

3P015

含フッ素ポリマーの分子レベルでの熱分解機構の解明

(東京農工大院・BASE¹、ダイキン工業株式会社²)

○湊山 海咲¹、本坊 恭一郎¹、赤井 伸行¹、野口 剛²、中田宗隆¹

Elucidation of thermal degradation mechanism of fluorine-containing polymers

(Tokyo Univ. A&T・BASE¹, DAIKIN INDUSTRIES, LTD.²)

○Misaki Minatoyama¹, Kyoichiro Hombō¹, Nobuyuki Akai¹, Tsuyoshi Noguchi², Munetaka Nakata¹

【序】

含フッ素ポリマーは炭化水素系ポリマーに比べ、熱的・化学的に安定なものが多い。なかでも図 1 に示したテトラフルオロエチレン・パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体(以降、このポリマーを TP と表記する)は極めて安定であり、耐熱性・耐薬品性・耐油性に優れる。そのため o-リングやオイルシール、パッキ

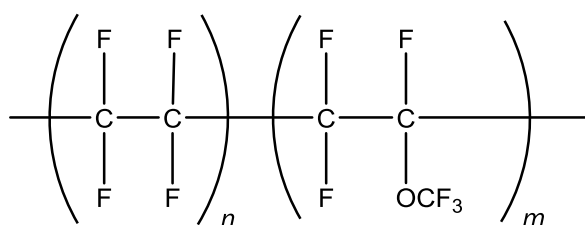


図 1 . 共重合体(TP)の構造式

ンなどのシール材として自動車用途や化学プラント、半導体関連機器等で広く用いられており、さらなる耐熱性の向上が求められている。そこで、本研究では TP の熱分解機構の解明を目指し、低温貴ガスマトリックス単離赤外分光法と質量分析法を用いて、熱分解生成物の特定を試みた。

【実験方法】

試料として無色透明でシート状の TP を使用した。試料約 100 mg を石英管に入れ、真空中($\sim 10^{-6}$ Pa)でアルゴンガスを流しながら、室温から 250 °C まで加熱した。TP から脱離した気体とアルゴンの混合ガスを循環式ヘリウム冷凍機で約 13 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。脱離した気体とアルゴンガスの混合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アルゴ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 (JEOL, JIR-WINSPEC50) を用いて、分解能 0.5 cm^{-1} 、積算回数 50 回で測定した。

【結果と考察】

TP を加熱したところ、約 170 °C で分解物のピークが現れ始めた。200 °C で加熱したときのマトリックス単離赤外吸収スペクトルを図 2 に示した。743, 1027, 1065, 1069, 1175, 1176 cm^{-1} に強い赤外吸収バンドが現れた。これらのバンドは既報^{(1),(2)} との比較から、すべて CF_3I に帰属できた。1065, 1069 cm^{-1} のバンドお

よび 1175, 1176 cm^{-1} のバンドについてはマトリックス効果による分裂であると判断した。これは、気体状態および量子化学計算では分裂が報告されていないこと、また、得られたスペクトルのバンド形状から結論した。各バンドの振動モードの帰属を表 1 に示した。TP を構成する炭素, フッ素, 酸素 で構成される化学種が熱分解によって脱離すると想定していたが、ヨウ素を含む化学種 CF_3I が脱離するという結果になった。これは、TP の末端が $-\text{I}$ の構造を有するためだと考えられる。TP の重合には重合開始剤としてヨウ素を含む化合物が用いられており、開始剤由来のヨウ素が TP の末端に残っており、加熱により、末端の脱離が起こったためであると考えられる。 CF_3I の発生については質量分析法でも確認した。

引き続き、250 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱したときのスペクトルを図 3 に示した。 CF_3I のバンドの強度が強くなるとともに、1041, 1067, 1071, 1074, 1083, 1169, 1190, 1219 cm^{-1} に新たなバンドが現れた。これらのバンドは C-F 伸縮振動に帰属できること、および TP の構成元素から考察するに、末端の脱離に続いて、TP 構成元素である 3 種類すべてあるいは一部で構成される化学種の熱分解による脱離が起こったと考えられる。現在、脱離物の特定を試みている。

TP の加熱により 200 $^{\circ}\text{C}$ で CF_3I が熱分解により脱離し、250 $^{\circ}\text{C}$ でさらなる熱分解が起こっていることから、TP の熱分解は、開始剤由来のヨウ素末端の熱分解をきっかけとして進行すると考えられる。詳細な熱分解機構については当日議論する。

表 1 . 測定された CF_3I の波数と振動モード

振動モード	C-F 逆対称伸縮 (マトリックス効果)		CF_3 対称伸縮 (マトリックス効果)		CF_3 対称変角 +	CF_3 対称変角 C-I 伸縮
	wavenumber/ cm^{-1}	1176	1175	1069	1065	1027

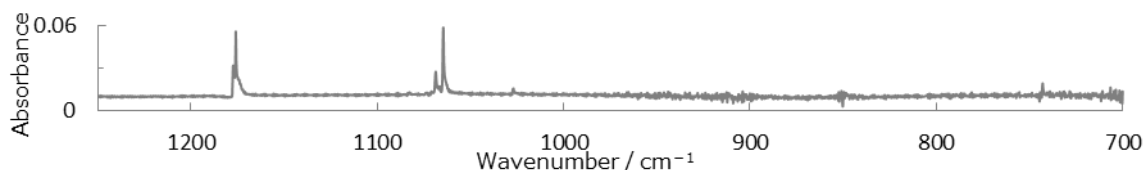


図 2 . 200 $^{\circ}\text{C}$ での赤外吸収スペクトル

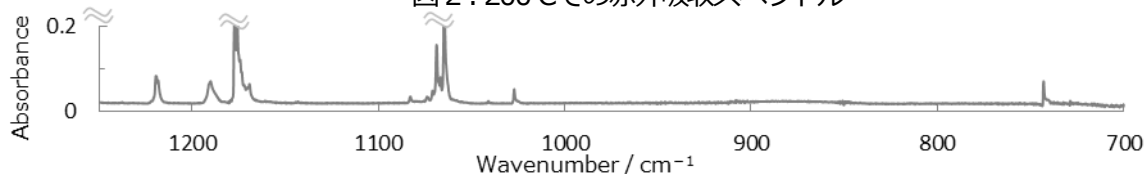


図 3 . 250 $^{\circ}\text{C}$ での赤外吸収スペクトル

【参考文献】

- (1) K. C. Clemmshaw et al. , J. Chem. Phys. **92**, 5491 (1988)
- (2) M. Matsumoto et al., J. Mol. Spectrosc. **118**, 310 (1986)