

論 文

ポリブタジエンの光化学的トリチウム化

原 正憲*・金坂 績*

三宅 均**・渡辺 国昭**

*富山大学理学部

**富山大学水素同位体機能研究センター

〒930 富山市五福3190

Photochemical Tritiation of Polybutadiene

Masanori HARA*, Isao KANESAKA*
Hitoshi MIYAKE**, Kuniaki WATANABE**

*Faculty of Science, Toyama University.

**Hydrogen isotope Research Center, Toyama University

(Received July 31, 1993; accepted November 7, 1993)

Abstract

An organic polymer is used as a conventional standard material for tritium beta-ray sources. It is, however, synthesized with rather complicated procedures. In the present study, cis-1, 4-polybutadiene (CPB) was examined to be tritiated photochemically under UV irradiation. This method is expected to produce no tritiated byproduct, in contrast with conventional chemical syntheses from monomers having been applied to prepare standard tritium beta-ray sources and to immobilize tritium in the form of organic polymers.

It was found that the UV irradiation on CPB in the presence of HT could cause CPB tritiated with producing no detectable tritiated byproduct. In addition, it was also observed that CPB was isomerized to its trans-isomer. There was a linear relation between the tritiation and the isomerization of CPB. A [-CH₂-CH=CH-CH-] radical mechanism was proposed for the tritiation and the isomerization. The extent of the tritiation was rather low in the present study as 432MBq/g for 10 hour UV irradiation from a low pressure mercury lamp (5W) at 30 Torr of HT. The specific activity, however, was comparable to conventional beta-ray sources and hence this method is promising to prepare standard tritium beta-ray sources without producing tritiated byproducts.

The low tritiation yield appeared to be due to the fact that HT molecules do not react readily with the radicals. This method, however, could be improved for immobilization of waste tritium by making tritium radicals in suitable ways.

1. 結 言

近年、核融合反応炉開発研究の進展に伴い、トリチウムと重水素による核燃焼実験も行われる状況となり、核融合関連分野におけるトリチウム使用量も飛躍的に増大している。しかし、これに伴い発生する大量のトリチウムを含む放射性廃棄物の処理技術はいまだに未完成であり、さまざまな方法による処理技術の研究開発が進められている¹⁾。有機高分子材料はトリチウムを使用する実験装置のガスカートや絶縁体等に使用され、そのトリチウム化が廃棄物処理の観点から重要な問題となる。特に、単なる分子状態のトリチウムの溶解ではなく、例えば炭素原子等と結合したトリチウムは除去・回収が困難となる。他方、このような共有結合性のトリチウムは極めて安定で、環境中に放置してもトリチウムが放出される恐れがない。従って有機化合物中にトリチウムを人為的に結合させられれば、トリチウムポリマー線源の製造等への応用が期待される。しかし、従来有機高分子材料のトリチウム化には主として触媒反応が利用されており²⁾、装置及び操作が複雑であることのみならず、トリチウムに汚染された触媒等の処理に問題がある。このため新たな有機高分子材料によるトリチウム固定法の開発が必要である。これらの観点から、本研究では非触媒法による有機高分子材料のトリチウム固定法として、有機高分子材料の合成に広く用いられかつ装置及び操作が比較的簡単で、放射化副産物を生成しない光化学反応に注目し、その適用性を検討した。さらに赤外線吸収 (IR) スペクトルの測定から光化学反応に伴う高分子の構造変化とトリチウム化の機構も合わせて検討した。

2. 実 験

2. 1. 試 料

トリチウム固定化用の有機高分子材料としてはトリチウムの付加が期待できる不飽和結合を持つジエン系ポリマーが有望と考えられる。ここではジエン系ポリマーのなかでも構造が簡単で、比較的熱的安定性が高い、シスポリブタジエン (CPB) を用いた。使用した試料は Scientific Polymer Products 社製、シス-1, 4-ポリブタジエンである。この CPB の純度は98%以上、分子量は約20,000-30,000、密度は0.90、ガラス転移点102℃であり、板状の塊として入手した。紫外線照射の効率及び赤外線吸収スペクトルの測定を考慮して本実験ではこのCPBを薄膜にして用いた。製膜は実験毎に行い、CPB膜の調整は次の手順で行った。①入手したCPB板から適量の試料を切り出す。②切りだした試料をベンゼンに溶かして溶液とする。③この溶液をテフロン板 (約50mm×20mm×3mm) 上に延ばし風乾させる。④テフロン板から剥しポリエチレン製ホルダーに固定する。なお、膜

の厚みは重量測定からおよそ $30\mu\text{m}$ と見積もられた。

2. 2. 赤外線吸収スペクトル測定

ポリエチレン製ホルダーに固定した試料を石英ガラス製容器に入れ、 $5 \times 10^{-7}\text{Torr}$ まで脱気処理した。この試料を重水素雰囲気中で紫外線照射し、その構造変化を照射前後の赤外線吸収スペクトルにより測定した。また、構造変化の照射時間依存性についても測定した。使用した光源は浜松ホトニクス社製、低圧水銀ランプ(L937-02)で出力は約5Wである。この際使用した真空装置をFig. 1に示す。装置はステンレス製真空容器、排気ポンプ(ターボ分子ポンプ, スパッターイオンポンプ, 油回転ポンプ), 圧力計測器(電離真空計, 分圧計)及び重水素供給容器からなり、残留圧力は通常 $1 \times 10^{-8}\text{Torr}$ 以下である。重水素の接触圧力は隔膜型圧力計(MK S バラトロン, タイプ122AA-01000BB 及びタイプ122AA-00100BB)で測定した。この圧力計の測定範囲は $0.00 \sim 999.9\text{Torr}$ である。重水素ガスは日本酸素(株)社製で純度は99.6%である。赤外線吸収スペクトルは試料を容器から取り出して測定した。用いた赤外分光光度計は日本分光(株)社製FT-IR8000である。

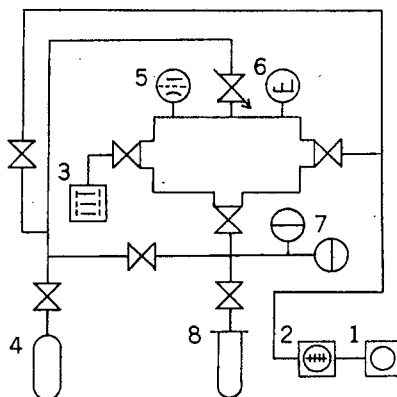


Fig. 1 Schematic diagram of the vacuum equipment used for D_2 exposure

- 1: Rotary pump
- 2: Turbo-molecular pump
- 3: Sputter ion pump
- 4: D_2 cylinder
- 5: Ionization vacuum gauge
- 6: Partial pressure gauge
- 7: Diaphragm gauge
- 8: Reaction tube

2. 3. トリチウム付加量の測定

使用したCPBはテフロン板から剥さず $10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 程度の大きさに切り出し石英製容器に入れ、 $5 \times 10^{-6}\text{Torr}$ まで脱気処理した。なお、紫外線照射によるトリチウム付加量と溶解あるいは β 線の影響等によるトリチウム付加量を区別するために、試料は1回の測定で紫外線照射するものと紫外線照射をしないものの2個を用意した。使用した装置の概略図をFig. 2に示す。装置はステンレス及びパイレックスガラス製で排気ポンプ(水銀拡散ポンプ, 油回転ポンプ), 電離真空計, 隔膜型圧力計(MK S バラトロン, タイプ122AA-01000BB)及びトリチウム供給用重水素貯蔵合金³⁾からなり、通常の残留圧力は $2 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 以下である。トリチウムガスの接触圧力は 30Torr とし、トリチウム付加量の照射時間依存性を測定した。紫外線照射光源は赤外線吸収スペクトル測定実験に用いたと同じ低圧水銀ランプを使用した。なお、トリチウムガスは1回に使用できる量が 185GBq に制限されるために、軽水素で60倍に希釈したものをを用いた。所定の条件でトリチウム接触を行った。

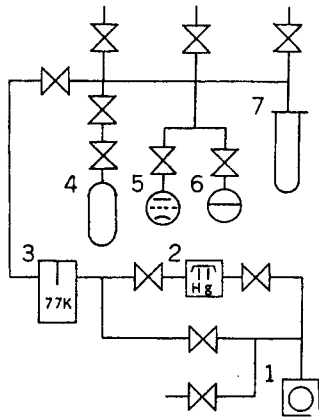


Fig. 2 Schematic diagram of the vacuum equipment used for HT exposure
 1: Rotary pump
 2: Mercury-vapor diffusion pump
 3: Liquid nitrogen trap
 4: Tritium getter
 5: Ionization vacuum gauge
 6: Diaphragm gauge
 7: Reaction tube

接触ガスを水素貯蔵合金で回収し、更に2分間真空ポンプで排気した後、試料を真空装置から取り出した。取り出した試料はテフロン板から剥し、重量を電子天秤（ザルトリウム社製R2001）で測定した。なお試料膜は通常1-2 mgであった。次に試料を液体シンチレーター（Amersham社製 ACS II 15cm²）に入れ、液体シンチレーションカウンター（アロカ(株)LSC-LBI）によりCPBに付加したトリチウム量を測定した。

3. 結 果

3. 1. 赤外線吸収スペクトル測定

Fig. 3はCPBの照射前の赤外線吸収スペクトル（a）と重水素30Torr雰囲気で10時間

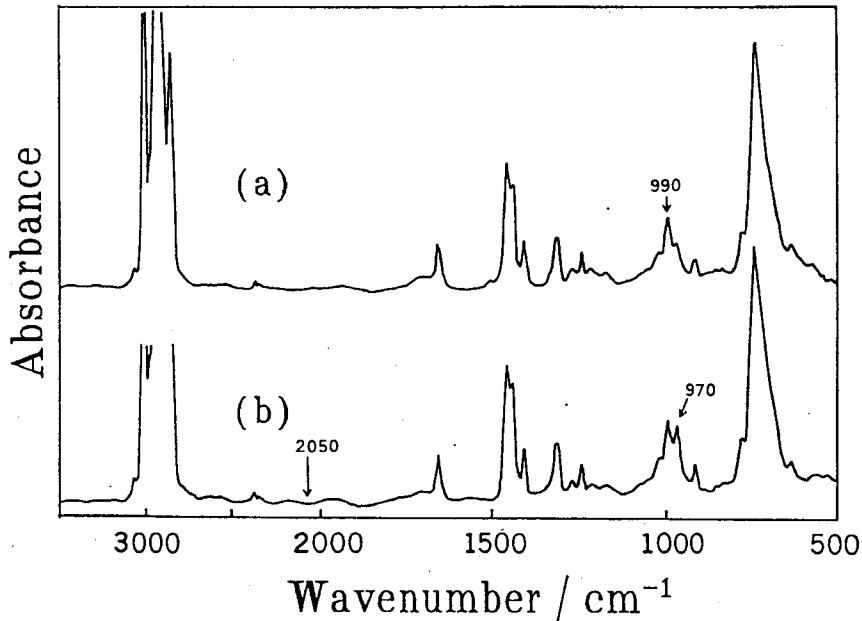


Fig. 3 Infrared absorption spectra of CPB before and after UV irradiation (10hrs) a: Before b: After

紫外線照射した後の赤外線吸収スペクトル (b) を示したものである。照射前のスペクトルは Coleman らが得た⁴⁾ シスポリブタジエンのものと極めてよく一致した。このことは C P B 及び C P B 膜に調整に問題がないことを示している。照射前後の赤外線吸収スペクトルを比較すると、照射後には 970cm^{-1} にピーク強度の明らかな増大が見られたが、C-D 伸縮に起因する 2050cm^{-1} 周辺の吸収は見られなかった。即ち、紫外線照射による C P B への重水素の付加量は今回使用した赤外分光光度計の検出限界 (1~2%) 以下であると思われる。 970cm^{-1} のバンドはシス型⁴⁾、トランス型⁵⁾ ポリブタジエンの基準振動解析からトランス型 C-C 結合に起因するものである

ことが知られており、紫外線照射によりポリブタジエンがシス型からトランス型へ異性化していることが知られた。Fig. 4 は照射時間と異性化の関係を示したものである。横軸は照射時間、縦軸は異性化の進行を照射後のシス型結合とトランス型結合に起因する 990cm^{-1} と 970cm^{-1} の吸光度比で示したものである。ここで、吸光度比をとることにより照射前後の試料の膜厚を補正することができる。この図は、測定範囲の照射時間ではシス型からトランス型への異性化がおおむね照射時間に比例して進行していることを示している。

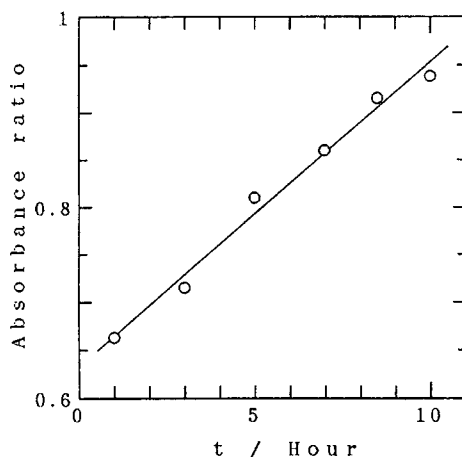


Fig. 4 Change in absorbance ratio with UV irradiation time

3. 2. トリチウム付加実験

Fig. 5 は照射時間とトリチウム付加量の関係を示したものである。横軸は照射時間、縦軸は比放射能である。○は照射試料、□は非照射試料の結果である。図から明らかなようにいずれの値も照射時間により大きくばらついているが照射試料の比放射能が大きい場合は非照射試料の比放射能も大きい傾向が見られた。非照射試料に付加したトリチウムが C P B 膜へのトリチウム溶解によるものとする、ポリブタジエンへの水素の溶解度係数⁶⁾ ($0.033\text{cc}/\text{cc}\cdot\text{atm}$) から C P B 膜へのトリチウムの溶解量は H T に換算して $1.0\text{MBq}/\text{g}$ となる。この値は Fig. 5 の 5 時間及び 10 時間の試料以外の試料の値とよく一致する。即ち、5 時間及び 10 時間以外の非照射試料の比放射能はトリチウムの C P B への溶解によるものであるといえる。他方、5 時間及び 10 時間の非照射試料では比放射能がそれぞれ 2.6 及び 2.5 MBq/g と他の 2 倍以上であった。このような有機高分子材料での水素の溶解量の増加原因としては残留溶媒の影響が知られている⁷⁾。本実験で使用した溶媒はベンゼンである。

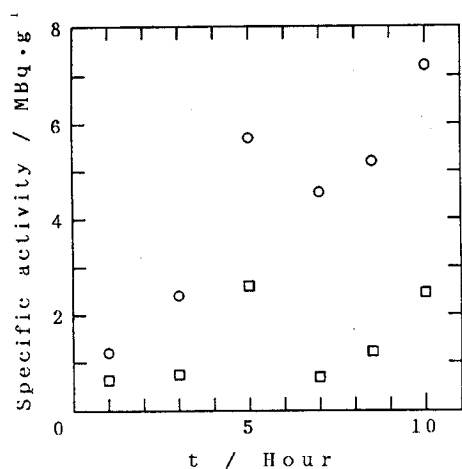


Fig. 5 Change in specific activity with UV irradiation time
○: Irradiation □: Nonirradiation

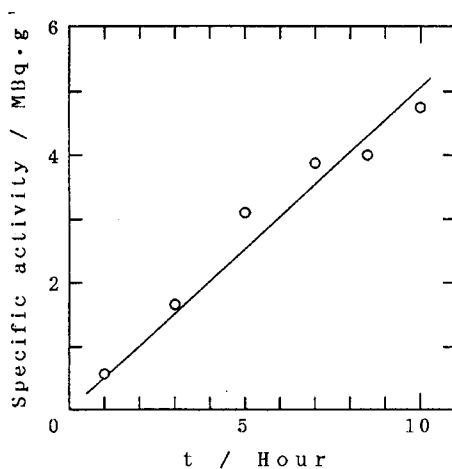


Fig. 6 UV irradiation time dependence of the specific activity corrected for tritium solution in CPB

ベンゼンへの水素溶解度係数⁸⁾ (0.074cc/cc·atm) からCPB 1 mgに0.287 μgの残留ベンゼンが存在した場合HT換算で1.0MBq/gの溶解トリチウム量が増加することになる。本実験で用いたCPBの重量は1 mg程度であり、試料調製での風乾の時間及び真空脱気処理の時間等により先に示した程度残留ベンゼンは十分に考えられる。即ち、Fig. 5で見られた比放射能のばらつきは各試料の残留ベンゼンによるものと考えられる。Fig. 6はCPB膜への紫外線照射によるトリチウム付加量を照射試料の比放射能から非照射試料の比放射能を差し引いて求めた結果である。図から明らかなように、測定範囲ではトリチウム付加量は照射時間に比例して増加することが分かった。

4. 考 察

4. 1. 紫外線照射による構造変化

1, 4付加型のポリブタジエンはγ線照射下でアリル系ラジカルを生成することが知られている⁹⁾。紫外線照射下においてもγ線照射の場合と同様なアリル系ラジカルの生成を仮定すると、トランス型ポリブタジエンの生成はFig. 7に示す様な過程によるものと考えられる。即ち、①紫外線照射によるアリル系ラジカルの生成、②アリル系ラジカルの共鳴、③アリル系ラジカルと水素ラジカルの再結合、の3つの過程によりシーストランスの移行が生じると考えれば炭素位置の固定された固体状態でのCPBの異性化も説明できる。

CPB膜でアリル系ラジカルが生成すれば、再結合の際に雰囲気ガスである重水素とCPBラジカルが再結合し、C-D結合の生成が期待できる。しかし、Fig. 3(b)の照射後の赤外線吸収スペクトルにはC-D結合に起因する2050cm⁻¹周辺にピークの出現は見られなかった。即ち、C-D結合の生成量が本実験で使用した赤外分光光度計の検出限界(1~

2%)以下でCPBのトランス型への異性化の量に比べ極めて少ないものと考えられる。雰囲気中に大量の重水素が依存するにも関わらず、C-D結合の生成が極めて少ない原因は明らかではないが、

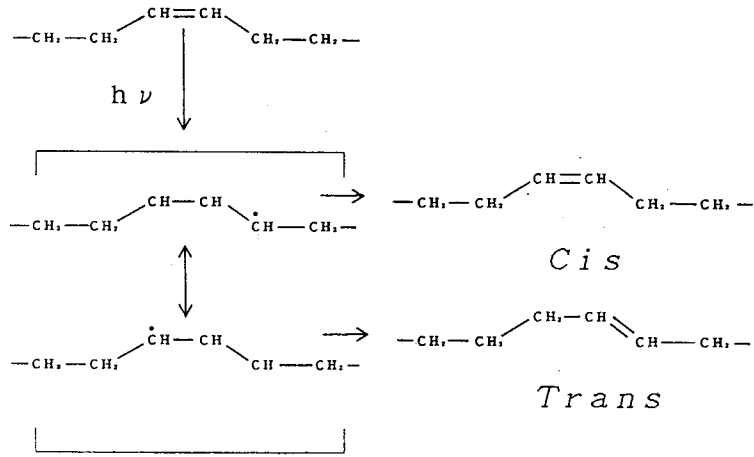


Fig. 7 A plausible isomerization mechanism

低压水銀ランプからの紫外線照射では重水素ラジカル等の発生が期待できず、生成したCPBのアリル系ラジカルとの反応が促進されないことが考えられる。したがって、さらに付加量を増大するためには重水素ラジカルの生成を促進する水銀増感法¹⁰⁾あるいは重水素ランプの利用等が有効であると考えられる。

4. 2. トリチウム化機構

Fig. 8はFig. 4とFig. 6から得られた結果をまとめたものである。即ち、重水素雰囲気中で紫外線照射でみられた異性化とトリチウム付加量はいずれも紫外線照射時間に比例しており、異性化機構とトリチウム付加の機構には何らかの相関があることを示している。即ち、トリチウム付加機構にもFig. 7で示したアリル系ラジカルの生成が関与した過程があてはまるものと考えられる。ただし、トリチウムでは重水素とことなりβ崩壊による励起トリチウム原子の寄与が考えられる。したがって、CPB膜のトリチウム化の機構は、①紫外線照射によりCPBラジカルの生成、②β崩壊あるいはCPBラジカルとHT分子とのラジカル反応によるトリチウムラジカルの生成、③トリチウムラジカルとCPBラジカルの再結合が関連するものと考えられるが、詳細は今後の検討課題である。

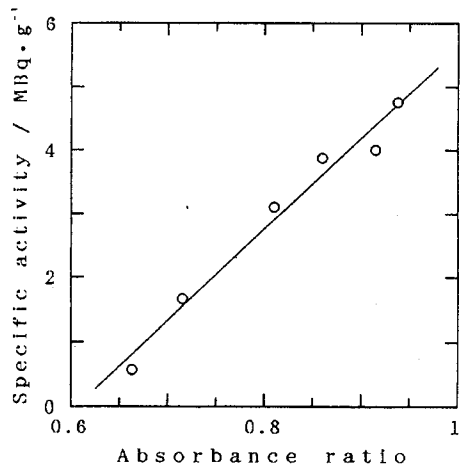


Fig. 8 Relation between the absorbance ratio and the specific activity

4. 3. 反応効率

本実験で得られた10時間照射後のC P B膜の比放射能は7.2MBq/gであった。このトリチウム付加量は(-CH₂-CH=CH-CH₂-)を単にブロックRとするとT/Rの百分率で10⁻⁵%程度であり極めて低い。但し、紫外線照射下でのトリチウム付加量の同位体効果を無視し、使用した混合ガスがトリチウムを軽水素で60倍に希釈したものであることを考慮すれば、100% T₂を使用した場合C P B膜の比放射能は432MBq/gとなることが期待できる。従来市販されているアマーシャム社製標準ポリマー線源(ポリメチルメタクリレート)の比放射能は370MBq/gである。また、本法では触媒等のトリチウム化副産物を生成しない。したがって、紫外線照射によるジエン系ポリマーのトリチウム化はトリチウム標準線源の製法として有望であると考えられる。ただし、実用化の観点からはポリマーの熱的安定性あるいは固定したトリチウムの安定度等が重要であるが、これらは今後の検討課題である。

また、本研究の結果は有機化合物の光化学的トリチウム化が廃棄物処理法としても有望であることを示唆している。即ち、本法によれば、殆ど副産物なしにトリチウムを有機高分子材料に固定化できる可能性がある。但し、この観点からは、現状程度の反応効率では不十分であり、何らかの方法で反応効率を飛躍的に高める必要がある。反応効率の極めて低い要因として、①C P Bラジカルの生成効率とその寿命、②低圧水銀ランプからの紫外線ではH T分子をラジカルにできない。③試料は膜であり雰囲気との接触面積が小さい、④バルク中のC P BラジカルとH T分子または雰囲気中のトリチウムラジカルとの反応効率が低いなどが考えられる。したがって、①高出力の低圧水銀ランプの使用、C P Bラジカルを安定化させる官能基の導入及び、適当な紫外線の波長の選択、②水銀増感法¹⁰⁾によるH T分子の解離及び、より低波長の紫外光の選択、③試料形状の変更による表面積の増大、④接触圧力を高めることなどにより反応効率の増加を計れば、廃棄物中トリチウムの固定化にも有望であると期待される。

5. ま と め

新たな有機高分子材料によるトリチウム固定法の開発をめざして、紫外線を利用した光化学反応の適用性を検討した。また、トリチウム化の機構も合わせて検討した。その結果、以下のことが分かった。

- (1) シス-ポリブタジエン膜のトリチウム化は紫外線照射により促進される。
- (2) シス-ポリブタジエン膜のトリチウム化は、紫外線照射によるシス-ポリブタジエンからトランス-ポリブタジエンへの異性化に密接に関連する。
- (3) (1), (2)の結果から紫外線照射により生じた、ポリブタジエンのアリル系ラジカルの生成がポリブタジエンのトリチウム化の機構を支配している。
- (4) 紫外線照射によるトリチウム付加量は10時間で432MBq/gであり、従来市販され

ていた標準線源が 370MBq/g であることを考慮すると、本法は放射化副産物を殆ど生成しないトリチウム標準線源作製法として有望である。

- (5) さらに、接触圧力、紫外線出力等を考慮することによりトリチウム固定量の増加が期待でき、環境中トリチウム及び廃棄トリチウムの固定等の反応も期待できる。

文 献

- 1) 例えば “Handling of Tritium-Bearing Wastes (Technical Reports Series No.203)”, IAEA, Vienna (1981)
- 2) D.F. Mullins, J.P. Krasznai and D.A. Muller, *Fusion Technol.*, **21** (1992) 312.
- 3) 市村憲司, 渡辺国昭: 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **6** (1986) 1.
- 4) M.M. Coleman, D.L. Tabb, B.L. Farmer and J.L. Koenig, *J. Poly. Sci., Polym. Phys. ed.*, **12** (1974) 445.
- 5) N. Net, C. DiLauro, *Eur. Polym. J.*, **3** (1976) 645.
- 6) 高分子学会, 高分子と吸湿委員会: 材料と水分ハンドブック (共立出版 1968)
- 7) 伊東行雄: 高分子化学, **17** (1960) 17.
- 8) 日本化学会: 化学便覧基礎編 改訂2版 (丸善 1975)
- 9) K. Ema, Y. Izumi, Y. Kawakami and T. Yamamoto, *Radiant. Phys. Chem.*, **31** (1991) 339.
- 10) Keith. J. Laidler, *Chemical Kinetics* 3rd ed, Harper & Row, 1987.