

論文

ポリカーボネート膜における水素同位体の透過と拡散 II

三宅 均・松山 政夫・渡辺 国昭

富山大学トリチウム科学センター
富山市五福3190

Diffusion and Permeation of Hydrogen Isotopes in/through Polycarbonate II

Hitoshi MIYAKE, Masao MATSUYAMA
and Kuniaki WATANABE

Tritium Research Center, Toyama University,
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
(Received December 25, 1985)

Abstract

Permeation and solution of tritium through/in organic polymers are important problems for applying these materials to tritium handling systems. In this connection, the solution and diffusion of tritium in several polymers were studied by means of time-lag method and considerable abnormal behavior for tritium permeation through polycarbonate film was observed. The causes of this abnormality were investigated by measuring diffusivity and solubility of tritium under various experimental conditions. It was observed that the solubility and diffusivity and hence permeability of tritium was significantly affected by the presence of residual solvent originating from the manufacturing processes. In addition, the residual solvent enhanced the solution of isobutane contained in counting gas when the permeation was measured by β -ray counting method using G-M counter. Both the residual solvent and dissolved isobutane disturbed the diffusion of tritium. The latter, however, significantly impaired the diffusion of tritium. When the residual solvent was removed from the film in vacuum and the permeation was measured by quadrupole mass spectrometer, the abnormality disappeared and normal isotope effect was observed

The extent of the isotope effect, however, differed from that of the classical rate law prediction.

1 緒 言

核融合反応実験装置のトリチウム二次閉じ込め系のような大型装置から実験室規模の小型トリチウム取り扱い装置までガasket材、絶縁材あるいはグローブ材として種々の合成樹脂が用いられる¹⁾。これらの合成樹脂をトリチウム取り扱い装置材料として使用する場合には、熱的性質、機械的性質等々の通常要求される性能の他にトリチウムに対する適性が問題となる。したがって、種々の合成樹脂材料に対するトリチウムの溶解、拡散及び透過に関するデータの蓄積が重要となる。また、ある種の合成樹脂では気体の種類により透過係数が著しく異なることが知られている²⁾。この性質を利用すれば合成樹脂膜により気体中に混入しているトリチウムを分離一回収することも可能になる。

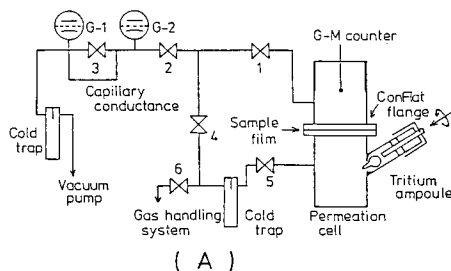
これらの観点から、著者らは数種の有機合成樹脂膜に対する水素同位体 (H_2 , D_2 , T_2) 及び不活性気体 (He , Ne , Ar , Kr , Xe) の拡散係数、透過係数及び溶解度係数を測定してきた³⁻⁶⁾。その結果、ポリカーボネート (PCと略記) 膜では、軽水素及び重水素に比較してトリチウムの透過係数及び拡散係数が異常に小さい現象が見い出された^{6,7)}。この現象にたいしては①トリチウム独自の性質に基づく、②拡散係数が気体の導入圧力に依存する、あるいは、③トリチウムの測定の際に使用したカウンティングガス ($He + isobutane$) が何らかの形で拡散に影響している、の3通りの理由が考えられるが、前報においてこの異常性がトリチウム独自の性質によるものではないことは報告した⁸⁾。従って、残された可能性は②あるいは③である。今回は、透過気体の圧力を広い範囲で変化させて、拡散係数の圧力依存性の有無を検討し、さらに、PC膜に含まれる有機溶剤と気体の拡散係数の関係を調べ、カウンティングガスのトリチウムの拡散に対する影響についても検討したので報告する。

2 実 験

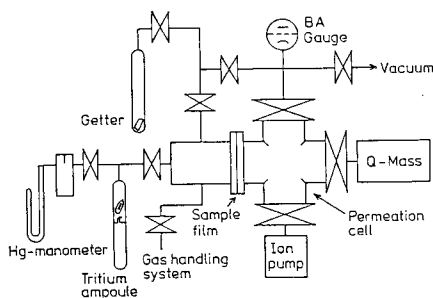
2-1 拡散係数の圧力依存性

用いた装置の概略を Fig. 1 に示す。これらの装置及び測定方法の詳細は先に報告した^{1,4)} ので省略するが、装置 (A) と (B) の基本的相違はトリチウムの検出方法である。(A) では G-M カウンターを用い、(B) では四重極質量分析計を用いた。G-M カウンターではガス増幅により極めて高い感度でトリチウムを測れるので、(A) では膜上流側へのトリチウムの導入圧力が 10^{-3} Torr 以下の低い領域での拡散、透過を測定できる。他方、(B) では 1 Torr 以上のトリチウムを膜上流側へ導入することができ、また、検出器として質量分析計を使用するので軽水素、重水素及びトリチウムを同一条件で測定できる。

今回の装置 (A) を用いた測定においては、軽水素にトレーサーレベルのトリチウムを加え、この混合気体の拡散係数の圧力依存性を測定した。その際、この混合気体の膜上流側への導入圧力は $1 \sim 10^{-3}$ Torr の範囲とした。なお混合気体中のトリチウム濃度は $4 \times 10^3 \sim 0.7$ Ci/mol \cdot H₂ の範囲で調整した。用いたトリチウムは New England Nuclear 社製のガラスアンプル入り (純度99%) のものであり、軽水素は高千穂化学(株)製のガラスシリンダー入り高純度ガスを使用した。試料とした PC 膜は帝人化成(株)製で、厚さは100 μ m である。なお測定は全て室温で行った。



(A)



(B)

2-2 気体の拡散に対する有機溶剤の影響

PC 膜内に含まれる残留有機溶剤を蒸発させるために、試料膜を真空加熱あるいは装置 (B) を用い 2×10^{-8} Torr まで脱気した。真空加熱の際には装置 (A) の透過セルの部分加熱しつつ真空ポンプで排気した。この際の加熱温度は60 $^{\circ}$ C、加熱時間は24時間とした。この時の装置の圧力は約 1×10^{-5} Torr であった。なお、この測定に使用した PC 膜は厚さ279 μ m である。

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatuses.

- (A) Conventional vacuum system with G-M counter.
- (B) UHV system with quadrupole mass spectrometer.

3 結果と考察

3-1 拡散係数の圧力依存性

Fig. 2 は装置 (A) による透過測定の結果の一例である。○印及び□印は (H₂ + T₂) 混合気体、△印は従来から用いているヘリウム希釈のトリチウムの結果である。図中に示した圧力は膜上流側への気体の導入圧力を、また () 内の数値はトリチウム濃度を示す。いずれの場合も上流側に気体を導入してから一定時間後にはじめて下流側に透過してきた気体があらわれ、更にある時間経過すると透過速度が一定値に達した。Time-lag 法によれば、図の直線部分と時間軸との交点 (t_L) より拡散係数 ($D = d^2/6t_L$; d は膜厚) が求められる。Fig. 2 のように膜上流側への気体の導入圧力を 10^{-5} ~ 数 Torr の広い範囲で変化させても t_L はほとんど変わらない。

Fig. 3 は膜上流側への気体の導入圧力と拡散係数の関係を示したものである。●, □及び△印が装置 (B) での結果, ○及び○印が装置 (A) で得られた結果を示している。装置 (A) を用いた場合膜上流側への気体の導入圧力を 10^{-5} ~数Torrの範囲で変化させても拡散係数は $(1.25 \pm 0.24) \times 10^{-7}$ cm²/secでほぼ一定であることが知られた。しかし, 導入圧力がほぼ同じ領域で装置 (A) と装置 (B) での結果を比較すると, (A) で得られた拡散係数と (B) で得られた拡散係数とは著しく異なっている。以上の結果より従来みられたトリチウムの拡散係数の異常性は, 拡散係数に圧力依存性があるためではなく, 非放射性的な軽水素及び重水素とは測定方法及び測定条件が異なっていたために生じたものであると結論される。すなわち, 装置 (A) のトリチウムの測定に用いるカウンティングガスがPC膜内の気体の拡散に影響している。

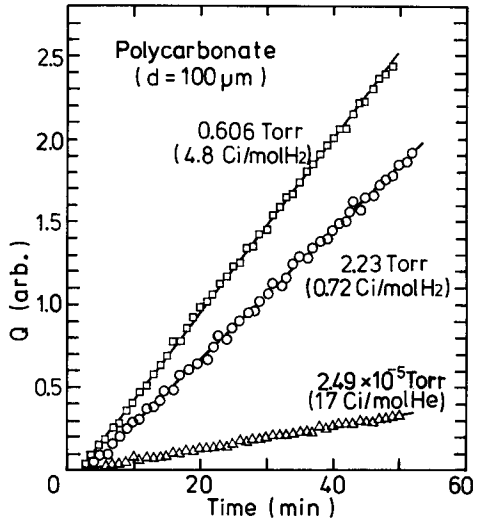


Fig. 2. Permeation curves of hydrogen isotopes (H₂-T₂ mixture) measured at room temperature by G-M counter.

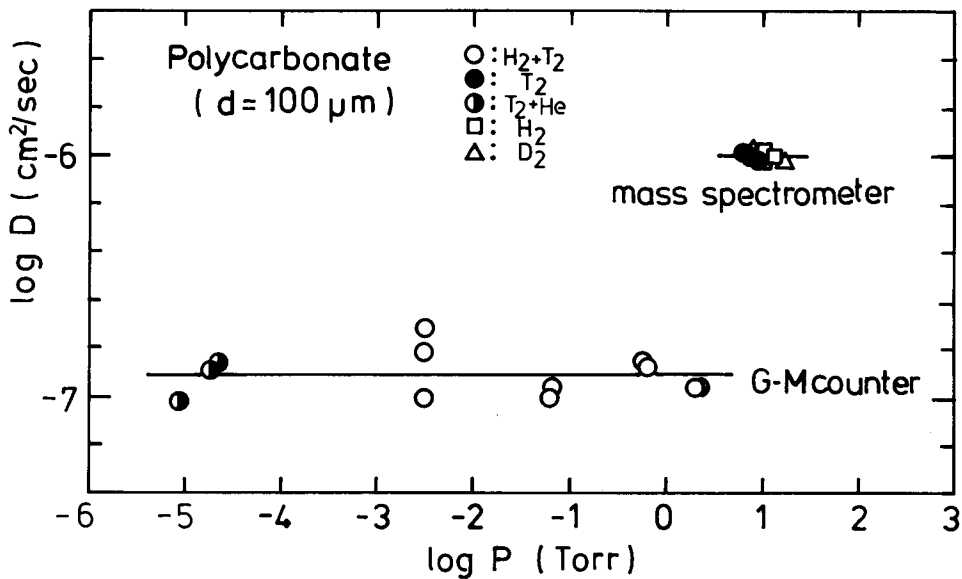


Fig. 3. Plots of diffusion constants of hydrogen isotopes vs gas pressure.

3-2 気体の拡散に対する有機溶剤の影響

真空加熱直後のPC膜に対するH₂、D₂、T₂及びHeの拡散係数(D)、透過係数(KD)及び溶解度係数(K)をTable 1に示した。なお、これらの値は装置(A)を用いて非放射性気体に対しては電離真空計により、T₂に対してはG-Mカウンターにより測定したものである。水素同位体の中でT₂のデータは他と比較して異常なものとなっているが、これは先に述べたようにカウンティングガスの影響によるものである。表に見られるようにPC膜を真空加熱すると、非放射性のH₂及びD₂では拡散係数は増加するが、溶解度係数は減少した。T₂の場合にも同様の傾向は認められるが、拡散係数の変化はきわめて小さい。他方、Heについては拡散係数は真空加熱により増加するが、溶解度係数には殆んど変化がない。これらの結果は、60℃における真空加熱により、気体特に水素同位体の溶解度を減少させ、拡散を増加させる何らかの変化がPC膜内に生じたことを意味している。

Table 1. Diffusion constant (D), permeation constant (KD) and solubility constant (K) of hydrogen isotopes and helium in polycarbonate film with 279µm thickness.

Sample	(A) PC before heating in vacuum			(B) PC after heating in vacuum		
	D×10 ⁷ /cm ² sec ⁻¹	KD×10 ⁸ /cm ² sec ⁻¹	K	D×10 ⁷ /cm ² sec ⁻¹	KD×10 ⁸ /cm ² sec ⁻¹	K
H ₂ *	2.22±0.10	29.9±0.60	1.35±0.07	3.92±0.87	9.23±0.85	0.24±0.06
D ₂ *	1.91±0.24	25.7±1.10	1.35±0.16	3.78±0.13	9.80±0.90	0.26±0.03
T ₂ **	0.06±0.01	0.77±0.17	1.28±0.35	0.08	0.41	0.50
He*	28.4±2.00	1.44±0.14	0.005±0.0006	43.6±5.00	1.94±0.04	0.0044±0.0005

* The data were obtained by use of the ionization gauge in apparatus (A).

** The data were obtained by use of the G-M counter in apparatus (A).

PC膜はガラス転移点150℃、熱変形温度130℃以上と耐熱性は比較的良い⁹⁾。したがって、60℃程度の加熱ではPC膜自体の構造には変化がないものと考えられる。他方、伊藤によれば、溶剤法で製造された有機材料膜には必ず溶剤が残留し、気体の透過、拡散及び溶解に影響を与える¹⁰⁾。このことを考慮すると、本研究で使用したPC膜は溶剤法で製造されたものであるため、その溶剤が膜中に残留し何らかの影響を及ぼしているものと考えられる。著者らの用いたPC膜の製造過程での主たる溶剤は塩化メチレン(CH₂Cl₂)である⁹⁾。塩化メチレンの沸点は40℃¹¹⁾と低いので、60℃程度の真空加熱でその一部は容易に蒸発するものと考えられる。したがって、真空加熱によりPC膜に生じた変化は、それ自体の構造変化ではなく、残留溶剤の塩化メチレンの一部が蒸発したことによるものと考えられる。

伊藤によれば、残留溶剤の量は膜厚に依存し、膜厚が薄くなると残留溶剤量は少なくなる¹⁰⁾。したがって、より薄い膜厚の試料を用いれば、真空加熱と同様の現象が見られるはずである。Table. 2は厚さ100µmのPC膜について、装置(A)を用いて拡散係数、透過

係数及び溶解度係数を測定した結果である。279 μm のPC膜に対する Table. 1 の結果と比較すると、 H_2 及び D_2 の拡散係数はより大きく、逆に溶解度数はより小さくなっている。また T_2 に関しても、真空加熱の場合と異なり、他の水素同位体と同様の変化が認められた。

装置 (A) を用いた実験においては、試料を約 $5 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 程度までにししか脱気できな
Table 2. Diffusion constant, permeation constant and solubility constant of hydrogen isotopes in polycarbonate film with 100 μm thickness.

Gas	$D \times 10^7 / \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$KD \times 10^8 / \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	K
H_2^*	5.20 ± 0.92	12.5 ± 0.60	0.24 ± 0.04
D_2^*	3.78 ± 0.13	9.80 ± 0.90	0.26 ± 0.03
T_2^{**}	1.22 ± 0.18	3.76 ± 0.64	0.31 ± 0.07

* The data were obtained by use of the ionization gauge in apparatus (A).

** The data were obtained by use of the G-M counter in apparatus (A).

いが、質量分析計の装置 (B) においては $2 \times 10^{-8} \text{Torr}$ まで脱気できる。Table 3 は、装置 (B) により上記の100 μm 厚のPC膜に対して得られた結果であるが、Table 2の結果と比較すると、更に大きな拡散係数と、小さな溶解度係数が得られている。これらの結果は先の伊藤の結果を考慮すると、溶剤をより完全に脱気するほどPC膜自体の特性が表られ、拡散係数は大きく、逆に溶解度係数は小さくなるものと解釈される。なお、Table 3 に示した値は全て質量分析計を用いて得られたもので、ここには T_2 の測定結果に対しカウンティングガスの影響はなく、また残留溶剤の影響もほとんどないと考えられる。したがって、Table 3 の値はPC膜自体での拡散及び透過の同位体効果を示しているものと考えられるが、いずれも古典論から予測される $1/\sqrt{M}$ 則に合わない。分子の解離を伴わない単純な拡散及び透過においてさえ古典論が成立していないことは注目に値する。

Table 3. Diffusion constant, permeation constant and solubility constant of hydrogen isotopes in polycarbonate film with 100 μm thickness : all of the data were obtained by use of the mass spectrometer in apparatus (B).

Gas	$D \times 10^7 / \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$KD \times 10^8 / \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	K
H_2^*	11.0 ± 0.50	4.42 ± 0.40	0.04 ± 0.004
D_2^*	9.60 ± 0.17	4.21 ± 0.28	0.04 ± 0.003
T_2^*	9.20 ± 0.22	3.28 ± 0.02	0.03 ± 0.002

* The data were obtained by use of the mass spectrometer in apparatus (E).

Table 1 (A) を基準にすると、真空加熱した時の H_2 及び D_2 の拡散係数及び溶解度係数の変化 (Table 1(B)) は、膜厚を薄くした場合の変化よりも小さい。これは上記の考察

によれば、真空加熱後の膜に含まれている溶剤の量が100 μm 厚の試料中に含まれていた溶剂量よりも多いことを意味している。この観点から T_2 のデータを比較するとTable 1 (B)に示した T_2 の拡散係数がTable 2での値よりも著しく小さい理由は溶剤の塩化メチレンとカウンティングガス中のイソブタンとの相互作用、すなわち塩化メチレンの存在によりイソブタンの溶解が促進されることに基づくものと考えられる。これは、残留溶剤が有機化合物蒸気の溶解に著しい影響を与えるという伊藤の結果¹⁰⁾に矛盾しない。更に、溶解イソブタンの存在によりトリチウムの拡散は著しく阻害される。したがって従来みられていたトリチウムの拡散係数の異常性の原因は、残留溶剤によりイソブタンの溶解が促進され、この膜中に溶解したイソブタンによりトリチウムの拡散が阻害されたものと結論できる。他方、溶解イソブタンの存在はトリチウムの溶解に殆んど影響せず、その影響は主として残留溶剤の塩化メチレンによるものである。なお、残留溶剤はHeの溶解に対しては何の影響も与えないが、拡散の阻害因子となることが知られた。

Fig 4は上記の考察に基づき、G-Mカウンターを用いて測定した際のトリチウムの透過を模式的に表したものである。PC膜に吸着した T_2 分子はその内部に溶解するが、その溶解度は残留溶剤の存在により大きくなる。残留溶剤はまたカウンティングガス中のイソブタンの溶解をも増大させる。 T_2 の拡散にたいしては、残留溶剤も拡散の阻害因子として働いているが、溶解イソブタンは阻害効果がさらに大きく、このためG-Mカウンター

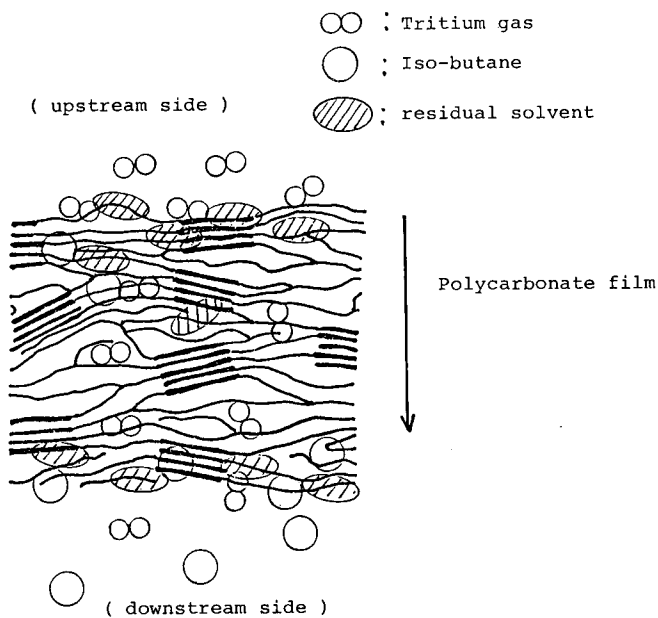


Fig. 4. Schematic diagram of tritium permeation through polycarbonate film in the presence of residual solvent and counting gas containing isobutane.

を用いて測定したトリチウムの拡散係数は、カウンティングガスを用いずに測定された他の水素同位体での値よりも著しく小さいものとして観測される。十分に脱気できる超高真空装置（B）で測定した場合には、残留溶剤も極めて少なく、かつカウンティングガスの共存しない条件下でH₂やD₂と同様に測定できるのでこのような現象ではなく、拡散及びH₂透過に関して通常認められているのと同程度の同位体効果が観測される。

4 結 論

二種の異なる実験装置を用いてPC膜にたいする水素同位体の透過を測定した。その結果、水素同位体の拡散係数は10⁻⁵～数Torrまでの広い圧力範囲で一定で、圧力依存性のないことが明らかとなった。また水素同位体の溶解度はPC膜中の残留溶剤（塩化メチレン）の存在下で著しく増加する現象が認められた。更に残留溶剤はイソブタンの溶解度も増加させる。この溶解イソブタン及び残留溶剤が水素同位体の拡散の阻害因子として働いているが、その程度は溶解イソブタンでは著しく大きいことが明らかになった。従来G-Mカウンター法で認められていたトリチウムの透過の異常性は残留溶剤とカウンティングガス中に含まれているイソブタンとの相互作用によるものである。充分脱気し残留溶剤量を僅少にしたPC膜で、カウンティングガスの存在しない条件下で測定した三種の水素同位体の透過係数、拡散係数及び溶解度係数には、他の系で認められているのと同程度の同位体効果があるが、その大きさはいずれをとってみても古典論の予測には合わない。

文 献

- 1) V. A. Maroni and E. H. van Deventer, J. Nucl. Mater., **85/86** (1979) 257.
- 2) L. Holland, W. Steckelmacher and J. Yarwood, "Vacuum Manual" (Spon London, 1974).
- 3) M. Matsuyama, H. Miyake, K. Ashida and K. Watanabe, J. Nucl. Mater., **110** (1982)296
- 4) 三宅 均, 松山政夫, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告 **1** (1981) 33.
- 5) H. Miyake, M. Matsuyama, K. Ashida and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., **A1** (1982) 1447.
- 6) 松山政夫, 三宅 均, 渡辺国昭, 真空, **26** (1983) 104.
- 7) 三宅 均, 松山政夫, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **2** (1982) 39.
- 8) 三宅 均, 松山政夫, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **4** (1984) 29.
- 9) 帝人化成(株), ポリカーボネート樹脂技術資料.
- 10) 伊藤行雄, 高分子化学, **17** (1960) 17.
- 11) R. C. Weast, ed. "Handbook of Chemistry and Physics" (Chem Rubber Co. Cleaveland).