

機能性有機高分子の内殻励起による選択的光分解反応 Site-specific photocleavage of Functional Polymers by Inner-Shell Excitation

奥平幸司¹
Koji Okudaira^{1*}

¹Chiba University, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan.

*e-mail: okudaira@faculty.chiba-u.jp

序 機能性有機高分子の中で、Poly(tetra fluoroethylene) $-(CF_2-CF_2)_n-$ (PTFE) に代表されるフッ素系高分子は、化学的、熱的安定性、高い絶縁性など多くの興味深い性質を示す。この特性は、電気陰性度が高いフッ素原子が分子中に含まれ、強い結合力を持つフッ素-炭素結合を形成していることに起因する。さらにこれらのフッ素系高分子は、生体との親和性がよいため、医療分野におけるマイクロマシン等の材料として期待されている。しかしながら、これらの高分子は化学的に安定であり反応性が低く、ほとんどの溶媒に不溶であり、微小構造物の作製が困難という問題点がある。一方、フッ素系高分子は、イオン、電子線、X線等の照射により、容易に光分解が起こることが知られており、これらの高分子の加工法への応用が考えられている。

放射光を利用した内殻励起による化学結合の選択的切断は、内殻励起の局在性を利用して、高い切断位置選択性を得ることが期待できる。本手法は”分子メス”ともよばれ、固相における新たな光化学反応として興味深い。これまで、内殻励起による化学結合の選択的切断は主に気体分子や、吸着系等において見出されてきた[1-3]。高分子系に関しては主にポリメチルメタレート(PMMA)系について研究が行われてきた[4]。本手法をマイクロマシン等の加工技術に応用するためには、実際に材料として用いられている高分子系において、高効率、高選択性(高分子の主鎖の選択的切断)の結合切断を行う必要がある。それには、結合切断機構を明らかにすること、すなわち、選択的結合切断がどのような励起状態を経て起こるのかを知ることが重要である。そのためには、結合切断によって放出されるイオンの種類、収量を解析することが必要である。

放射光のパルス性を利用したイオン飛行時間(Time-of-flight: TOF)マススペクトル測定法は、入射光と時間相関をもって放出されるイオンのみを測定するきわめて高感度、低バックグラウンドな測定手法

である。本研究では、放射光科学研究施設(フォトンファクトリー(PF))のシングルバンチ運転を利用して測定した PTFE および Poly(vinylidene fluoride) $-(CF_2-CH_2)_n-$ (PVDF)のイオン TOF 収量スペクトルを測定した。フッ素系高分子における内殻励起による光分解反応に関し、選択的結合切断の有無、PTFE と PVDF の分解反応の相違について報告する。

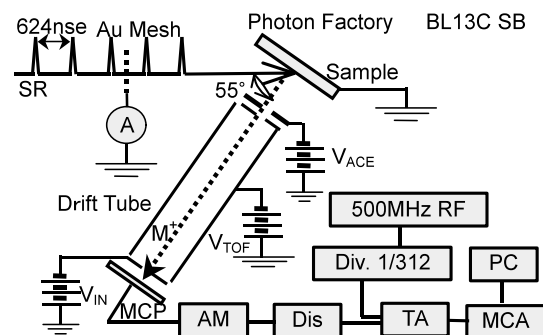


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for ion TOF mass spectrometry

実験 実験は、高エネルギー加速器研究機構、放射光科学研究施設(フォトンファクトリー(PF)) BL8A および 13C において行った。図 1 にイオン TOF マススペクトルの測定系の概略を示す。測定はすべて室温、超高真空下(5×10^{-10} Torr)で行った。実験には、Cu 基板上に 10^6 Torr で PTFE (分子量 3000~12000), PVDF(分子量 5000 以下)を蒸着(膜厚: 50 Å)を用いた。

結果と考察 図 2 は PTFE、PVDF に $h\nu=722\text{eV}$ (フッ素 1s イオン化領域)を照射したときのイオン TOF マススペクトルである。PTFE の主要な放出イオンは F^+ 、 CF^+ 、 CF_3^+ である。このことは、軟 X 線の照射により PTFE 分子中の C-F 結合だけでなく、C-C 結合(高分子主鎖)の切断も起こっていることを示している。

一方、PVDF の TOF マススペクトルの場合、主要な放出イオンは F^+ 、 H^+ であり、PTFE にみられた CF^+ 、 CF_3^+ に由来するピークはほとんど表れていない。PVDF では軟 X 線の照射により PTFE の場合とは異なり、高分子主鎖である C-C

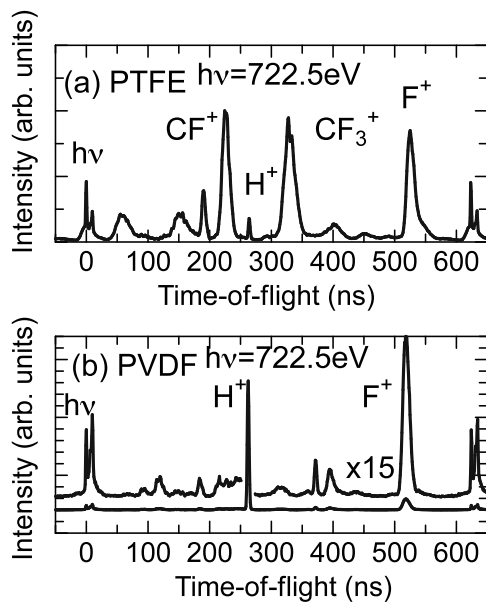


Fig. 2 Ion TOF mass spectra of PTFE(a), PVDF(b) at $h\nu = 722.5\text{eV}$.

結合の切断はほとんど起こらず、C-F および C-H 結合の切断が起こっていることを示している。

図 3 は、図 2 で示した PTFE の F1s 領域での各イオン収量の励起波長依存性である。電子による切断効果を考慮するため、全電子収量(TEY)も示す。特に F^+ イオンに関して顕著な励起波長依存性が見られる。TEY と比較して、 $h\nu = 689.1\text{eV}$ に見られる ($\sigma(\text{C-F})^* \leftarrow \text{F1s}$) の励起に対応する光を照射したとき、 F^+ の顕著な放出が起こっている。一方これより約 3eV はなれた $h\nu = 692.6\text{eV}$ ($\sigma(\text{C-C})^* \leftarrow \text{F1s}$) では、このような増大は見られない。これは ($\sigma(\text{C-F})^* \leftarrow \text{F1s}$) に対応する励起波長の光を照射することにより、C-F 結合の選択的結合切断が起こっていることを示している。ここでは示さないが、PVDF に関しても同様に ($\sigma(\text{C-F})^* \leftarrow \text{F1s}$) で C-F 結合の高効率の切断が起こっていることがわかった。

まとめ

軟 X 線照射による内殻励起による選択的結合切断が、フッ素系高分子 PTFE, PVDF で起こっていることを見いだした。どちらの高分子においても、特定の波長 ($\sigma(\text{C-F})^* \leftarrow \text{F1s}$) の光照射で高分子中の C-F 結合が選択的に切断され、それに伴い F^+ が放出されている。 $\sigma(\text{C-F})^*$ は、非結合性の軌道であること、F 原子の高い電子吸引力により、C-F 結合に電子密度が小さくなっていること、この励起状態の

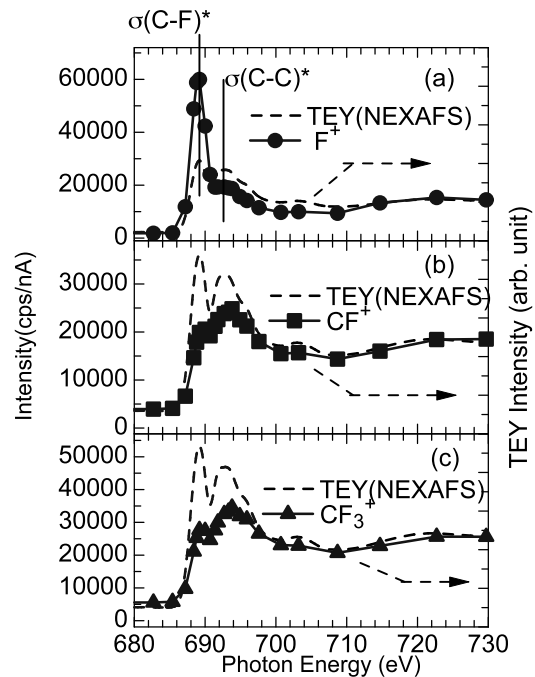


Fig.3 Ion yields of F^+ (●), CF^+ (■) CF_3^+ (▲) and total electron yield (---) for PTFE near F K-edge region.

局在性が高い等が、この選択的結合切断が起こる原因と考えられる。さらに PTFE では選択性は低い、C-F 結合だけでなく高分子の主鎖も切断される。すなわち PTFE の分解が起こっている。一方、PVDF では、C-F および C-H 結合の切断が主で、主鎖の切断はほとんど起きていない。これは、PTFE では、光分解によるフッ素系有機薄膜に対する微小構造物の作製へ可能性を示唆している。PVDF では、XPS 等の測定から F、H 原子が脱離することにより 2 重結合や、クロスリンクの導入等が示唆され、新たな反応物が生成する化学反応として期待される。

References

- [1] W. Eberhardt, W. T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng, and D. Wesner, *Phys. Rev. Lett.*, **50**,1038(1983).
- [2] A. P. Hitchcock, P. Lablanquie, P. Morin, E. Lizon, A. Lugrin, M. Simon, P. Thiry, and I. Nenner, *Phys. Rev.*, **A37**,2448(1988).
- [3] S. Nagaoka, I. Koyano, K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sano, A. Yagishita, T. Nagata, and T. Hayaishi, *Chem. Phys. Lett.*, **154**,363,(1989).
- [4] M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura, and N. Matsubayashi, *J. Chem. Phys.*, **100**,5988(1994).