

## 熱水条件下での諸物質の諸特性. II.

### ポリテトラフルオロエチレン (テフロン) の 塩透過性と分解

木 島 宣 明

岡山大学温泉研究所熱水地球化学部門  
(1984年9月25日受付)

#### 緒 言

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE; アメリカ Du Pont 社の商品名はテフロン) は熱的・化学的に極めて安定であり、熱水に接する装置の部材としていろいろな形で利用できる可能性を持っている。実際、既にいくつかの使用例がある。例えば DICKSON ら (1963) は、いわゆる Dickson 型熱水装置の最初の型において、テフロン製のピンを反応容器として用い、そのほか内部フィルター等にもテフロンを用いて、275°C、1kb に及ぶ条件下で硬石コウ (CaSO<sub>4</sub>) の水に対する溶解度を測定しており、MAKOVICKY and ROSE-HANSEN (1977) は 230°C、1kb までの条件下で、Cu-Ag-As 系の研究等のために、Ag, Pt, Au のカプセルの代りにテフロン製カプセルを用いることを提案している。また POTTER (1980) は、熱水反応系と外界との境界の一部にテフロン膜を用いることによって、200°C 程度までの反応系の中のガス (水素など) のフガシティーを、外部からモニターまたは制御する方法を考案している。

しかし、このようにいくつかの使用例があるにもかかわらず、テフロンの熱水条件下における性質について、十分に詳しく調べた報告が見当たらない。筆者の目に触れた限りでは、DICKSON ら (1963) の論文の中の記述が比較的詳しいものであるが、それとても定性的な表現にとどまっている。彼らは次のように述べている：(1) 300°C よりやや高い温度にある相転移点を越えた条件下では、好ましからざる不可逆的な物性的変化が起こるので、テフロンを (彼らの目的に) 使用することはできない；(2) 275°C では、1ヶ月以上の間、何ら問題なく使用できた (これは主として、化学的に安定であり、また、元の弾力性と硬さを失わないことを意味している)；(3) テフロンは CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>S などに対して透過性があり、この性質は温度の上昇とともに増大する；(4) 水溶液中の CaSO<sub>4</sub> が反応容器の壁を通過して外側の水へ移動す

る量は、数か月に及ぶ実験期間中でも検出できない程度であった。これらはそれぞれ重要な知見ではあるが、PTFE の熱水中での使用の限界を示してはいない。

我々にとって、例えば、(1) PTFE は熱水中では、何度で崩壊 (融解または分解) するか；(2) その温度に至るまでに、PTFE の部分的分解によって、フッ素イオン (F<sup>-</sup>) はどの程度生じるか；(3) その間に、溶存塩類は PTFE 膜を通過してどの程度移動するか、などの点は極めて興味ある問題である。ここでは、これらの疑問に解答を得ることを目的として行なったひとつの実験の結果を報告する。

#### 実験方法

今回の実験のために、Fig.1 の挿入図に示されているような形状の、塩化ナトリウム (NaCl) 粉末を封じ込めた PTFE の試験体を用意した。これはハイフロー・タイプのモールドィングパウダを原料とし、NaCl を埋め込んでから、室温において 350kg/cm<sup>2</sup> の圧力を加えて成形し、昇温 4 時間、360°C で 4 時間、降温 4 時間の焼成を施したものである。この試験体を水とともに、変形可能な金の袋を反応容器とする Dickson 型熱水装置 (RYTUBA and DICKSON, 1974; KISHIMA and SAKAI, 1984; 木島, 1984) の中に置き、圧力を常に 1kb 付近に保ちながら、温度を上げた。昇温の途中で、または一定温度を保持した状態で、反応容器内の液を少量ずつ試料採取し、その試料液について、ガス・クロマトグラフとイオン・クロマトグラフを用いて分析した。ガス・クロマトグラフは TCD 検出器、Porapak Q を充填したデュアルカラムを装備したものであり、N<sub>2</sub> をキャリアーガスに用いた。試料溶液中の溶存気体を一定量の N<sub>2</sub> を用いて抽出し、得られた混合気体をガス・クロマトグラフに注入し、H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> のシグナルを記録した。イオン・クロマトグラフは標準の陰イオ

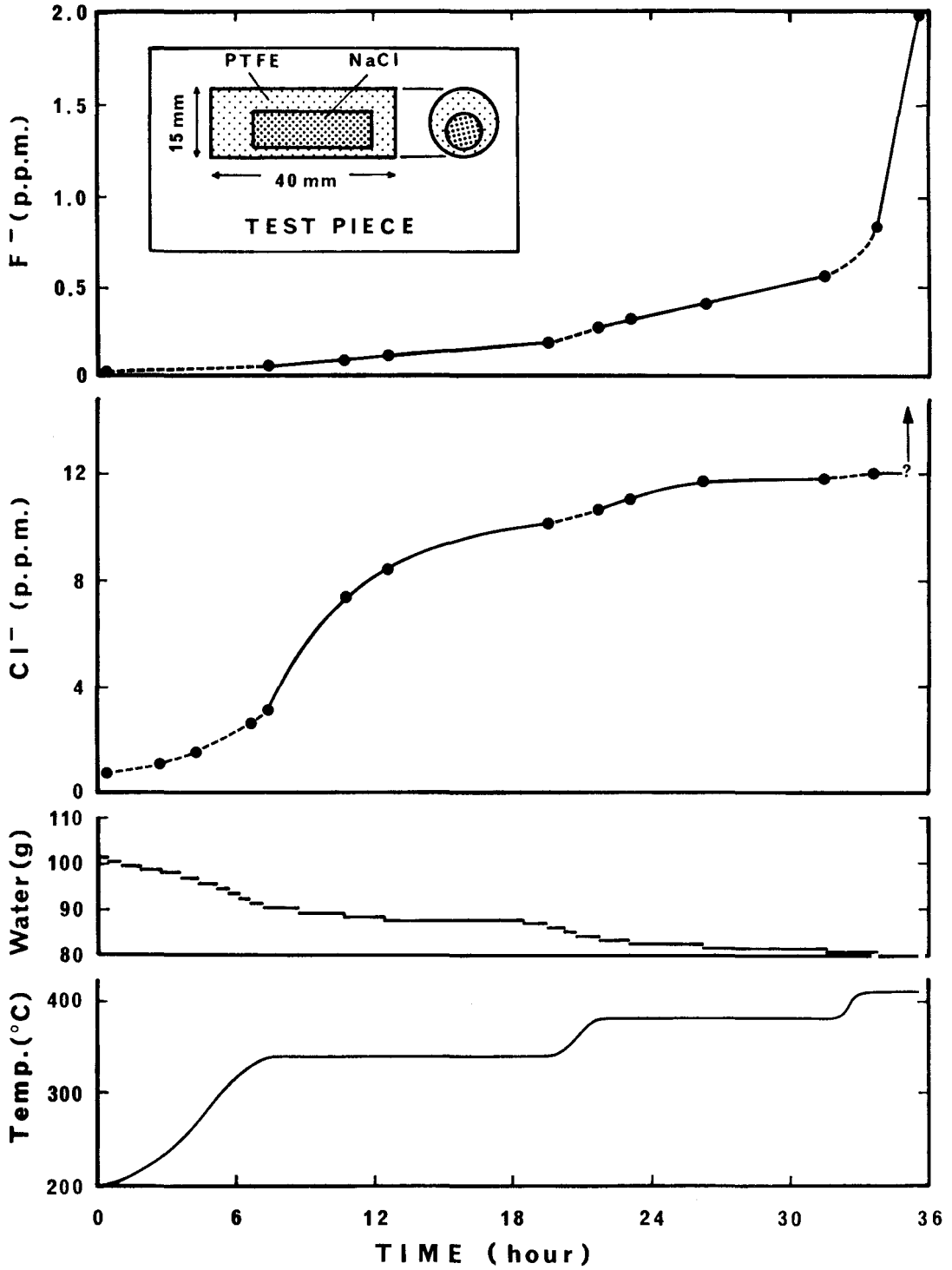


Fig. 1. Variations with time of the experimental temperature, the amount of water in the reaction vessel, and the  $F^-$  and  $Cl^-$  concentrations in the water. Inset : dimensions of the test piece.

ン用分離カラムと除去カラムを装備した Dionex 社のモデル10であり, 溶離液には 1.5mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用い, F<sup>-</sup> と Cl<sup>-</sup> とを記録した. これに注入した試料は, 前記のガス抽出後の水溶液または原試料溶液である.

### 結果と考察

200°C に12時間置いた後に, ガス・クロマトグラフおよびイオン・クロマトグラフによる分析を開始した. Fig.1 に, 温度, 反応容器中の水の量, その中の F<sup>-</sup> および Cl<sup>-</sup> の濃度, の時間的変化を示した. ガス・クロマトグラフ分析からは特に示すべきことは何も得られなかった. すなわち, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> および CO<sub>2</sub> の濃度の変化は, 有機汚染物の分解と, 反応容器の器壁を通しての水素の透過 (木島, 1984) で十分説明できるものであった.

Fig.1 に示された F<sup>-</sup> および Cl<sup>-</sup> の濃度変化については次のことが言える. F<sup>-</sup> は 200°C においてもわずかな溶出が認められた. これは未重合のフッ化物分子の溶脱と加水分解によるもの, または無機フッ化物の溶脱によるものであろう. 340°C, 380°C でそれぞれ一定温度を保持している間では, F<sup>-</sup> は時間とともに直線的に増加した. このことは, この段階の F<sup>-</sup> が溶脱によるものではなく, PTFE 自体の分解によるものであることを示している. 410°C における2点は F<sup>-</sup> の急激な増加の傾向を示している. これは, 大気圧下あるいは減圧下における PTFE の分解と温度との関係について知られていることと一致している. ただし, 我々の 410°C における第2の点は試験体内の NaCl 飽和溶液が外部に出た後のものであり. この溶液が高い F<sup>-</sup> 濃度を持っていた可能性を否定することはできない. Cl<sup>-</sup> 濃度は 200°C で既に十分に認められる程度となり, 温度上昇とともに増加した. しかし, 340, 380, 410°C と段階的に昇温して行く間に, Cl<sup>-</sup> の増加率は次第に減衰し, 一定値に落ち着いた. このような傾向は, Cl<sup>-</sup> が, 試験体のもつ外部につながった孔に接して存在した無機塩化物の溶出によるものであることを示している. 今回は特に, 試験体を製作する過程で NaCl が基材中に混入した可能性があり, 今回見られた Cl<sup>-</sup> 溶出量は恐らく, PTFE 製品が含む Cl<sup>-</sup> の一般的なレベルを示すものではあるまい.

Cl<sup>-</sup> 濃度の飛躍的な増加により, 試験体内の NaCl の漏出が検知されたのは, 410°C に達して2時間後の2回目の試料液採取においてである. その後直ちに電気炉の電力を切り, 炉が冷めた後に試験体を取り出して見たところ, 表面の状態, 弾力性ともに元と殆んど変わらず, 寸法も, NaCl を埋めた空洞にあたる部分の外径が約

1 mm 増加している以外は変化がなかった. つまり, NaCl の漏出は PTFE の融解・分解によって起ったものではなかったのである. しかし, 亀裂の跡は見られず, また, 試験体の重量が増え, 空洞内に水が入っていることを示している (このことは後に切断して確認された) にもかかわらず, かなりの押圧を加えてもどこからも液がにじみ出なかった.

PTFE 膜は水分をかなりよく透過させる. それに対して, 上の例でわかるように, 溶存 NaCl を透過させない. 従って, 浸透圧により内部圧が増加し, 膜が破壊されたものと考えられる. そして, 一度生じた亀裂または孔は再び融合し, 閉じたのであろう. テフロン of 融点 (ゲル化温度) の圧力依存性については, McGeer and Duus (1952) が  $T_m (K) = 597 + 0.154 \times P (atm)$  の関係を与えており, これによれば, 我々の実験の圧力下での融点は 477°C 付近と計算される. すなわち, NaCl 漏出の起こった時の温度 410°C は, はるかに融点以下である.

### まとめ

PTFE の物性とその製造・加工条件によってかなり変化し得るものであること, 今回の試験はひとつの試験体についてのみ行なったものであること, そして, 通常の水熱実験が長期間 (例えば数か月) にわたるのに対して, 今回の試験の期間は極めて短時間であったこと, 等により確定的ではないが, 以上の結果から次のような結論を導くことができる.

(1) PTFE 製品から可溶性のフッ化物・塩化物の不純物を溶出させるには, 340°C の水中に約12時間置くことが必要な場合がある.

(2) PTFE 基材の純水中での加水分解による F<sup>-</sup> の生成は, 1kb の下では, 約 300°C 以上でイオン・クロマトグラフ法により検知できる程度になるが, 340°C 付近までは十分に遅く, また 400°C 以上では相当に早いと言える.

(3) 十分に焼成された, 貫通する細孔のない PTFE の膜を通しての塩の透過は, 1kb 下では 400°C においても起こらない.

(4) 1kb の下では 410°C の熱水中でも PTFE は融解 (ゲル化) しない.

今後, 熱水中の PTFE については, 長時間における変化や, 濃塩溶液中での分解 (F<sup>-</sup> の生成) 速度等についても調べる必要があるように思われる. しかし, 今回の試験の結果が, PTFE の熱水実験における新たな利用の可能性を示唆していることは確かである.

## 謝 辞

当研究所の熱水実験設備の充実に多大の努力を払われた、現東京大学海洋研究所教授・酒井均先生に感謝の意を表します。また、NaCl を埋め込んだ PTFE 試験体を製作し提供して下さったことに対し、日東電気工業(株) 関東工場の鈴木弘二氏に感謝します。

## 引 用 文 献

- DICKSON, F. W., BLOUNT, C. W. and TUNELL, G. (1963) Use of hydrothermal solution equipment to determine the solubility of anhydrite in water from 100°C to 275°C and from 1 bar to 1000 bars pressure. *Am. J. Sci.* **261**, 61-78.
- 木島宣明 (1984) 熱水条件下での諸物質の諸特性. I. 金の膜を通しての水素の透過. 岡大温研報. **54**, 55-60.
- KISHIMA, N. and SAKAI, H. (1984) A simple gas analytical technique for the Dickson-type hydrothermal apparatus and its application to the calibration of MH, NNO and FMQ oxygen buffers. *Geochem. J.* **18**, 19-29.
- McGEER, P. L. and DUUS, H. C. (1952) Effect of pressure on the melting point of Teflon (tetrafluoroethylene resin). *J. Chem. Phys.* **20**, 1813-1814.
- MAKOVICKY, M. and ROSE-HANSEN, J. (1977) Teflon capsule for hydrothermal runs in high-pressure bombs. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1977**, 559-560.
- POTTER, J. M. (1980) Buffering-monitoring gas fugacities in low temperature hydrothermal experiments. *Abstracts with Programs, 1980 Ann. Meet. Geol. Soc. Am.*, p. 502.
- RYTUBA, J. J. and DICKSON, F. W. (1974) Reaction of pyrite + pyrrhotite + quartz + gold with NaCl-H<sub>2</sub>O solutions, 300-500°C, 500-1,500 bars, and genetic implications. *Int. Assoc. Genesis Ore Deposits Symp. Proc. 4th, Varna, 1974, Vol. II*, 320-326.

**PROPERTIES OF MATERIALS UNDER  
HYDROTHERMAL CONDITIONS: II.**

**PERMEABILITY TO AQUEOUS NaCl  
AND DECOMPOSITION OF POLY(TETRA-  
FLUOROETHYLENE) (TEFLON).**

Noriaki KISHIMA

*Institute for Thermal Spring Research,  
Okayama University*

*Abstract* A piece of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) enclosing NaCl powder and having the dimensions shown in the inset in Fig. 1 was placed along with water in a deformable gold cell in a Dickson-type hydrothermal apparatus, and heated stepwise up to 410°C under a constant pressure of 1 kbar. During the heating, small fractions of the solution in the cell were sampled and analyzed gas chromatographically for H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, and ion chromatographically for F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>. No evolution of gases (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) due to decomposition of PTFE, other than that due to decomposition of organic impurities, was observed over the temperature range of the experiment. The ion chromatographic analysis showed (Fig. 1) that: (1) Cl<sup>-</sup> leaching from the PTFE test piece continued even at 340°C; (2) F<sup>-</sup> leaching was small in amount and completed within the first step at 200°C and 12 hours; (3) F<sup>-</sup> formation due to partial decomposition of PTFE became measurable from 340°C, was linear with time, and was remarkably accelerated at temperatures above 400°C; (4) migration of the enclosed NaCl (partly hydrolyzed during the course of the experiment) did not occur even at 410°C; but (5) osmosis of water caused a puncture of the test piece within 2 hours after the temperature reached 410°C. The test piece recovered after the run was found to be retaining the original luster and hardness.