

炭化フッ素のマクロ物性を一分子の構造から理解する



炭化フッ素を理解し難題を克服する

有機化合物は、炭化水素が骨格であることが暗黙の前提であり、化学反応、物理化学、振動分光学など、ほとんどが炭化水素の世界で閉じている。一方、テフロンとして名高いPTFEに象徴される炭化フッ素化合物は、炭化水素の水素をフッ素に置き換えたもので、炭化水素では得られないユニークな物性を多数示し、実用的に極めて有用である一方、その物性発現原理は永らく不明だった。この問題に初めて本格的に切り込み、解明に向かっている研究について紹介する。

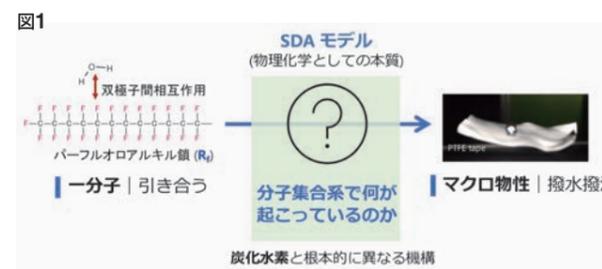


環境物質化学研究系 分子環境解析化学 教授 長谷川 健

化研で学生だった頃、当時の先生方との会話から、解析と材料の両分野で新しい研究がしたいと思っていました。学位を取得してしばらくして多変量解析と出会い、図らずもMAIRS法を提案して新しい薄膜解析法の原理構築に成功しました。その後、材料科学として興味ある系を探していたところ、ナフィオン

の研究をきっかけに炭化フッ素の物性の未踏領域に気づき、さらに炭化水素と根源的に異なる科学があることに気づいてすっきりとめりこみました。幸運なことに、これらふたつの研究は強く相関しあって互いに発展し、解析と材料という異なる科学の両方を手掛けてよかったとつくづく思っています。

炭 化水素の水素原子をフッ素原子に置き換えた炭化フッ素は(図1)、1938年にPTFE(いわゆるテフロン)として米国で偶発的に見つけて以来、たくさんの派生物が作られてきました。これらは、炭化水素には見られない耐熱性、耐薬品性、撥水撥油性、低屈折率などの社会的・工業的に利用価値の高い物性が多数揃った特異な物質群です。と同時に、これらの物性とフッ素との因果関係がブラックボックスのまま、合成法に研究が大きく偏ってきたことでも際立つ、極めて特異な物質群です。決して意図的にブラックボックスにしたのではなく、炭化水素を主体とした一般的な化学の概念からは洞察が困難だったからで、永らく不思議で謎に満ちた化合物群でした。



もっとも有名で利用頻度の高い性質は撥水撥油性です。これは、水と油に代表される大多数の物質が、炭化フッ素にはくっつかないことを意味します。フッ素は最大の電気陰性度をもつ元素なのでC-F結合には大きな電荷の偏りが生じますから、同じく双極子を持つ水分子を引き付けると考えるのが自然です。しかし、実際には水をはじく性質が有名なので、一見矛盾して見えます(図1)。しかし、これは一分子の絵を見ながらマクロ物性を説明しようとするところに問題があります。つまり、肝心の分子集合系の議論をすっ飛ばしていることをまず指摘しました。この部分の分子論的な理解に成功したのが階層双極子アレー(SDA)モデルです(図2)。

炭化フッ素鎖の骨格には固有のねじれ構造があり、SDAモデルにはこのねじれが大きな役割を果たします。昔から知られていたファン・デア・ワールスカ^{※1}のような分子間相互作用

や、分子骨格のねじれといった多数の「基本的な思考のピース」を組み立てる方法を見つけた結果、多くの事象を矛盾なく説明できるモデルが出来上がったわけです。これにより、長年の謎だった撥水撥油が起こる理由をはじめとして、誘電率や屈折率が低下する理由、融点が異常に高くなる理由などを統一的に説明することに成功しました。

その結果、PTFEが抱えるもう一つの大きな問題である「再生利用の難しさ」、いわゆるリサイクル技術にも突破口が見え始めました。PTFEは過熱してもほとんど液化できず、これが加工や再生利用を阻みます。しかし、分子集合を「ほぐす」という視点に立てば、過熱による液化だけに頼ってほぐすことに固執せず、双極子性の添加剤によって分子集合をほぐすという、SDAモデルに立ったまったく別の戦略が得られます。実際には、双極子性添加剤としてNaClを選びました。いわゆる「塩」です。固体の塩を加えて機械的にたたきただけで、ほぐれた分子がたちまち固体のまま「溶媒和」されて安定化し、PTFEの分子ほぐしに成功し、誰も見たこともなかったPTFEの微粉末が得られました。この過程は、赤外分光法で階層構造ごとに詳しく解析でき、分子ほぐしの過程も全容解明できました(図3)。

こうした成功体験を通じて、今後進めようとしているのは、炭化フッ素を従来の炭化水素の考え方と融合させ、統一理論を作ることです。既存の有機化合物の物性理解の枠組みではどうしても理解できなかった炭化フッ素を、当たり前のように「普通の有機化合物」として理解し、物性の位置づけを明快にしようと新たな手を打ち始めています。いずれは、生体分子との相互作用なども新しい図式によって理解できるようにして、現在、世界的に環境影響などが懸念されている炭化フッ素の正しい位置づけを、誰もが簡単に理解可能な明快な仕組みに変えようとしています。

※1 ファン・デア・ワールスカ(vdW)力
分子間には引力が働いて分子は自己集合します。この引力には強い順に静電引力・水素結合・vdW力の3つがあり、vdW力はさらに分散効果・誘起効果・配向効果の3つから成り立ちます。炭化水素の範囲では分散効果が目立ちますが、双極子の強い炭化フッ素では配向効果が分子間力の支配因子に変わり、マクロ物性の理解の根本が変わります。

