

博士論文要録

フッ素化学工業材料の分光学的手法を中心とした
材料解析に関する研究

米 森 重 明

学位授与：名古屋大学（1995 年 12 月 7 日）

フッ素化学材料は耐熱性、耐薬品性、はっ水はっ油性及び低屈折率などの特性を示すことから、工業材料としては樹脂・ゴム、冷媒、はっ水はっ油剤や塗料に代表されるように多方面に使用されている。本研究は、これらのフッ素化学工業材料に対する新しい分析法の開発を目的とした。分析方法としては、対象物が化学的に安定で分解や誘導体化が難しい化合物が多いため、前処理を行わず非破壊で直接分析が可能であるラマン分光法、蛍光 X 線法、及び核磁気共鳴法（NMR）の分光学的方法を主に用いた。更に必要に応じ C-F 結合を分解して、フッ化物イオン濃度を定量する方法も導入した。又、フッ素化学工業材料のうち有機材料及び無機材料の典型的な材料を選択し、それらの主成分並びに副成分の定量法や化学構造の解析法を検討した。更にフロン類に代表される有機フッ素系モノマーに対しては、NMR による構造解析法でスペクトル中の複雑な相互作用を除去し、簡易に解析の行える方法を研究した。

以上のように、本研究では、特異な性質を有するフッ素化学材料の定量法、化学構造の解析及び新規な構造解析法につき総合的に検討を行った。

第 1 章 “序章” では、フッ素化合物及びフッ素化学工業材料の諸特性並びにフッ素化学工業の変遷を述べたうえで、本研究の目的と概要を示した。

第 2 章 “非破壊法によるフッ素化学工業材料の定量法” においては、不活性で安定なフッ素化合物の定量法について示した。テトラフルオロエチレン系共重合体中のエーテル基の酸素に着目して、蛍光 X 線で酸素量を定量することにより、ポリマー中の共重合成分量を定量する方法及び複層ガラス間に封入された六フッ化硫黄をラマン分光法により定量する方法をそれぞれ確立した。

第 3 章 “化学分解・誘導体化によるフッ素化学工業材料の定量法” においては、フッ素材料を分解して定量する方法について述べた。微量のフッ素化合物の定量

法として、試料を化学分解した後、トリメチルシリル化し、GC で高感度に定量する方法を確立した。フッ素系はっ水はっ油剤を処理した微量の布試料からでも、フッ素含有量の定量が可能となった。

第 4 章 “フッ素化学工業における主材料の化学構造解析” においては、有機ポリマー材料であるテトラフルオロエチレン系共重合樹脂と、有機モノマー材料である医薬中間体の 5-フルオロウラシル（5-FU）、及び無機材料としては石英系光ファイバー用のクラッド材料について、それらの化学構造を主に NMR を用いて解析した。テトラフルオロエチレン系樹脂を高温に加熱し、熔融状態で ^{19}F -NMR を測定する手法を開発し、それらの構造解析及び共重合成分の定量を行った。光ファイバー用石英ガラス中にドーピングされたフッ素の結合状態の解析や、5-FU の合成反応の反応生成物を構造解析した。

第 5 章 “有機フッ素化学工業における副材料の化学構造解析” においては、反応生成物や反応状態を解析することも重要であることから、副材料の化学構造の解析法について述べた。フッ素化反応で使用される四級リン系相間移動触媒の分解反応の解析では、主に ^{31}P -NMR の解析により、この触媒を反応系から分離することなしに、化学構造が変化して触媒としては失活することを明らかにした。

第 6 章 “有機フッ素化合物の NMR による構造解析法” では、有機フッ素化合物の ^{13}C - ^{19}F 並びに ^{19}F - ^{19}F の結合定数が多いことを活用した、新規な NMR による構造解析法を示した。 ^{13}C -NMR の化学シフトを詳細に検討した後に、 ^{13}C - ^{19}F カップリングに着目して、マルチパルス法である INEPT 法を有機フッ素化合物の構造解析に適用した。次に、 ^{19}F - ^{19}F カップリングを活用して、二次元 NMR である COSY 法を用いて、結合定数に対応する 2 種の ^{19}F - ^{19}F COSY 測定を組み合わせることにより、有機フッ素化合物の混合系の成分分離をすることなしに、構造解析する方法を確立した。クロロトリフルオロエチレン三量体の 3 種の異性体を分離せずに、構造解析することができた。 ^{13}C - ^{19}F INEPT

現連絡先の機関 旭硝子(株)中央研究所: 221 神奈川県横浜
市神奈川区羽沢町 1150

学会受付 1996 年 2 月 16 日

法と ^{19}F - ^{19}F COSY 法とはそれぞれ一般的な構造解析法であり、両法を組み合わせることにより、多くの有機フッ素化合物の構造解析が可能となった。

第7章“結びにかえて”では、フッ素化学工業材料の材料解析の分野で、なお残されている諸課題を取り上げて、今後につき展望した。

公表論文

- 1) M. Noshiro, Y. Akatsuka, Y. Jitsugiri, S. Yonemori: *Chem. Lett.*, **1981**, 635.
- 2) M. Noshiro, S. Yonemori, A. Masui: *Bunseki Kagaku*, **31**, E211 (1982).
- 3) M. Noshiro, T. Yarita, S. Yonemori: *Bunseki Kagaku*, **32**, E403 (1983).
- 4) 森川真介, 内田啓一, 米森重明, 小田吉男, 山崎 晤弘, 森沢弘和: 日本化学会誌, **1985**, 2185.
- 5) 米森重明, 増井暁夫, 能代 誠: 窯業協会誌, **94**, 863 (1986).
- 6) 米森重明, 林 泰夫, 熊井清作, 和田明宏: 日本化学会誌, **1991**, 1146.
- 7) 米森重明, 市倉栄治, 杉崎満寿雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 593 (1992).
- 8) S. Yonemori, Y. Jitsugiri, M. Noshiro: *J. Fluor. Chem.*, **70**, 27 (1994).
- 9) 米森重明, 玉置明宏, 実桐幸男: 日本化学会誌, **1994**, 949.
- 10) 米森重明, 実桐幸男, 小川孝生: 日本化学会誌, **1995**, 30.
- 11) S. Yonemori, H. Sasakura: *J. Fluor. Chem.*, **75**, 151 (1995).



Digest of Doctoral Dissertation

Material Analyses of Fluorochemical Engineering Materials by Spectroscopic and Other Analytical Methods

Shigeaki YONEMORI

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150 Hazawa-cho, Kanagawa-ku,
Yokohama-shi, Kanagawa 221

(Awarded by Nagoya University dated December 7, 1995)

Analytical methods for fluorochemical engineering materials have been investigated using spectroscopic and other techniques. Since almost all fluorochemicals are chemically stable, nondestructive analytical methods such as nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), Raman spectroscopy, and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) were mainly used. In some cases, the decomposition of the C-F bonds of fluoroorganic compounds to fluoride ion and derivatization to a volatile fluoride were examined to determine fluorine content. Analytical methods have been also studied to determine the structures and quantities for the main and side components of some typical organic and inorganic fluoromaterials such as tetrafluoroethylene copolymers and fluorine doped quartz glasses. Moreover, simple structural determination methods for fluoroorganic compounds such as freons (CFCs) were established using ^{13}C - ^{19}F INEPT and ^{19}F - ^{19}F COSY NMR where complex couplings are eliminated.

(Received 16 February, 1996)

Keywords fluorochemical engineering materials; Raman spectroscopy; X-ray fluorescence spectroscopy; ^{13}C - ^{19}F INEPT NMR; ^{19}F - ^{19}F COSY NMR.