

2P011

マトリックス単離赤外分光法によるガンマ線照射した ポリテトラフルオロエチレンの熱反応

(農工大院・BASE¹、ダイキン工業²、上島製作所³、コーガアイソトープ⁴) ○湊山 海咲¹、
山田 恵美¹、赤井 伸行¹、野口 剛^{1,2}、石井 浩³、廣庭 隆行⁴、中田 宗隆¹

Thermal reaction of γ -irradiated polytetrafluoroethylene by matrix-isolation infrared spectroscopy

(Tokyo Univ. A & T・BASE¹, Daikin Industries², Ueshima Seisakusho³, Koga Isotope⁴)
○Misaki Minatoyama¹, Emi Yamada¹, Nobuyuki Akai¹, Tsuyoshi Noguchi^{1,2},
Hiroshi Ishii³, Takayuki Hironiwa⁴, Munetaka Nakata¹

【序】ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は熱的にも化学的にも安定であり、フライパンのコーティングなどに使われている。しかし、PTFE はガンマ線を照射すると、フッ素原子の脱離や主鎖の切断などによって炭素ラジカルが容易に生成し、さらに、炭素ラジカルは酸素とただちに反応して過酸化ラジカルが生成することが知られている。過酸化ラジカルはさらにさまざまな反応を起こすので、ガンマ線を照射した PTFE は酸化劣化する。これまでに、われわれはガンマ線を照射した PTFE が加熱によって微弱な発光を示すことをつきとめ、新しく開発したマルチチャンネルフーリエ変換型微弱発光分光分析装置[1]を使って発光スペクトルを測定し、スペクトルの時間変化などの詳しい解析をおこなった[2,3]。その結果、PTFE は空気中でのガンマ線照射によって安定な過酸化物が生成すること、その過酸化物は空気中、室温で長期間にわたって安定に存在するが、140°C以上の加熱を行うと発光し、その発光は数分間で消えることを見出した。さらに、過酸化物として、主鎖からフッ素原子が脱離したあとに酸素と反応して生成する過酸化物-CF₂-CF(OOF)-CF₂-を仮定し、加熱によって OF₂ が脱離するとともに電子励起状態のカルボニル基が生成し、そのカルボニル基が発光するという反応機構を提案した。もしも、加熱したときに脱離する OF₂ を検出できれば、この反応機構が正しいことを証明することができる。しかし、発光が数分間で消滅することからもわかるように、脱離する OF₂ の量はかなり少なく、通常の分光法では検出できない可能性が高い。そこで、本研究では、微量の不安定種の検出を得意とする低温貴ガスマトリックス単離赤外分光法を用いて、OF₂ の検出を試みた。

【実験】約 140 kGy のガンマ線を照射した PTFE を試料として用いた。約 50 mg の粉末試料を加熱ノズルに入れ、真空中でネオンガスを流しながら、約 140°Cに加熱した。脱離した気体とネオンの混合ガスを循環式ヘリウム冷凍機で約 6 K に冷却したヨウ化セシウム板上にマトリックス単離した。脱離したガスとネオンガスの存在比は赤外吸収スペクトルを測定して、マトリックス単離試料に特徴的な狭いバンド幅を示すようにネオンガスの圧力をニードルバルブで調整した。赤外吸収スペクトルはフーリエ変換型赤外分光光度計を用いて、分解

能 0.5 cm^{-1} で、積算回数 10 回で測定し、脱離した気体の同定を行った。また、赤外吸収強度の時間変化の解析には、アルゴンを用い、試料の加熱温度 160°C 、マトリックス温度 20 K 、積算回数 50 回で行った。そのほかの実験条件はネオンの場合と同じである。

【結果と考察】ガンマ線照射した試料を加熱したときに生成する気体のネオンマトリックスの赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。吹き付け時間は 30 分である。 OF_2 の赤外吸収バンドは 900 cm^{-1} 付近に現れることが知られているが、図 1 ではまったく観測されなかった。代わりに、 $1941, 1910, 1278, 1237 \text{ cm}^{-1}$ に強い赤外吸収バンドが現れた。これまでに報告されているマトリックス単離法赤外分光法に関する文献との比較から、 $1941, 1910$ と 1237 cm^{-1} の赤外吸収バンドは COF_2 に帰属できた。また、 1278 cm^{-1} の赤外吸収バンドは CF_4 に帰属できた。次に、 COF_2 と CF_4 の赤外吸収強度が吹き付け時間とともにどのように変化するかを調べた。その結果を図 2 に示す。 CF_4 は COF_2 よりも先に脱離することがわかった。それぞれの気体は反応の誘導期間を示さないので一次反応であると仮定して、それぞれの生成反応速度定数を最小二乗法で求めた。 CF_4 の生成反応速度定数は $0.145(23) \text{ min}^{-1}$ 、 COF_2 の生成反応速度定数は $0.020(7) \text{ min}^{-1}$ と求められ、 CF_4 のほうが先に生成することが分かった。その原因として、 CF_4 は PTFE にガンマ線を照射したときに生成し、試料内に保持されていたものが加熱によって

ただちに脱離したと仮定した。一方、 COF_2 は主鎖が切断してできる炭素ラジカルに、酸素が挿入されてできる過氧化物 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{OO}-\text{CF}_2-$ が、熱反応によって $\text{O}-\text{O}$ 単結合が切断されてアルコキシラジカルが生成し、さらに、 $\text{C}-\text{C}$ 結合が切断されて生成したと仮定した。しかし、 COF_2 の生成反応速度定数 ($\sim 0.02 \text{ min}^{-1}$) は発光の反応速度定数 ($\sim 0.72 \text{ min}^{-1}$) よりも一桁小さいので、以下のような熱反応機構を仮定した。

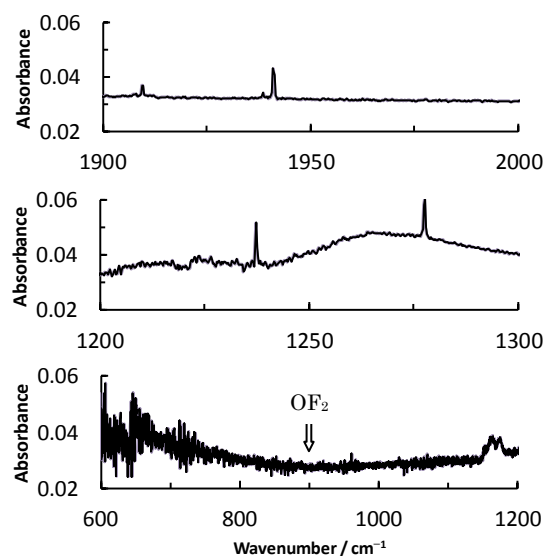
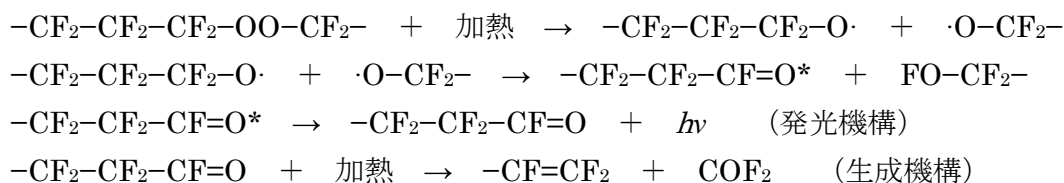


Fig. 1 A neon-matrix IR spectrum of gases evolved from γ -irradiated PTFE heated at 140°C . The deposition time is 30 min.

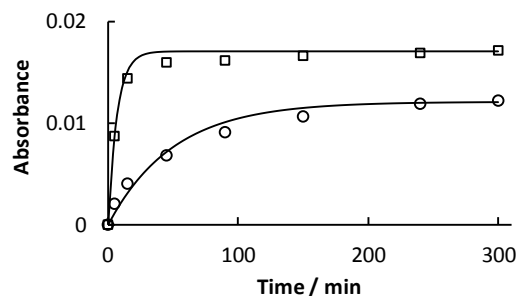


Fig. 2 Time profile of absorbance of IR bands for CF_4 (\square) and COF_2 (\circ) at 160°C . Solid lines represent calculated values obtained by a least-squares fitting process.

[1] K. Tsukino et al., *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 444 (2008); [2] T. Noguchi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **614**, 181 (2014); [3] E. Yamada et al., *Chem. Phys. Lett.*, **616/617**, 104 (2014).