチレンとジビニルベンゼンを用いてイオン交換体の母体を合成し、反応温度を変化させることによってスルホン化の反応率を制御し、得られたイオン交換体内のスルホ基の分布を調べた。その結果スルホン化はイオン交換体母体の表層から中心部へと進むが、表層部のスルホン化の反応率は短い反応時間の時に高い反応率に達し反応時間によらず一定であった。また反応の活性化エネルギーはこの反応が拡散律速であることを推定させるが、イオン交換体内部のスルホン化された領域とスルホン化されていない部位との領域（スルホン化フロント）の反応率の変化は理論計算よりも急激に変わっており、スルホン化試薬とスルホン化溶媒とがスルホン化フロントで分離しながら反応が進むことが示唆された。スルホン化反応率の制御という点から見ると本実験の条件では表層部からのスルホン化が可能であるが、母体全体に反応率の低いスルホ基を分布させることはできない。

1 緒言

イオン交換体では単位体積当たりの交換容量はその主要な性能の1つであり、多くの応用用途では可能な限り交換容量の大きいイオン交換体が望まれる。一方、イオン交換体を液体クロマトグラフィーの充填材として用いるときや、特別に交換速度が速いイオン交換プロセスを考えるとときには交換容量は小さくても交換速度の速いイオン交換体が用いられる^{1,2)}。交換速度の速いイオン交換体としては、イオン交換体を多孔質にしたり、イオン交換体の直径を小さくしたりしたものを選ばれるが、イオン交換反応はイオン交換体の表面から進むので、表面だけにイオン交換基を有する交換体も交換速度の速い材料の一つである。この様な

いわゆる「表面型イオン交換体」のうち球状の担体の表面に薄くイオン交換性を持つ物質を塗布してイオン交換体を合成する方法が知られている。また、イオン交換体の母体を表面だけイオン交換する合成方法も試みられている³⁾。

これらの「表面イオン交換体」は主として表面だけにイオン交換体を持つので、交換速度が速いばかりでなく、イオン交換に伴う交換体の膨潤収縮が小さいという重要な実用特性に優れている。しかし、表面のみをイオン交換体としたものは合成面から考えると表面の高分子は極めて膨潤し易く、スルホン化されていない部位、すなわち「芯」と呼べる部分はイオン交換基能を有さないので膨潤しないことから、イオン交換体の合成時にイオ

ン交換基を導入するときや使用時にイオン交換基がある部分を芯の部分との間で亀裂を生じるか、剥離を生じることがある⁴⁾。

著者らは、表面型のイオン交換樹脂の合成研究を行っているが、クロロ硫酸によるイオン交換体母体の反応および予備膨潤させたイオン交換体の反応についての結果を、反応速度面、イオン交換体の膨潤、およびイオン交換体の中のイオン交換基の分布などについて整理し、考察を加えたので報告する。

2 実験

2.1 橋かけ高分子の合成

本研究に橋かけ高分子として用いた橋かけポリスチレンはモノマーとして市販のストレン (St) とジビニルベンゼン (DVB) を用い、攪拌機、温度計、還流凝縮管、及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコ中での懸濁重合により球状粒子として合成した。橋かけ剤のDVBは特に純度98.1%のm体の試薬を用い、全モノマーに対してDVBが20wt%となるようにモノマー混合液を調製した。また、橋かけ高分子内部に孔を形成するための希釈剤としては生成高分子の良溶媒であるフタル酸ジオクチルと貧溶媒である安息香酸メチル（体積比19:1）から成る混合希釈液を用いた。

この混合希釈剤液をモノマー混合液に一定量加え、さらにモノマーに対して1wt%のベンゾイルパーオキサイドを加えて均一に混合した後、メチルセルローズ水溶液に加え、4つ口フラスコ中で窒素雰囲気下、攪拌しつつ加熱し懸濁重合した。重合温度は333Kから363℃まで段階的に昇温した後、363℃で重合が終了するまで一定に保った。重合が終了した後、反応混合物をろ過し、ろ別した重合物を温水で十分に洗浄した。生成高分子中に存在する希釈剤は、10倍量のメタノールで3度洗浄することで除去した。その後333℃で常圧乾燥し、さらに一定重量になるまで333℃で減圧乾燥した。得られた橋かけ高分子はほぼ完全な球形

粒子で平均粒径は440 μm であった⁵⁾。

2.2 スルホン化反応

橋かけ高分子の良溶媒である1, 1', 2, 2'-テトラクロロエタン (ATC) に浸漬し充分膨潤させ、スラリー濃度約10%のスラリー液とした後、スルホン化試薬として濃度0.85mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ のクロロ硫酸（市販特級試薬）をベンゼン環構造単位の0.82倍当量に加え、それぞれの実験条件に応じて所定温度で所定時間の反応を行った。反応中にクロロ硫酸及び橋かけ高分子を含むスラリー液過剰量の純水中に投入し、未反応のクロロ硫酸を加水分解することで反応を中断させた。尚、このとき、スルホン化反応の進行した橋かけ高分子は水相側へ移行し、その内部に含まれる未反応のクロロ硫酸も同時に加水分解される。

反応時間が5min以上の場合には、湯浴中のナスフラスコ内に橋かけ高分子のスラリー液を投入した後、攪拌しつつ充分に膨潤させ、恒温になった後、所定量のクロロ硫酸を添加し、所定時間の経過後に、ナスフラスコの内容物を過剰量の純水中に投入し反応を停止した。

また、Table 1で反応時間1minと2minの場合は、Fig. 1に示すチューブ式のスルホン化反応装置を用いた。橋かけ高分子をATC中に懸濁し充分に膨潤させ、スラリー濃度を約10%に調製した後、リザーバー (A) に入れた。その後、リザーバー (A) 及びクロロ硫酸を入れたリザーバー (D) から脈流防止用のダンパーを設置したプランジャー式定量ポンプ (B) 及び (E) によりそれぞれ熱交換器 (C) 及び (F) を通過させることで所定の温度に加熱した後、混合器 (G) で、スルホン化反応を開始した。スルホン化反応は混合溶液が反応用チューブ (H) を通過する間に進行し、その末端からあらかじめ純水を入れておいたクエンチング用リザーバー (I) に放出され、純水と接触させることでスルホン化反応を終了した。なお、反応温度は、装置内に設置した熱電対式温度計により

Table 1 Reaction conditions and results of sulfonation.

Exp.No.	Solvent	Preswelling		Sulfonation		Exchange Capacity (meq · g ⁻¹)	Reaction Ratio (%)
		Temp. (K)	Time (min)	Temp. (K)	Time (min)		
1	TCE	298	0	273	80	0.4	c.c.
2	TCE	298	20	273	80	3.2	c.c.
3	TCE	298	120	273	80	3.9	100
4	TCE	298	120	313	1	2.4	59
5	TCE	298	120	313	2	3.2	78
6	TCE	298	120	313	5	3.1	76
7	TCE	298	120	313	10	3.8	93
8	TCE	298	120	313	20	3.9	95
9	TCE	298	120	313	40	4.1	100
10	TCE	298	120	313	80	4.1	100
11	TCE	298	120	353	1	3.1	72
12	TCE	298	120	353	2	3.5	81
13	TCE	298	120	353	5	3.5	81
14	TCE	298	120	353	10	3.7	86
15	TCE	298	120	353	20	3.9	91
16	TCE	298	120	353	40	4.3	100
17	TCE	298	120	353	80	4.3	100
18	TCE	298	120	383	0.04	2.8	c.c.

c.c.: The reaction ratio cannot be calculated.

温度を測定し、熱交換器 (C) 及び (F) のジャケット側温度を制御することで行った。また、反応時間は、2種の溶液を混合器 (G) において混合した後、クエンチング用リザーバー (I) に投入されるまでの時間を反应用チューブ (G) の長さ及び混合溶液の流速をポンプ (B) 及び (E) により変化させて行った。

2.3 反応状態の測定

スルホン化した橋かけ高分子は、0.1N NaOH 水溶液を用いた常法のカチオン交換容量の想定方法によりスルホ基の導入量を測定した。X線マイクロアナライザー (XMA, 日本電子 (株) 製 JCXA733 型) を用いた以下の方法によっても橋かけ高分子内部のスルホ基の分布を測定した。

スルホ基特有の元素としては、イオウ (S) 及び酸素 (O) があるが、これらの元素は特性 X 線を発生させるためのエネルギーが大きいので感度が悪いので第2鉄イオン (Fe^{3+}) をイオン交換し、 Fe^{3+} の分布を測定した。まず塩化第2鉄 (特級試薬) を希塩酸に溶解して得た約 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の Fe^{3+} 水溶

Fig.1 Flow and equipments of rapid sulfonation reaction. (A, D, I: Reservoir, B, E: Pump, C, F: Heat Exchanger, G: Mixer, H: Tubular Reactor)

液にスルホン化した橋かけ高分子を添加し、一昼夜放置し、続いて、過剰の Fe^{3+} をアセトンで十分に洗浄し XMA 測定用に供した。測定用サンプルの固定及び断面の露出にはガラス製プレパラート上にパラフィンを塗布し、これをゆるやかに加熱

しつガラス管（直径10mm，長さ約15mm）の端面を垂直に当て，そのまま空冷することでガラス管にプレパレートが接着した円筒状の容器を作成した。この円筒容器の底部にサンプルを少量入れた後，エポキシ系接着剤を満たし，一昼夜放置した。次に，ガラス製円筒容器からこのエポキシ固化体を取り出し，XMA測定用サンプルが固定されている端面をサンドペーパーで研磨し常法によりカーボン蒸着させた。XMAの測定に用いた条件は，加速電圧20kV，試料電流0.015 μ A，視野範囲1 μ m，スキャン速度10~200 μ m $\cdot$ min $^{-1}$ である。

3 結果及び考察

3.1 反応速度を制御したスルホン化反応

スルホン化反応の反応条件及び273Kから383Kで種々の反応時間におけるカチオン交換容量の変化をTable 1およびFig. 2に示した。スルホン化反応は速く，反応時間の経過とともにスルホン化反応が進み，313Kでは4.1meq $\cdot$ g $^{-1}$ ，353Kでは4.3meq $\cdot$ g $^{-1}$ まで交換容量は上昇した。313K，353Kのいずれも反応はかなり速く，約1minほどで最終の交換容量の50%以上になっているが，交換容量が最大となる理論値をベンゼン環構造単位

がすべてスルホン化したときと仮定すると，理論反応率に対して反応率は55~65%であった。初期の反応速度が極めて速いにも拘わらず，最終的なベンゼン環の反応率が低い理由は，橋かけ高分子内の高分子鎖の大きな立体障害のためスルホ基が導入されないものと考えられる。しかしこの大きな立体障害が隣接したベンゼン環同士の立体障害か，それともDVBによって高分子が強く架橋されているので，橋かけ高分子の全体の膨潤が押さえられているためか明らかではない。

Fig. 3に反応温度353Kに於いて，反応時間360minで十分に反応させたものと，反応時間2minのスルホン化反応によって合成したカチオン交換体の光学顕微鏡写真を示した。Fig. 3(a)は360min反応させたものであり，光学顕微鏡ではイオン交換体の球自体が完全に均一に見える。Fig. 3(b)は反応時間が短い場合で，表層と内部との間にハッキリとした境界が観測される。この境界は，スルホン化反応が進んだ領域と進んでいない領域の境（スルホン化フロント）を示すものと考えられる。それを確認するためにXMAを用いてイオン交換基の分布についての観測を行った。

313Kで反応させたイオン交換体内部のスルホ基分布の変化をXMAによって観測した結果をFig. 4

Fig.2 Dependency of ion-exchange capacity on reaction time at 313 K and 353 K.

Fig.3(a) Ion exchanger fully sulfonated. (Sulfonation conditions: temp=313 K; time=80 min.)

Fig.3(b) Ion exchanger partially sulfonated. (Sulfonation conditions: temp=313 K; time=2 min.)

に示した。図の縦軸はイオン交換によって樹脂の内部に進入した Fe^{3+} の相対濃度を示し、横軸は球状のイオン交換体の直径方向の位置を示す。

XMAの観測結果から反応時間 10min (イオン交換容量は Table 1 に示したように $3.8\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$ である) では反応はほぼイオン交換体の内部まで均一に進んでいる。これに対して反応時間が 1min の場合には、橋かけ高分子の中心付近には全くスルホ基が観測されず、その外周部のみにスルホ基が分布している。反応時間が 2min の場合はスルホン化が橋かけ高分子の球の中心部に及んでいる。また、スルホン化反応の初期 (反応時間 1min) に橋かけ高分子の表層部付近から観測される Fe^{3+} の X 線強度は、反応時間が長い場合でもほぼ同等の値を示した。

すなわち、スルホン化反応が表層から進むこと、表層のスルホ基濃度が橋かけ高分子の中心部がまだ反応していない状態に於ける、見かけの“飽和濃度”に到達した後は、中心部のスルホン化反応が進行しても、表層部分の反応はそれ以上には進まないことを示している。

イオン交換体の全体の交換容量から計算されたベンゼン環のスルホン化率が 60% 程度であることが橋かけ高分子の立体障害に依存すると仮定すると、反応時間 10min での XMA の分析結果はこの考察と一致しないと考えられる。仮に強い立体障

Fig.4 Distribution of Fe^{3+} in ion exchanger. (Sulfonation conditions: Solid line: temp=313 K; time=10 min. Dashed line: temp=313 K; time=1 min.)

害の結果ベンゼン環の 60% しか反応しないとすると、イオン交換体の表層部は中心部よりも立体障害は少ないと考えられるので、表層部のスルホン化率は中心部のスルホン化率より高いはずである。さらに表層部はイオン交換体の外部に膨潤することができることから、その点でも立体障害が緩和

されると考えられる。このことからDVBで架橋した橋かけ高分子は初期のスルホン化の時点で立体配置的にスルホン化されるベンゼン環がほぼスルホン化され、その後の多少の膨潤では反応が進むほど立体障害が緩和されないと考えられるのが適当であろう。

Table 1 及び Fig. 2 に示したスルホン化反応の経時変化から、拡散係数と活性化エネルギーを求めたところ、拡散係数は $3 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、活性化エネルギーが $24.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。橋かけ高分子内で拡散する物質の拡散係数は高分子中の空孔率、孔径及び高分子鎖の剛直性に影響を受けるが、上記の拡散係数の値はイオン交換体の拡散速度として知られていおる値とほぼ同等である。また活性化エネルギーも一般的な物質拡散の活性化エネルギーの値 ($12 \sim 20 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) に近いことからこの反応条件でのスルホン化反応は拡散律速であり、反応律速でないことが推定される。

3.2 表層スルホン化の反応機構に関する考察

イオン交換体の母体となる橋かけ高分子は、次のようなスルホン化反応を経てイオン交換体になるものと考えられる^{6, 7, 8)}。

- ①スルホン化溶媒の高分子領域への侵入と、高分子鎖の膨潤（膨潤過程）
- ②クロロ硫酸の拡散による橋かけ高分子内部への侵入（拡散過程）
- ③ベンゼン環構造単位へのスルホン化反応（反応過程）

スルホン化反応試薬であるクロロ硫酸をあらかじめ溶媒に溶解して、スルホン化反応を進める場合にはイオン交換体の母体にまずクロロ硫酸を含んだ溶媒が侵入し、侵入した表層から速い速度でスルホン化が進む。スルホン化が進むことによってイオン交換体内に最初に侵入した溶媒に含まれるクロロ硫酸の濃度は低下するので、更に深くイオン交換体の中心部に侵入する溶媒の中のクロロ硫酸濃度は低下し、そのためにイオン交換体深部

（球状のイオン交換体の中央部）のスルホン化フロントでは溶媒がイオン交換体を膨潤させるだけで、スルホン化の速度は低下すると考えられる。

しかし、イオン交換体の中の溶媒内のクロロ硫酸の拡散は液液拡散であるので、高分子を膨潤させながら進む溶媒の拡散係数よりも3桁程度高い。従ってイオン交換体内に侵入したクロロ硫酸は反応で消費されながらも、イオン交換体の中心部に拡散する溶媒が3桁程度小さな拡散係数で拡散するので、溶媒の拡散に遅れることなくイオン交換体の内部に侵入すると考えるのが適当であろう。またこの実験から得られた見かけの活性化エネルギーが $20 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度であることから反応律速の可能性が小さく、XMAの観測結果も膨潤過程と拡散過程が平行して起こっていることを示している。

一般に均質な球形粒子内部への表面からの拡散過程は、次の式(1)に示した拡散方程式で表される⁹⁾。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1)$$

但し、 D : 拡散係数、 r : 中心からの距離、 C : クロロ硫酸濃度である。この拡散方程式を、球形粒子である橋かけ高分子に適用し、外部のクロロ硫酸濃度が変化しないという近似的な条件である下記に示した式(2)～(4)、すなわち、

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (t > 0, r = 0) \quad (2)$$

$$c = 0 \quad (t = 0, r < r_0) \quad (3)$$

$$\frac{c}{c_0} = 1 + \frac{2r_0}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \times \sin \frac{n\pi r}{r_0} \exp \left(-\frac{D_n^2 \pi^2 t}{r_0^2} \right) \quad (4)$$

この式(4)の結果を無次元化した拡散時間

$$\tau = D \cdot t \cdot r_0^{-2} \quad (5)$$

における橋かけ高分子内部のクロロ硫酸の濃度分

布として Fig. 5 に示した (r_0 は橋かけ高分子の半径)。XMA で観測されたスルホン化フロントに於ける反応率の中心方向への急激な変化が拡散過程を仮定した理論計算で説明し得るか否かを検討した。

式 (4) から計算したスルホ基分布と 313K 及び 353K のスルホン化反応から得られた橋かけ高分子内部のスルホ基分布を比較した結果を Fig. 6, 7 に示した。Fig. 6 は反応温度が 313K での結果で、式 (4) から計算された結果と実験とは比較的一致した結果を得ている。しかし、反応温度が 353K の場合 (Fig. 7) では、拡散方程式から得られた分布に比べて、実際のスルホン化実験結果では、橋かけ高分子表層部付近にスルホ基濃度が一定となる領域が存在すること及びスルホン化フロントにおけるスルホ基の濃度が急激に変化している点が異なる。

これは、橋かけ高分子表層部では、反応の初期において“飽和濃度”までスルホン化されるため、その後はクロロ硫酸は拡散によって中心部へ伴わずに拡散するのみとなり、その結果、このスルホ

Fig. 5 Observed distribution of ion exchange radicals at 313K.

基濃度が飽和に達した領域が徐々に内部に移動し、橋かけ高分子の表層部に一定濃度のスルホ基が分布する領域が形成されたと考えられる。また、スルホン化フロントをさらにその「内周側領域」と「外周側領域」に分離して考えると、内周側境界面においては、橋かけ高分子の表層部から

Fig. 6 Distribution of ion exchange radicals in ion exchanger. (Solid line: observed at 313K, 1min, Dashed line: calculated $\tau = 0.012$)

Fig. 7 Observed distribution of ion exchange radicals at 353K. (Solid line: observed at 353K, 2min, Dashed line: calculated $\tau = 0.047$)

拡散で移動したクロロ硫酸は、表層部を反応せずに通過するので、外部濃度と同一の高濃度で存在する。その高濃度のクロロ硫酸がこの境界面で未反応のベンゼン環構造と接触し、さらに内部へ拡散しつつスルホン化反応を行う。ここでスルホン化反応速度が十分に速いためクロロ硫酸は境界面近傍の反応で消失してしまう。そのため理論式で計算した「反応を伴わない単純な拡散過程」とは異なり、中心点側へは低濃度で拡散しないことになる。これがXMAで観測されたスルホン化フロントにおけるスルホ基濃度の急激な変化の原因と考えられる。同様の考察を313Kでの反応の場合について考えると、スルホン化領域の内周側領域におけるスルホ基の濃度変化が緩やかであり、拡散速度に対してスルホン化反応速度の差が相対的に小さいといえることができる。

本実験では重合時に高分子に親和性のあるフタル酸ジオクチルを溶媒として多く用いているので、イオン交換体の中の孔は光学顕微鏡などではっきりと観測される明確な「固定孔」ではなく、物理的手段で観測が難しい小さな「流動孔」を有する均一で柔らかな網目状高分子鎖をもつ橋かけ高分子である¹⁰⁾。そのためイオン交換体内部では反応する分子に対して、熱運動している高分子鎖との衝突により拡散速度を低下させる^{11, 12)}。そのため均一溶液中に比べ拡散律速となり易く、反応制御と言う面では反応条件によって空間的な反応部位の制御が可能であることを示唆している。

橋かけ高分子をスルホン化して表層のみにスルホ基を有するイオン交換体を合成する場合、クロロ硫酸のような反応の早い試薬を用いると、拡散過程が反応律速になるため、スルホン化フロントは反応条件によってその境界の幅が変化すると考えられる。仮にスルホン化フロントの幅が反応条件によって変化すると、表層スルホン化の制御は困難になるが、本実験のようにイオン交換体母体の合成時に良溶媒を用いた場合にはスルホン化フロントは広い反応条件で一定の幅を持つので、表

層スルホン化の制御は容易であると考えられる。

4 結論

本研究の結果、DVBを橋かけ剤に用いた橋かけ高分子の高分子鎖を溶媒によって十分に膨潤させた条件におけるクロロ硫酸によるスルホン化反応は、クロロ硫酸の橋かけ高分子内部への拡散過程とスルホン化反応過程より成立しており、

1. 反応は表層部から中心部へ進み、反応時間が長い場合には表層部と中心部の反応律はほぼ等しい。
2. 反応時間が増加しても表層部の反応率は増加しない。従って反応が進み中心部へ拡散するクロロ硫酸の濃度は変化しない。
3. 反応が橋かけ高分子の表層から起こりその後中心へ向かって進むため、二重同心球の表層領域のみにスルホ基を有する橋かけ高分子が合成される。
4. スルホン化フロントは高温での反応の方が若干狭い。これはスルホン化反応速度が拡散速度に比べてより速く十分に反応律速になっているためと考えられる。
5. 良溶媒で合成された橋かけ高分子のスルホン化では、スルホン化フロントの表層からの深さの制御は反応条件に敏感ではないので、その制御は可能であることがわかった。

文献

- 1) 妹尾 学ら, “イオン交換”, 講談社(1991) 173p.
- 2) 妹尾 学ら, “分離科学ハンドブック”, 共立出版(1993) 340p.
- 3) J. J. カークランド, “高速液体クロマトグラフィ”, 講談社(1972).
- 4) 武田邦彦ら, 高分子論文集, **49**, 189 (1992).
- 5) 武田邦彦ら, 高分子論文集, **47**, 49 (1990).
- 6) 渡真利勉ら, 高分子学会予稿集, 13F18, **43**, 2633 (1994).
- 7) R. H. Wiley and T. K. Venkatachalam, J. Polymer Sci., **4**, 1892 (1966).

- 8) 武田邦彦ら, 高分子論文集, **48**, 75 (1991).
- 9) F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw - Hill Book Company, New York, (1962) 250p.
- 10) Takeda K. et. al., J. Macromolecular Science, Chemistry, **A23**, 1137 (1986).
- 11) 武田邦彦ら, 高分子論文集, **45**, 45 (1988).
- 12) 武田邦彦ら, 高分子論文集, **46**, 29 (1989).

Synthesis of Surface-type Ion-exchange Resin Sulfonated with Chlorosulfonic Acid and the Study on the Reaction Mechanism

Tsuyoshi ARAI, Keiichirou MORITA and Kunihiko TAKEDA

Shibaura Institute and Technology, Department of Metallurgical Engineering
3-9-14 Shibaura, Minato-ku, Tokyo, 108, JAPAN

(Accepted November 10, 1994)

Summary

Surface-type ion resins were synthesised by the sulfonation of the crosslinked polymer, which had been prepared by the polymerization of styrene, and divinylbenzene and a diluent. The surface region of the polymer was rapidly sulfonated with chlorosulfonic acid in the first place and a sulfo-front, which was the interface between the unsulfonated and the sulfonated regions, moved on the inner part of the polymer. The degree of the sulfonation in the surface region did not increase with increase of the reaction time and the width of the front was very narrow. The profiles of the front did not agree with the results of the calculation on the assumption that the rate-determining process was the diffusion of the reactant through the front. This suggested that the concentration of chlorosulfonic acid in the solvent rapidly decreased on the sulfo-front and it resulted in the narrow front.