



気体の高分子膜透過におけるレーザー照射効果と その同位体選択性

和田 一洋・上原 康*・山口 大美**・中崎 靖
大森 文雄・西村 健士・山本 正樹

京都大学工学部原子核工学教室 〒606 京都市左京区吉田本町

(1985年8月28日受理)

Laser Irradiation Effects and the Isotope Selectivity on the Gas Permeability through Polymer Films

Kazuhiro WADA, Yasushi UEHARA,* Hiromi YAMAGUCHI,** Yasushi NAKASAKI,
Fumio OHMORI, Kenshi NISHIMURA and Masaki YAMAMOTO

Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University,
Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606

Changes in gas permeability through polymer films by laser irradiation to excite the molecular vibration of polymer or of penetrant have been investigated. Films of copolymer of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene and of polyethylene were used for the permeation. With dense films, the permeability is enhanced by cw CO₂ laser irradiation, while with inflated films, the permeability is suppressed by the irradiation. Whether the rate of gas permeation is increased or decreased by laser irradiation, corresponds to the flow mechanism of penetrant in the film; activated diffusion flow or molecular flow. According to the result of Time-Lag measurements, the enhancement of gas permeability through a dense polymer film by polymer excitation is thought to come from the increase in diffusivity of penetrant in the polymer, but not solubility into the polymer. Small isotope selectivity under laser irradiation is observed in SF₆ permeation through an inflated polyethylene film.

1. はじめに

希ガス固体にレーザー光を照射すると、希ガスの昇華が抑制される現象が見つかっている^{1,2)}。すなわち、約70 Kの温度のBCl₃をおよそ1/50含むXe固体にCO₂レーザーの10 P (20)線を照射してBCl₃のν₃振動を励起させると、Xeの昇華速度が約半分に減少する。試

料はレーザー光のエネルギーを吸収しているため、昇華速度が減少するのは一見奇異に思えるが、このような現象が生じる原因は次のように考えると一応の説明がつく。すなわち、BCl₃/Xeの混合固体から揮発性のより高いXeが選択的に昇華することにより、固体表面にまずBCl₃の層が形成され、以後、昇華するXeがこのBCl₃層を透過する際に、BCl₃が振動励起状態にあると、Xeの拡散が妨害されるのであろう³⁾。もし、このように固体層内の拡散が固体層を構成する分子の励起状態によって影響を受けるのであれば、膜による気体透過においても同様の変化が測定されるはずである。そこで、気体の透過性が比較的良好に研究されている高分子膜を用いて、その気体透過性がレーザー光照射によりどのように変化するかを調べたところ、通常の緻密な高分子膜では、期待に反して照射による透過の促進効果が観測

* 現在：三菱電機(株)材料開発研究所 〒661 尼ヶ崎市塚口本町

Present address: Materials and Electronic Devices Laboratory, Mitsubishi Electric Corp., Tsukaguchihonmachi, Amagasaki, 611

** 現在：動力炉・核燃料開発事業団東海事業所 〒319-11 茨城県那珂郡東海村

Present address: Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp., Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-11

された⁴⁾.

ところで、多孔質膜では、気体の透過性がレーザー光照射により減少するという実験結果が、Karlov らによって報告されている^{5,6)}。また、われわれがバイコールガラスを用いて行なった実験でも透過の抑制効果が認められた。これらの多孔質板の細孔の孔径は透過させた気体の分子直径に比べて十分大きく、また、先の希ガス固体の昇華実験でも、 BCl_3 層内の Xe の通路は Xe 分子自身によって形成されたものであるから、その孔径は Xe 分子直径よりも大きいと考えられる。通常の緻密な高分子膜では、気体分子の通路となる高分子鎖間隙は気体分子直径より小さく 0.1 nm 程度といわれているので⁷⁾、高分子膜を用いてレーザー照射による気体透過の抑制効果を観測するには、高分子鎖間隙を広げてやればよいのではないかと思われた。そこで、高分子膜を膨張させて気体透過のレーザー照射効果を調べたところ、予想どおり、照射による抑制効果が観測された⁴⁾。

本論文では、このような高分子膜における気体透過のレーザー照射効果について、促進や抑制のような相反する現象がみられる条件や、透過の促進現象が拡散や溶解等の透過の要因のいずれがいかに変化するかから生じるのかについて、また、それがはたしてレーザー励起効果といえるのかあるいはたんなる熱効果にすぎないのかを見究めるための実験結果、さらには、促進あるいは抑制の現象における同位体選択性について述べる。

2. 実験の概要

気体を透過させる高分子膜として、4フッ化エチレンと6フッ化プロピレンの共重合体 (以下 FEP, 商品名ネオフロン, ダイキン工業製) 膜, あるいは、ポリエチレン (以下 PE) 膜を用いた。Fig. 1(a) および (b) に

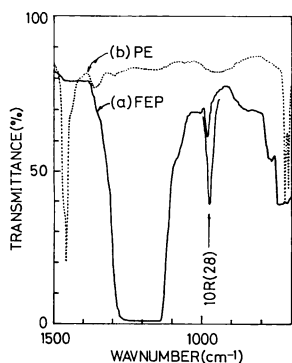


Fig. 1 Infrared absorption spectra of (a) tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene copolymer and (b) polyethylene.

FEP および PE の赤外吸収スペクトルを示す。FEP は 981 cm^{-1} に C-F 結合の伸縮による鋭い吸収ピーク (透過度は試料によって異なり 40~60%) をもっており、 CO_2 レーザーの 10 R (28) 線で振動励起させることができる。これに対し、PE は CO_2 レーザーの発振領域に吸収線がなく、また、ベースの透過度も FEP の 75% に比べて 85% と、より透明である。高分子膜の厚さは、赤外吸収スペクトルに現われた干渉縞から、それぞれの屈折率、FEP は 1.338^8 また、PE は 1.51^9 を用いて、0.025 mm および 0.010 mm と求められた。膜の透過に有効な部分の直径は、緻密 FEP 膜では 30 mm、また、膨張 FEP 膜では 15 mm であり、一方、PE 膜では緻密膜が膨張膜かにかかわらず 30 mm 一定となるようにして実験を行なった。

透過気体は He, Ne, Ar, Kr および Xe の希ガスと、 CO_2 レーザー光で振動励起できる CH_3F あるいは SF_6 を用いた。Fig. 2(a) および (b) に示す CH_3F および SF_6 の赤外吸収スペクトルから、 CH_3F の ν_3 振動 ($1,049\text{ cm}^{-1}$)¹⁰⁾ は CO_2 レーザーの 9 P (18) 線で、また SF_6 の ν_3 振動については、 $^{32}\text{SF}_6$ (947.5 cm^{-1})¹⁰⁾ および $^{34}\text{SF}_6$ (930.5 cm^{-1})¹¹⁾ がそれぞれ 10 P (16) 線および 10 P (34) 線で励起できることがわかる¹²⁾。

気体透過セルは、Fig. 3(a) に示すように小型冷凍機 (大阪酸素製クライオミニ S 型) の冷却端に銅ブロックを介して取り付けられ、銅ブロックに挿入されたカートリッジヒーターと鉄・コンスタンタン熱電対 (T.C. 1) とで温度制御される。膜の温度は、膜に接触させて膜といっしょにフランジで固定したクロメル・コンスタンタン熱電対 (T.C. 2) で測定した。透過気体の膜上流側圧力は静電容量型圧力計 (MKS パラトロン 221 AHS-100) で測定した。膜の下流側は内径 35 mm のス

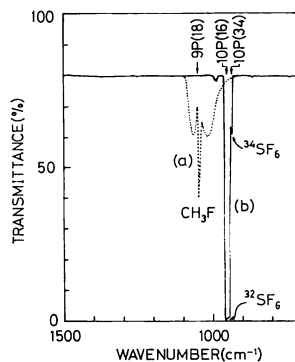


Fig. 2 Infrared absorption spectra of (a) methyl fluoride and (b) sulfur hexafluoride.

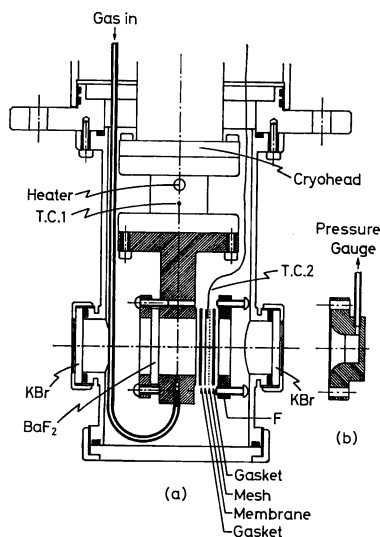


Fig. 3 Setup of the temperature controlled permeation cell (a) and the pressure chamber for Time-Lag measurement (b).

ステンレス管で分析室に連結され、この分析室は油拡散ポンプにより常時 $2.4 \text{ m}^3/\text{s}$ の排気速度で排気されている。気体の透過流量は、分析室内の四重極質量分析計 (アネルバ NAG-536) で測定した。Time-Lag 法によって透過流量の時間変化を測定する場合には、膜下流にフランジ (F) の代わりに Fig. 3(b) に示す圧力室を取り付け、その中の圧力上昇を別の圧力計 (MKS パラトロン 170 M-6 B-1) で測定して、時間軸に対して記録した。

レーザービームは、2枚の BaF_2 凸レンズで、膜の気体透過に有効な全面積が照射できるように広げた。レーザー照射の方向としては、気体透過セルの BaF_2 窓を通して膜の高圧側から行なう上流照射と、低圧側から行なう下流照射との2通りがあるが、Time-Lag 測定の場合は、圧力室を取り付ける関係から、上流照射しか行なえなかった。本実験では、とくに断わらない限り、すべて下流側からレーザー光を照射した。

赤外吸収スペクトルは Perkin-Elmer 621 分光光度計で測定した。その分解能は $1,000 \text{ cm}^{-1}$ において 1 cm^{-1} である。

3. 理論的背景

膜における気体の定常透過流量は、透過が膜面に垂直な x 方向にのみ生じるとして

$$J = -K(dp/dx) \quad (1)$$

で与えられる。ただし、 J は膜を透過する気体の流速、 dp/dx は圧力勾配、 K は透過係数である^{13,14)}。下つき

1でレーザー照射下の物理量を表わすことにすると、透過のレーザー照射効果は K_i/K 、あるいは、測定前後で圧力勾配が変わらない場合には J_i/J で表わすことができる。緻密高分子膜内の拡散は、拡散分子が高分子鎖間隙を押し広げながら移動する活性化過程であることが知られている¹³⁾。したがって、活性化拡散流では高分子鎖間隙 d は透過分子の直径 σ より小さい。もし、この拡散が、拡散係数を D として Fick の第1法則

$$J = -D(dc/dx) \quad (2)$$

に従い、また、透過する分子の膜内への溶解度 S に、Henry の法則

$$c = S \cdot p \quad (3)$$

があてはまる場合には、式(1)~(3)から透過係数は

$$K = D \cdot S \quad (4)$$

という簡単な形で表わせることがわかる¹³⁾。ただし、 c は膜内の透過気体の濃度、 p は膜外での透過気体の圧力である。拡散係数および溶解度の温度依存性は、通常

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_d/RT) \quad (5)$$

および

$$S = S_0 \cdot \exp(-\Delta H/RT) \quad (6)$$

で与えられる。ここで D_0 および S_0 は定数、 E_d は拡散のための活性化エネルギー、 ΔH は高分子内への気体の溶解熱、 R は気体定数、 T は系の温度である¹³⁾。したがって、 E_d および ΔH が正ならば、温度が上昇すると D および S は大きくなる。

拡散の活性化エネルギー E_d を理論的に推定しようとする試みが種々なされている¹⁴⁻¹⁶⁾。一方、活性化エネルギー E_d と気体分子直径 σ との関係を実験的に求める研究もなされており、 E_d が σ に比例する結果⁷⁾ と σ^2 に比例する結果¹⁷⁻¹⁹⁾ とが報告されている。いずれにしても、(4)、(5)、(6)式から K の対数が $(E_d + \Delta H)$ に比例し、また、 σ に依存することがわかる。

非定常透過総流量の時間変化を測定し、その漸近線と時間軸との交点 θ から拡散係数 D を求める Time-Lag 法と呼ばれる方法がある¹³⁾。この方法によれば、拡散係数は透過係数とは独立に次式

$$D = l^2/(6\theta) \quad (7)$$

で与えられる。ただし、 l は膜の厚さである。こうして求めた D と別に測定された K とから、(4)を用いて S が求まる。したがって、レーザー光を照射しながら Time-Lag 測定を行なうと、レーザー照射効果が D と S にそれぞれどのように現われるかを知ることができる。

高分子鎖間隙 d が分子直径 σ より大きくなると、流れはもはや活性化拡散流ではなく、分子流あるいは粘

性流となる。これらの流れが共存する場合の理論的取扱いは Frisch²⁰⁾ あるいは Budtov²¹⁾ らによってなされており、Budtov らは膜における気体透過を統一的に表わす式として

$$K = K_d + K_m + K_p \quad (8)$$

$$K_d = D \cdot S \quad (9)$$

$$K_m = r \cdot \delta \cdot \exp(-2r/\lambda) / (6\sqrt{MRT}) \quad (10)$$

$$K_p = r^2 \cdot \delta \cdot p [1 - \exp(-2r/\lambda)] / (16\eta RT) \quad (11)$$

を示している。ただし K_d , K_m および K_p はそれぞれ活性化拡散流, 分子流および粘性流における透過係数, r は平均孔半径, δ は空孔率, λ は気体分子の平均自由行程, M は気体分子の分子量, p は圧力, η は粘性係数である。したがって分子流の領域では, 透過係数が $1/\sqrt{T}$ に比例する温度依存性をもっていることがわかる。

4. 実験結果と考察

4.1 緻密膜における定常気体透過のレーザー照射効果

FEP 膜に種々の気体を透過させながら, 膜の吸収線に合わせてレーザー光を照射した場合としない場合の透過係数 K_i と K を, 透過気体の分子直径 σ に対し片対数グラフ上に点綴して Fig. 4 に示す。膜の温度は 298 K に制御し, レーザー出力密度は 44 mW/cm^2 に, また, 膜上流側圧力はほぼ 5.3 kPa にそろえた。気体透過の実験では通常, 透過気体量は容積で表わされるが, 温度と圧力を指定せずに定まる量として, ここではモル数を用いた。また, 圧力の単位には Pa を用いたので,

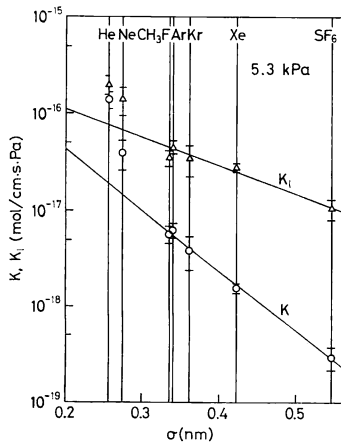


Fig. 4 Dependence of permeability coefficients on molecular diameter: K (non irradiation) and K_i (under irradiation) through a FEP film at 298 K.

透過係数の単位は $\text{mol}/[\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{Pa}/\text{cm})] = \text{mol}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ となる。分子直径 σ の値は, Mason らが集めた値²²⁾ に基づき, 値が一つだけ表示されている場合はその値を, また, 複数個の場合はそれらの平均を用いた。

Fig. 4 で, Ar より大きい分子に対する K_i および K はともによく直線にのる。 K_i に関する直線の勾配は K に関するそれよりもやや緩やかなので, 照射効果 $K_i/K (>1)$ は分子直径が大きくなるにつれて増大し, Xe では約 20 という値になった。 He および Ne について K_i および K がともに直線より上方にずれているのは, FEP が部分的に結晶化していて, 大きい気体分子は非晶質のみを透過するのに対し, He や Ne のように小さい分子は非晶質のみならず結晶質中をも透過しうるからであると考えられている²³⁾。 また, Pace と Datyner は高分子鎖表面には本来凹凸があり, 小さい分子はその凹部にも入り込めるため, 高分子鎖の運動に関して, 高分子鎖間隙 d に対する相対的な分子直径が実効的に小さくなることを指摘している²⁴⁾。

緻密高分子膜における活性化拡散流は気体分子直径 σ が高分子鎖間隙 d より大きい条件で生じる。レーザー照射による気体透過の促進効果もこの条件下で現われると考えられるので, $\sigma = d$ なる状況では $K_i = K$ となるはずである。そこで, Fig. 4 における K_i および K に対する回帰直線の交点を求めてみたところ $\sigma = 0.078 \text{ nm}$ となった。これは, 通常高分子鎖間隙の値としていわれている 0.1 nm に近い。前節で述べたように, E_d が σ^2 に比例するという理論および実験例もあるので, 試みに K_i および K を σ^2 に対して片対数点綴してみたが, $K_i = K$ なる点は $\sigma^2 > 0$ の範囲には求まらなかった。

4.2 緻密膜における非定常気体透過のレーザー照射効果

前節で述べたように, 緻密高分子膜における気体の透過には, 膜への気体分子の溶解と, 膜内での気体分子の拡散との二つの要因が関係している。レーザー照射によって気体透過が促進されるのは, 溶解と拡散の過程がそれぞれどのように変化するかを調べるために, レーザー光の出力密度を変化させながら非定常透過実験 (Time-Lag 測定) を行なった。レーザー照射下でも溶解に関する Henry の法則が成り立つと仮定して求めた K, D および S の, レーザー出力密度に対する変化の例として, 膜を励起した場合の He および気体を励起した場合の CH_3F について Fig. 5 および 6 に示す。これらの図から, レーザー照射により透過が促進されるのは, 主として拡散が促進されるからであることが

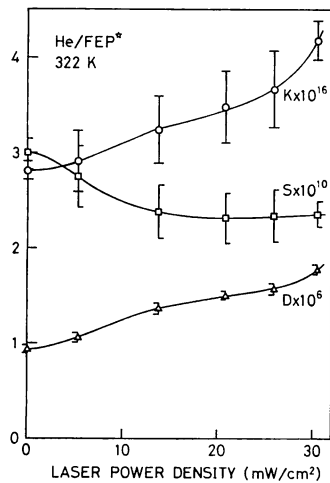


Fig. 5 Dependence of permeability K , diffusivity D and solubility S on laser power density for the permeation of He through a vibrationally excited FEP film.

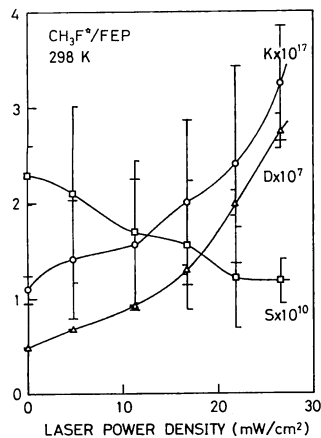


Fig. 6 Dependence of permeability K , diffusivity D and solubility S on laser power density for the permeation of vibrationally excited CH_3F through a FEP film.

わかる。

同様の実験を温度を変えて行ない、 K および D の温度依存性をレーザー出力密度をパラメータとして片対数グラフ上に $1/T$ に対して点綴すると、これらの直線の勾配から、透過および拡散のための活性化エネルギーの変化が求まる。Fig. 7 および 8 に、 CH_3F を振動励起させた場合の K および D の温度依存性を示す。直線の勾配はレーザー出力密度が上がるに従い緩くなり、 K においては透過の活性化エネルギー ($E_a + \Delta H$) が、また、 D に関しては拡散の活性化エネルギー E_a が、それぞれ低

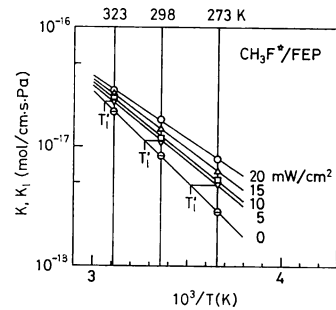


Fig. 7 Semilogarithmic plot of the permeability against inverse temperature for the permeation of vibrationally excited CH_3F through a FEP film with laser power density as a parameter.

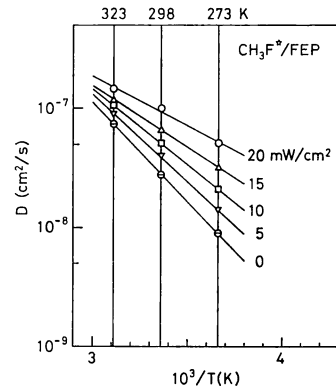


Fig. 8 Semilogarithmic plot of the diffusivity against inverse temperature for the permeation of vibrationally excited CH_3F through a FEP film with laser power density as a parameter.

下することがわかる。

このようにして求めたレーザー出力密度に対する拡散の活性化エネルギー E_a の変化の様子を、 CH_3F を透過させた場合の膜励起 (a) および気体励起 (b) について示すと、Fig. 9 の実線のようにになった。また、式 (4)、(5) および (6) から求めた溶解熱 ΔH のレーザー出力密度依存性を Fig. 10 に示す。これらの結果から、 E_a はレーザー出力密度の増加に対して直線的に減少し、 ΔH は逆に増加することがわかる。膜励起の場合の E_a の変化は気体励起の場合に比べて約 3.5 倍と勾配が急で、ほぼ 10 mW/cm^2 の出力密度で飽和に達する。Fig. 9 および 10 から、緻密膜においてレーザー照射により気体の透過性が増大するのは、拡散が促進されるからであることが明らかになった。

以上の考察においては、膜の温度として Fig. 3 に示すクロメル・コンスタンタン熱電対で測った膜のフラン

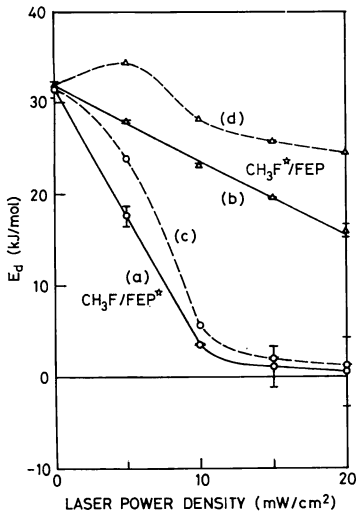


Fig. 9 Dependence of the activation energy for diffusion on laser power density for the permeation of CH_3F through a FEP film: (a) FEP excitation, (b) CH_3F excitation, (c) FEP excitation with the corrected film temperature and (d) CH_3F excitation with the corrected film temperature.

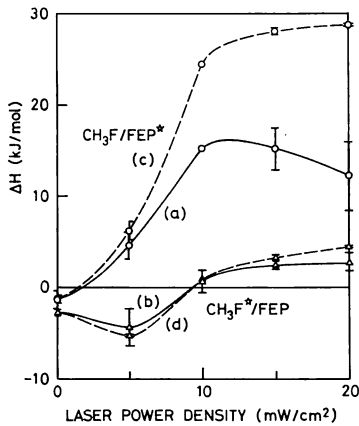


Fig. 10 Dependence of the heat of solution on laser power density for the permeation of CH_3F through a FEP film: (a) FEP excitation, (b) CH_3F excitation, (c) FEP excitation with the corrected film temperature and (d) CH_3F excitation with the corrected film temperature.

固定部の温度をそのまま用いている。しかし、レーザー照射により、気体の透過に関与する部分の膜の温度はより高い値になっている可能性がある。事実、レーザー出力密度を上げすぎると、膜が溶解し破裂することがしばしば起こった。

気体が透過し、レーザー光に照らされている部分の膜

温度を正確に測定するのは、膜が薄くて破れやすいことと、レーザー光に熱電対をさらすと真の膜温度が測定できないことから、熱電対を用いる限り非常に困難である。たとえ、放射温度計のような非接触で测温可能な計器を使っても、レーザー照射下の膜温度を実測するのは容易ではないであろう。しかし、レーザー照射による気体透過の促進効果がレーザー励起効果なのか、レーザー照射による単なる熱効果なのかを見究めるには、膜の温度上昇を無視したままの上述の考察では不十分である。そこで仮に、レーザー照射により透過が促進されるのは、透過の活性化エネルギー ($E_a + \Delta H$) が減少するからではなく膜の温度が上昇するためであるとして、上述の考察をやり直してみることにした。すなわち、**Fig. 7**においてレーザー照射下の透過係数の測定点を左方(温度の高い方)へ水平移動させてレーザーを照射しない場合の測定点に重ね、その点での温度 T_1' をレーザー照射時の膜温度 T_1 と考えることにすると、レーザー照射による膜温度の上昇を最大限に見積もったことになる。この T_1' を使って $1/T$ に対する $\log D$ を点綴し直し、 E_a のレーザー出力密度依存性を求めてみると、膜励起の場合(c)および気体励起の場合(d)について、**Fig. 9**の破線のようになった。レーザー照射による膜温度の上昇を最大限に見積もり、透過の活性化エネルギーが変わらないにもかかわらず、拡散の活性化エネルギー E_a はレーザー出力密度の上昇に対して減少し、しかも、その変化の様子は、膜の温度が上昇しないと仮定して求めた依存性(a)および(b)と大して変わらないという結果が得られた。

溶解熱 ΔH についても **Fig. 10**の破線(c)および(d)に示すように、膜励起および気体励起のそれぞれの照射条件に関して、やはりレーザー出力密度依存性が現われた。レーザー照射下の実際の膜温度は T_1 と T_1' の間にあると考えられる。したがって、以上の考察から、緻密高分子膜における気体透過のレーザー照射による促進効果は拡散が促進されるためであり、かつ、それはたんなる熱効果ではなく、レーザー励起効果であると結論づけてよいであろう。レーザー照射により拡散が促進されるのは、Brandt らの緻密高分子膜に関する透過のモデル¹⁴⁻¹⁶⁾から推定すると、FEP 高分子の C-F 結合をレーザー光で振動励起させることにより、気体分子の拡散に関与する高分子鎖セグメントの運動が活発化されるためであると考えられる。

Fig. 9 および **10** に示す結果から、FEP 膜に CH_3F を透過させる場合、膜を励起するほうが透過気体を励起

するよりも3倍程度促進効果が大きいように見受けられる。しかし、Fig. 1(a)に示す FEP 膜の赤外吸収スペクトルからわかるように、 CH_3F の ν_3 振動を励起する波数 $1,049\text{ cm}^{-1}$ の光を FEP 自身が或程度吸収するので、 CH_3F を励起させた場合の効果の大きさが、透過気体の励起効果のみによるとは考えないほうがよいであろう。

4.3 膨張膜における気体透過のレーザー照射効果

緻密な FEP 膜に気体を透過させながら膜上流側圧力を上げてゆくと、レーザー照射効果が促進から抑制に変わる⁴⁾。この転移が生じる圧力は透過気体の種類、膜の温度、膜の直径や厚み等によって異なるが、直径 15 mm 厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の膜で温度が 50°C の場合、Ne を透過させると 40 kPa で、また、Xe では 10 kPa で照射効果が促進から抑制に変わった。Ne の場合のこの圧力近辺での転移は可逆的であるが、圧力を 80 kPa まで上げると膜の内部構造に半永久的な変化が生じるらしく、たとえ圧力を下げても照射効果は促進に戻らなかった。この半永久的に膨張変形させた膜による透過のレーザー照射効果の例を Fig. 11 に示す。図中(a)は Xe を透過させた場合、同じく(b)は CH_3F を透過させた場合の透過流量変化で、ともにレーザー光による FEP の C-F 結合の振動励起により、透過流量が大幅に減少するのがわかる。

膨張 FEP 膜にいくつかの気体を透過させて透過係数の分子量依存性を調べたところ、Fig. 12 に示すような結果を得た。(10)式から透過係数は $1/\sqrt{M}$ に比例する

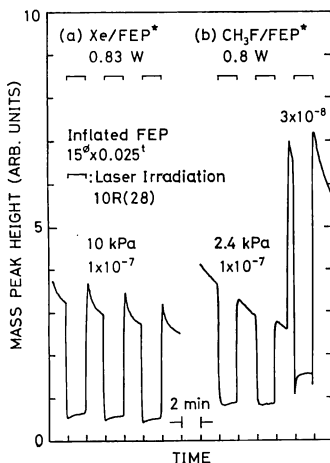


Fig. 11 Typical examples of suppressive effect of gas permeability through a FEP film by laser irradiation to excite the FEP vibrationally: (a) Xe permeation and (b) CH_3F permeation.

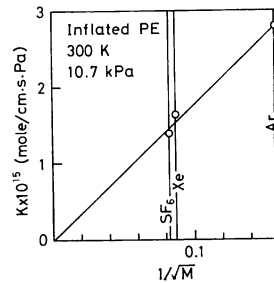


Fig. 12 Dependence of the permeability on molecular weight for the gas permeation through an inflated PE film.

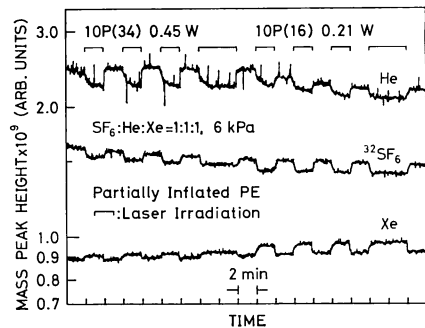


Fig. 13 An example of the molecular dependence of irradiation effect on the gas permeability through a partially inflated PE film with gas mixture as the penetrant.

ことが予想されるが、Fig. 12 の結果はこの関係を満たしており、膨張膜内での気体分子の流れが分子流であることがわかる。

前節で述べたように、透過気体を励起させた場合の照射効果を調べるには、膜がレーザー光を吸収しないほうがよい。そこで、PE 膜を使って気体透過のレーザー照射効果を調べた。まず、緻密 PE 膜で各種の希ガスを透過させながらレーザー光を照射し、波長をスキャンしてみたが、当然のことながら何の変化も見られなかった。 SF_6 を透過させて、 CO_2 レーザーの 10 P(16) 線で $^{32}\text{SF}_6$ の ν_3 振動を、あるいは 10 P(34) 線で $^{34}\text{SF}_6$ の ν_3 振動を励起させたところ、透過の促進効果が認められた ($K_1/K_2 \approx 20$)。

PE 膜をある程度(換言すれば中途半端に)膨張させ、He, Xe および SF_6 を 1:1:1 に混合した気体を透過させながら、 $^{32}\text{SF}_6$ あるいは $^{34}\text{SF}_6$ を励起させた場合の透過流量変化を Fig. 13 に示す。レーザー照射により He と SF_6 の透過流量が減少しているのに、Xe については逆に増加しているのがわかる。この実験結果は、中途半端に膨張させた膜では気体によってレーザー照射効

Table 1 Property of membrane and laser irradiation effect on the gas permeability.

Membrane	Flow	Laser irradiation effect
Dense polymer film ($\sigma > d$)	Activated diffusion flow	Enhancement of permeability ($K_i/K > 1$)
Inflated polymer film Porous membrane	Molecular flow	Suppression of permeability ($K_i/K < 1$)
$\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{Inflated polymer film} \\ \text{Porous membrane} \end{matrix}} \right\} (\sigma < d)$		

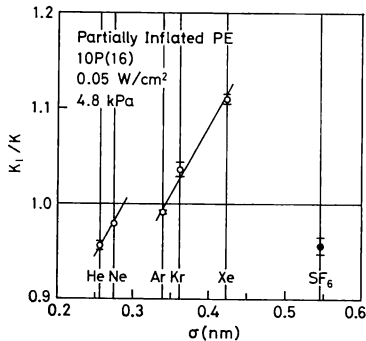


Fig. 14 Dependence of the irradiation effect on molecular diameter for the permeation of each noble gas mixed with equimolar SF₆ through a partially inflated PE film.

果の現われ方が異なることを示している。このことを確かめるため、同じ膜で各種希ガスと SF₆ との等量混合物を透過させ、SF₆ を励起させた場合の各希ガスの透過に関する照射効果を調べた。Fig. 14 に示すように、He, Ne および Ar では抑制効果が認められるのに対し、Kr と Xe では逆に促進効果が認められることから、抑制あるいは促進の効果が現われるのは、透過分子の直径 σ と高分子鎖間隙 d との相対的な大小関係で決まることが明らかになった。膜内の気体分子の流れは、 $\sigma > d$ なら活性化拡散流に、逆に $\sigma < d$ なら分子流になるから、レーザー照射によって現われる気体透過の促進効果は活性化拡散流に、また、抑制効果は分子流に対応するものであることがわかる。

Fig. 14 において、抑制から促進への転移が分子直径 σ に関して幅があるのは、膜内の高分子鎖は振動しており、その間隙が一義的に決まらないことと、たとえ高分子鎖が静止しているとしても、高分子鎖間隙に分布があるからであろう。SF₆ については各希ガスとの組合せで得られた照射効果の平均値を黒丸で示す。SF₆ は分子直径が 0.5 nm 以上あり、Xe の約 0.4 nm に比べて大きいにもかかわらず抑制効果が現われているのは、単原子分子と内部構造を有する多原子分子とでは、高分子鎖との相互作用による緩和に相違があるためであろうと思われる。この点に関しては、今後、透過気体を励起させた場合の Time-Lag 測定等を行なうことにより、明らか

になっていくであろう。

4.4 同位体選択性

これまで述べてきた気体の透過性に関する高分子膜の状態とレーザー照射効果についてまとめると、Table 1 のようになる。

緻密膜において気体透過に促進効果が現われるのは、レーザー照射により気体分子の膜への溶解が減少するのに対して、それを上まわる膜内での拡散の増大が生じるからであり、拡散の活性化エネルギーはレーザー出力密度にほぼ比例して減少することがわかった。

膨張膜において抑制効果が生じる原因については、(10)式に示される温度上昇による透過係数の減少は別として、まだ確かなことをいえる段階にはない。しかし、希ガス固体からの昇華抑制現象の機構説明³⁾ において、固体内分子のサイト間を移動する抵抗がごくわずか増大することにより、拡散係数が大幅に減少する場合のあることを理論的に示しておいた。さらに、サイト間の移動抵抗が増大する理由として、振動励起状態にある分子の衝突直径が基底状態のそれに比べて増大することを挙げておいた。事実、分子間相互作用を表わす Lenard-Jones ポテンシャルは分子の振動状態によって変化し、振動量子数 v が 1 の場合は、衝突直径 σ が $v=0$ の場合に比べて 0.2~0.3% 増大することが知られている²⁹⁾。この場合、拡散抵抗のわずかの増加による拡散係数の大幅な減少は、拡散抵抗の値そのものが非常に大きい場合に顕著であるという理論的考察の結果³⁾ から、孔径は分子直径の大きさに近いほど、照射効果が大きくなることも予想できる。レーザー照射効果の現われ方から見て、膨張高分子膜における気体透過は、多孔質膜における気体透過や、抑制現象の現われる状態での希ガス固体の昇華と、同様に扱ってよいであろう。

緻密膜あるいは膨張膜における気体透過のレーザー照射効果は十分顕著なので、もし励起の選択性が保たれば、同位体分離が可能となる。すなわち、緻密膜においては励起種の内部エネルギー増加による拡散の活性化エネルギー低下が、また、膨張膜においては励起種の振動励起による拡散係数の減少が、それぞれ保たれることが分離の上で必要となる。

Table 2 Theoretical isotope effect in gas permeability through a porous membrane (under no irradiation).

Isotope mixture	Isotope abundance ratio ²⁸⁾	Separation factor
H ₂ /D ₂	H : D = 99.985 : 0.0149	1.414
H ₂ /HD	"	1.225
¹⁴ N ₂ / ¹⁵ N ₂	¹⁴ N : ¹⁵ N = 99.6337 : 0.3663	1.035
¹⁴ N ₂ / ¹⁴ N ¹⁵ N	"	1.018
³⁶ Ar/ ⁴⁰ Ar	³⁶ Ar : ⁴⁰ Ar = 0.337 : 99.6	1.027
¹² CH ₃ F/ ¹³ CH ₃ F	¹² C : ¹³ C = 98.893 : 1.107	1.0146
CH ₃ F/CD ₃ F	H : D = 99.985 : 0.0149	1.0432
¹⁰ BCl ₃ / ¹¹ BCl ₃	¹⁰ B : ¹¹ B = 19.61 : 80.39	1.0043
³² SF ₆ / ³⁴ SF ₆	³² S : ³⁴ S = 95.0 : 4.22	1.0068
²³⁵ UF ₆ / ²³⁸ UF ₆	²³⁵ U : ²³⁸ U = 0.72 : 99.274	1.0043

レーザーを照射しない場合の気体透過における同位体効果は、膨張膜については(10)式から予想でき、また、多孔質膜を用いたいくつかの実験例²⁶⁾がある。しかし、緻密膜に関しては、これまでのところ拡散係数や溶解度の分子量依存性は調べられてはおらず、また、同位体分離の実験例も水素同位体に関するもの²⁷⁾を除いてはあまり報告されていない。

同位体の分離係数 α を重い同位体に対する軽い同位体の存在比を用いて定義すると、分子流では

$$\alpha = (M_{\text{重}}/M_{\text{軽}})^{1/2} \quad (12)$$

となり、種々の同位体混合物での値は **Table 2** のようになる。したがって、膜による気体透過においてレーザー照射効果を応用して同位体分離を行なう場合、少なくとも **Table 2** に示す値以上の分離係数が得られなければ意味がない。

緻密な、あるいは膨張させた FEP 膜に CH₃F と CD₃F の等量混合物を透過させて選択的励起の効果を調べてみたが、種々の希ガスを加えたり、温度や圧力の条件を変えて試みたにもかかわらず、有意の分離効果は認められなかった。それは、同位体分子間のエネルギー乗が本質的に速いことと、FEP 膜の CO₂ レーザー光吸収がかなり大きいためであると思われる。

レーザー光吸収の少ない PE 膜で試みたところ、SF₆ のみを透過させた場合に、わずかではあるが同位体選択性が認められた。Fig. 15 は膨張させた PE 膜に SF₆ を透過させ、10 P(16) 線あるいは 10 P(34) 線で ³²SF₆ あるいは ³⁴SF₆ の ν_3 振動を励起させた場合の実験例で、(a)および(b)は ³²SF₆ および ³⁴SF₆ の質量分析ピーク高、(c)は前者の後者に対する比を時々刻々計算させた出力である。レーザー照射により、この比(c)が

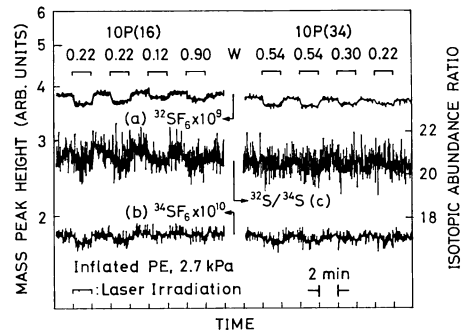


Fig. 15 Isotope selectivity in laser excitation for the SF₆ permeation through an inflated PE film.

明らかに変化しており、その変化の割合を概算してみると、少なく見積もっても 2~3% はあるように見える。この値は、分子流での同位体効果 0.7% よりは数倍大きい。緻密 PE 膜についても同位体分離実験を試みているが、膨張膜に比べて透過係数が 1 桁以上小さく、実験が困難なこともあって、明確な結論を出すには至っていない。

現時点で考えられる、レーザーを応用した同位体分離膜に望ましい条件を列挙すると、

- 1) 照射するレーザー光に関して透明であること、
- 2) 孔径あるいは透過分子通路の断面形状ならびに寸法がそろっていること、
- 3) 抑制効果を応用する場合、孔径が分子直径よりあまり大きくないこと、

等となる。

5. む す び

高分子膜における気体透過がレーザー光照射によりどのように影響を受けるかについて、市販の膜材料を用いた実験結果を報告した。透過に及ぼすレーザー照射効果が、透過する気体の分子直径と高分子鎖間隙との相対的な大小関係によって正あるいは負に現われることは確かめられた。しかし、市販高分子膜のミクロな構造は必ずしも明確ではなく、このような現象を分離に応用するには、少なくとも透過に関与する高分子鎖間隙の分布や高分子鎖の並ぶ方向等に関する情報と、これらミクロな構造と照射効果との関係を詳しく調べる必要がある。また、励起された透過気体分子の振動エネルギーがいかなる機構で緩和され、透過係数の変化に寄与するのかについての力学的な研究も重要であろう。

これまでに得られた同位体分離係数の実験値は小さなものであるが、現象に関する基礎的な知見を得た上で必

要があれば分離に適した膜を設計製作し、レーザーの波長や出力、系の温度や圧力等の実験条件を選ぶことにより、効果的な分離が達成されるのではないかと期待される。

最後に、この研究は山田科学振興財団および科学研究費の助成によってなされた。高分子膜材料はダイキン工業(株)、三井石油化学(株)および大洋化成(株)から試供を受けた。井手信雄氏には実験装置の製作に関し大変お世話になった。小谷寿および山中正宣の両先生には、高分子膜における気体透過およびレーザー装置に関してご教示をいただいた。それぞれに感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) 和田一洋, 安井正也, 上原 康, 山口大美: "BCl₃-Xe 混合固体の昇華におけるレーザー照射の影響", レーザー研究, **9** (1981) 676-681.
- 2) K. Wada, M. Yasui, Y. Uehara, H. Yamaguchi and M. Yamanaka: "Laser-induced suppression effect on the sublimation of BCl₃-Xe solid mixtures," *Chem. Phys. Lett.*, **94** (1983) 527-530.
- 3) K. Wada, S. Yabushita, H. Yamaguchi, Y. Uehara, F. Ohmori and Y. Nakasaki: "On the mechanism of laser-induced suppression of Xe sublimation from BCl₃-Xe solid mixtures," *Laser Eng.*, **11** (1983) 434-438.
- 4) K. Wada, Y. Uehara, H. Yamaguchi, Y. Nakasaki, F. Ohmori, K. Nishimura and M. Yamamoto: "Laser irradiation effects on the gas permeability through polymer films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (1985) L 332-L 334.
- 5) N. V. Karlov, I. K. Meshkovskii, R. P. Petrov, Yu. N. Petrov and A. M. Prokhorov: "Laser control of permeability of a molecular screen," *Pis'ma Zh. Eks. Teor. Fiz.*, **30** (1979) 48-52; translated in *JETP Lett.*, **30** (1979) 42-46.
- 6) V. A. Kravchenko, E. N. Lotkova, I. K. Meshkovskii and Yu. N. Petrov: "Infrared control of the passage of molecules through a porous crystal," *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.*, **7** (1981) 1197-1200; translated in *Sov. Tech. Phys. Lett.*, **7** (1981) 512-513.
- 7) A. S. Michaels and H. J. Bixler: "Flow of gases through polyethylene," *J. Polym. Sci.*, **50**(1961) 413-439.
- 8) J. Brandrup and E. H. Immergut eds.: *Polymer Handbook*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, New York, 1975) p. III-241.
- 9) J. Brandrup and E. H. Immergut eds.: *ibid.* (1975) p. III-242, V-16.
- 10) T. Shimanouchi: *Table of Molecular Vibrational Frequencies*, Consolidated Vol. 1 (National Bureau of Standards, 1972).
- 11) H. Brunt and M. Perez: "The ν_3 and ν_4 bands of sulfur hexafluoride," *J. Mol. Spectrosc.*, **29** (1969) 472-477.
- 12) P. K. Cheo: *Lasers*, Vol. 3, eds. A. K. Levine and A. J. DeMaria (Marcel Dekker, Inc., New York, 1971) p. 127.
- 13) R. M. Barrer: "Permeation, diffusion, and solution of gases in organic polymers," *Trans. Faraday Soc.*, **35** (1939) 628-643.
- 14) W. W. Brandt: "Model calculation of the temperature dependence of small molecule diffusion in high polymers," *J. Phys. Chem.*, **63** (1959) 1080-1084.
- 15) A. T. DiBenedetto: "Molecular properties of amorphous high polymers," *J. Polym. Sci., Part A*, **1** (1963) 3459-3476.
- 16) R. J. Pace and A. Datyner: "Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers. I. Theory," *J. Polym. Sci.*, **17** (1979) 437-451.
- 17) P. Meares: "The diffusion of gases through polyvinyl acetate," *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 3415-3422.
- 18) N. Yi-Yan, R. M. Felder and W. J. Koros: "Selective permeation of hydrocarbon gases in poly(tetrafluoroethylene) and poly(fluoroethylene-propylene) copolymer," *J. Appl. Polym. Sci.*, **25** (1980) 1755-1774.
- 19) T. Duncan, W. J. Koros and R. M. Felder: "Permeation of methyl chloride and benzene through FEP Teflon," *J. Appl. Polym. Sci.*, **28** (1983) 209-218.
- 20) H. L. Frisch: "Gas permeation through membranes due to simultaneous diffusion and convection," *J. Phys. Chem.*, **60** (1956) 1177-1181.
- 21) V. P. Budtov, V. P. Vorobyev and B. I. Sazhin: "Study of possible mechanisms of gas transfer through polymer films," *Vyskomol. Soyed.*, **A 16** (1974) 2586-2592; translated in *Polym. Sci. U. S. S. R.*, **16** (1974) 3008-3016.
- 22) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967) p. 1212.
- 23) O. J. Sweeting: *The Science and Technology of Polymer Films*, Vol. I, II (Wiley-Interscience, New York, 1976) p. 33.
- 24) R. J. Pace and A. Datyner: "Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers. II. Applications-nonvinyl polymers," *J. Polym. Sci.*, **17** (1979) 453-464.
- 25) H. Fredmann and S. Kimel: "Theory of siffs of vibration-rotation lines of diatomic molecules in noble-gas matrices. Intermolecular forces in crystals," *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 3925-3939.
- 26) M. Benedict, T. H. Pigford and H. W. Levi: *Nuclear Chemical Engineering*, 2nd ed. (McGraw-Hill, New York, 1981) p. 818.
- 27) 三宅 均, 松山政夫, 芦田 完, 渡辺国昭: "テフロン膜における水素同位体および不活性気体の透過と拡散", 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **1** (1981) 33-40.
- 28) 日本放射性同位元素協会編: *アイソトープ便覧* (丸善, 東京, 1970) p. 817.