

C₂F₄ の電子物性と PTFE の生成機構

Electronic properties of C₂F₄ and production mechanism of PTFE

○林 俊雄、石川健治、関根 誠、堀 勝、児玉直人、豊田浩孝 (名古屋大)

○Toshio Hayashi, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, Masaru Hori, Naoto Kodama, Hiroataka Toyoda
(Nagoya Univ.)

E-mail: hayashi@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp

はじめに

C₂F₄ は爆発の危険性がある物質として取り扱われている。しかし、その物性についての詳細な説明はない。一方、C₂F₄ のボンベを冷暗室に保存しておくときポリマーが生成されることが偶然にも発見され Teflon と商標登録されている。¹⁾ これも同様に詳細な説明はない。ポリマー形成は何らかのエネルギーが与えられ、連鎖反応によって起る。通常連鎖反応は①高温・高圧下での重合、②光等のエネルギーによる励起重合、③スパークなどのイオン化重合、④電子付着による重合、等が考えられる。PTFE の場合は冷暗室で起っているため①～③は当てはまらない。このことから④の電子付着による重合が考えられる。プラズマの点火(ignition)と同様であるが容器内には放射線、材料に含まれる同位体からの β 線、材料の歪みから放出されるエキソ電子等が原因となる説があり、100 個/cm³程度あるとされているが測定されている例は見当たらない。

計算方法

計算には Gaussian09 プログラムを用い、負イオンの構造を求めるのに B3LYP/6-311G(d)を、負イオンの励起状態エネルギーを求めるのに TD-SCF CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ を用いた。正イオン及び励起状態については既に報告しているのでここでは扱わない。²⁾

結果と考察

図 1 に C-F の距離を関数としたポテンシャル曲線を示す。この他にも実験データがあるがバラついていて 1.2~4.8 eV のデータが報告されており、どれが信頼できるデータなのか判断としない。この理由は、多分、C₂F₄ イオンとして椅子型構造(下)と2回転軸を持つC₂型構造(中間)の負イオンができること及びこれから述べる polymer 形成が関与しているものと思われる。図 2 に C₂F₄ → C₄F₈ → C₆F₁₂ になるときのエネルギー変化を示す。この時の反応ポテンシャルには障壁がなく単調な発熱反応を示す。従って何らかの原因により一旦負イオンが形成されると連鎖反応が起り、PTFE が形成される。しかし、基底状態の C₂F₄ に低エネルギーで電子付着を起すためには 0.4 eV 以上のエネルギーが必要で、C-F 対称振動の 3 準

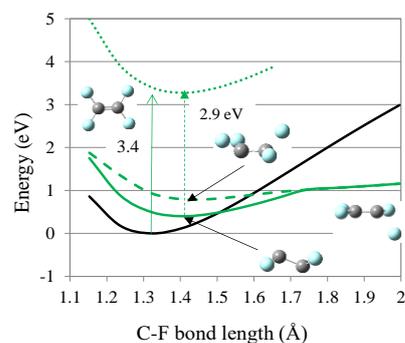


図 1 C₂F₄ イオンのポテンシャル曲線

位に電子付着することが必要になる。圧力が高く低エネルギーの電子による多段衝突が起れば可能であるがそう容易ではない。しかし、PTFE が出来ていることを考えればこの機構が実際に起っていると考える以外ない。

[1] <https://www.teflon.com.>news-event>

[2] T. Hayash et al. Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 036203.

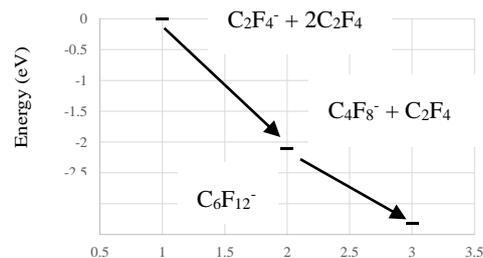


図 2 ポリマー形成のエネルギー変化